

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA POR METAIS NA REGIÃO
METROPOLITANA DE SÃO PAULO UTILIZANDO A BROMÉLIA *TILLANDSIA*
USNEOIDES L. COMO BIOMONITOR**

CLAUDIO AILTON NOGUEIRA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

**Orientadora:
Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo**

SÃO PAULO

2006

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA POR METAIS NA REGIÃO
METROPOLITANA DE SÃO PAULO UTILIZANDO A BROMÉLIA *TILLANDSIA*
USNEOIDES L. COMO BIOMONITOR**

CLAUDIO AILTON NOGUEIRA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

**Orientadora:
Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo**

SÃO PAULO

2006

Aos meus pais L lio e Maria, que sempre foram o meu porto seguro.
Para Aninha, Fábio, Marcelo e C nthia.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo, minha orientadora, peça fundamental para a realização deste trabalho. Pela perseverança, pelo incentivo, apoio, amizade e, sobretudo, por dividir um pouco de sua sabedoria comigo. Minha gratidão!

À Dra. Mitiko Saiki, do Laboratório de Análise por Ativação do IPEN, por toda a ajuda, pelas ótimas sugestões e pela amizade.

À Dra. Marisa Domingos, do Instituto de Botânica da USP, pela ajuda, sugestões e pelo apoio em todos os momentos. Muito obrigado!

Ao Msc. Felix Mas Milian pelo grande apoio na produção das figuras.

Ao Dr. Bernd Market do Internationales Hochschul Institut, IHI Zittau, pela realização das análises pela técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

À Dra Marina Beatriz Agostini Vasconcellos, do LAN-IPEN, pelo apoio, pela amizade e por ter apoiado e autorizado a execução deste trabalho.

Aos amigos Andreza, Ana Lúcia, Déborah Inês, Luciana, Maria José, Osman, Regina, Rose, Rubens, Toni e Vera. A amizade de vocês não tem preço! Muito obrigado por tudo! Sempre no meu coração e na minha memória.

Aos pesquisadores, corpo técnico e colegas do LAN-IPEN.

A grande amiga Mariane Tesch D'Avila pelo apoio e presença constantes.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, pelo apoio material.

À CETESB pela permissão de uso das estações de monitoramento para a exposição das amostras.

À FAPESP e CNPq e a Agencia Internacional de Energia Atômica – AIEA, pelo suporte financeiro.

**AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA POR METAIS NA REGIÃO
METROPOLITANA DE SÃO PAULO, BRASIL, UTILIZANDO A BROMÉLIA
TILLANDSIA USNEOIDES L. COMO BIOMONITOR**

Cláudio Ailton Nogueira

RESUMO

Tillandsia usneoides L. é uma bromélia que vive em árvores ou em outros substratos inertes, absorvendo água e nutrientes diretamente do ambiente, sem apresentar raízes. Devido às suas características morfológicas e fisiológicas, esta espécie acumula os poluentes presentes na atmosfera. No presente trabalho, *Tillandsia usneoides* foi usada como biomonitor de poluição atmosférica por metais em São Paulo, Brasil, que é a maior cidade da América do Sul, com uma população de cerca de 18 milhões de habitantes e uma forte atividade industrial. A área urbana é poluída por emissões industriais mas, de acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), a agência governamental de controle de qualidade do ar, emissões regulares de cerca de 7,8 milhões de veículos motores são a principal fonte de poluição do ar. As amostras de *Tillandsia* foram coletadas em um local considerado não poluído e foram expostas por períodos de dois meses em 10 locais da cidade com diferentes níveis de poluição, e em um local de controle. Após a exposição, os metais foram analisados na planta por análise por ativação com nêutrons e por ICP-MS (Pb, Cd, Co, Cu, Ni, Sb e V). Os resultados obtidos mostraram uma concentração notável de Co e Ni nas plantas expostas em uma área industrial, onde existe uma indústria de processamento de metal, que produz cerca de 600 ton/ano de Co e 16.000 ton/ano de Ni. Cobre e cromo se apresentaram igualmente distribuídos em regiões industriais e em locais próximos a avenidas com tráfego intenso, sugerindo que estes elementos podem ser associados tanto a fontes veiculares como industriais. O acúmulo de Cd verificado nas plantas expostas em áreas industriais indica as atividades intrópicas como a

principal fonte desse elemento. Não foram identificadas fontes evidentes para o Pb, uma vez que este elemento se apresentou igualmente espalhado por todos os locais de monitoramento. Elementos ligados ao tráfego, como Zn, Ba and Sb apresentaram altas concentrações em plantas expostas em locais situados próximos a avenidas com tráfego pesado (carros, ônibus e caminhões) e podem ser associados a fontes veiculares. Para Zn, os maiores teores foram relacionados a zonas industriais, e este elemento pode ser também associado à presença de fontes de emissão antrópicas. Os elementos terras raras, Fe e Rb, provavelmente têm as partículas de solo como principal fonte.

**ASSESSMENT OF ATMOSPHERIC METALLIC POLLUTION IN THE
METROPOLITAN REGION OF SÃO PAULO, BRAZIL, EMPLOYING
TILLANDSIA USNEOIDES L. AS BIOMONITOR**

Cláudio Ailton Nogueira

ABSTRACT

Tillandsia usneoides L. is an epiphytic bromeliad that lives on trees or other kinds of inert substrates, absorbing water and nutrients directly from the environment without roots. Due to its morphological and physiological characteristics, this species accumulates the pollutants present in the atmosphere. In the present work, *Tillandsia usneoides* was used as a biomonitor of metal atmospheric pollution in São Paulo, Brazil, which is the biggest city in South America with a population of 18 million inhabitants and a strong industrial activity. The urban area is polluted by industrial emissions but, according to the Environmental Protection Agency of the State of São Paulo (CETESB), the governmental agency of air quality control, regularly occurring emissions from about 7.8 million motor vehicles provide the principal source of air pollution. The *Tillandsia* samples were collected from an unpolluted area and were exposed bimonthly in 10 sites of the city with different pollution levels and in a control site. After exposure, trace metals were analyzed in the plant by instrumental neutron activation analysis and ICP-MS (Pb, Cd, Co, Cu, Ni, Sb e V). The results of the investigation showed a notable concentration of Co and Ni in the plants exposed in an industrial area where there is a metal processing plant, which produces about 600 tons/year of Co and 16,000 tons/year of Ni. Copper and chromium were equally distributed in industrial regions and in sites near heavy traffic avenues, suggesting that these elements can be associated to both vehicular and industrial sources. A high accumulation of Cd in the plant exposed in industrial areas indicates industrial activities as the main source of this element. For Pb, no evident sources could be identified so far as it was spread evenly along the monitoring sites. Traffic-related elements such as Zn, Ba and Sb presented high concentrations in plants exposed in sites near to heavy

traffic avenues (cars, buses and trucks) and may be associated to vehicular sources. For Zn, the highest contents were related to industrial zones and this element can be associated to the presence of anthropogenic emission sources. The rare earth elements, Fe and Rb, probably have soil particles as main source.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	10
1.1. Biomonitorres – Conceito.....	10
1.1.1. Bioindicadores.....	12
1.1.2. Biosensores ou biomarcadores.....	12
1.1.3. Bioacumuladores (indicadores acumulativos).....	12
1.2. Os bioacumuladores.....	15
1.3. Tipos de Biomonitorres de Poluição Atmosférica.....	18
1.3.1. Musgos.....	19
1.3.2. Líquens como bioacumuladores.....	21
1.3.3. Biomonitoramento com plantas superiores.....	23
1.3.3.1. Subfamília <i>Tillandsioideae</i>	25
1.3.3.1.1. <i>Tillandsia usneoides</i> L.....	29
1.4. Objetivo do Trabalho.....	31
1.5. Contribuição original do trabalho.....	32
 2. LOCAL DE ESTUDO: A REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO....	33
2.1. Aspectos gerais.....	33
2.2. Clima e Poluição do Ar na RMSP.....	34
2.3 Redes de Amostragem da CETESB.....	36
2.3.1 Rede Automática.....	36
2.4 Qualidade do Ar na RMSP.....	37
2.4.1 Material Particulado.....	38
2.4.1.1 Partículas Totais em Suspensão (PTS).....	38
2.4.1.2 Fumaça (FMC).....	38
2.4.1.3 Partículas Inaláveis (MP).....	38
2.4.1.4 (MP ₁₀).....	39
2.4.1.5 Partículas Inaláveis Finas (MP _{2,5}).....	39
2.4.2 Gases.....	40
2.4.2.1 Dióxido de Enxofre (SO ₂).....	40
2.4.2.2 Monóxido de Carbono (CO).....	41
2.4.2.3 Ozônio (O ₃).....	42

2.4.2.4 Dióxido de Nitrogênio (NO ₂).....	42
2.4.3 Fontes de Emissão.....	43
2.5 Poluição Atmosférica e a Saúde Humana.....	44
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	50
3.1 Locais de Monitoramento.....	50
3.2 Obtenção da Tillandsia usneoides.....	52
3.3 Exposição da Tillandsia usneoides.....	54
3.4 Procedimento Analítico.....	56
3.4.1 Análise por Ativação com Nêutrons.....	56
3.4.1.1 Preparação das amostras e padrões.....	56
3.4.1.2 Irradiação das amostras e determinação das concentrações.....	58
3.4.1.3 Teste de homogeneidade das amostras.....	60
3.4.1.4 Controle de Qualidade e Limites de Detecção.....	60
3.4.1.5 Z-Score.....	62
3.4.2 Espectroscopia de Massa com Fonte de Plasma Induzido.....	62
3.4.2.1 Preparação das amostras.....	63
3.4.2.2 Controle de Qualidade.....	63
3.4.2.3 Z-Score.....	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	66
4.1 Valores de concentração e de porcentagem de enriquecimento.....	66
4.2 Mapas de Distribuição.....	85
4.3 Análise de Clusters.....	97
5. CONCLUSÕES.....	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102
ANEXO 1 – Trabalhos Publicados.....	111

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Biomonitores – Conceito

Bioindicadores podem ser definidos como organismos ou conjunto de organismos que reagem a perturbações ambientais através de alterações nas suas funções vitais ou composição química, podendo ser, assim, usados para avaliação da extensão das mudanças em seu ambiente (Arndt & Schweizer, 1991).

Desde a Revolução Industrial, no final do século XIX, tem-se observado os efeitos dramáticos que a poluição atmosférica pode causar nas plantas. A idéia de biomonitoramento remonta ao século XIX, quando Nylander (1866) usou a abundância de líquens como uma medida dos efeitos da poluição atmosférica. Os indicadores biológicos foram usados pela primeira vez, com o propósito de controle da qualidade do ar, em 1958, na bacia de Los Angeles, nos Estados Unidos; entretanto, os baixos custos dessa metodologia em comparação aos métodos químicos foi o fator decisivo para seu uso em estudos similares. Heggestad & Darley (1969) *apud* De Temmerman et al. (2004) reportaram estudos com tabaco (Bel-W3) na detecção de efeitos oxidantes ambientais na Califórnia e Van Raay (1969) *apud* De Temmerman et al. (2004) usou plantas indicadoras para estudar os efeitos de HF e SO₂ na Holanda. Entretanto, foram Schonbeck et al. (1970) *apud* De Temmerman et al. (2004), que mostraram, pela primeira vez, que os indicadores biológicos fornecem informações que não podem ser obtidas por meio de métodos químicos de sistemas de monitoramento ambiental (De Temmerman et al., 2004).

A significância do biomonitoramento da poluição ambiental por plantas se baseia em diversos aspectos (De Temmerman et al., 2004):

- as plantas mostram uma resposta integrada à poluição dando, portanto, informação do potencial de misturas de poluentes complexas, reagindo apenas à

parte efetiva de uma dada situação de poluição. Isso permite estimativas realistas de um dado risco potencial;

- as plantas reagem a um ambiente poluído de maneira facilmente verificável, enquanto a modelagem de efeito-dose fornece informações com um grau muito menor de confiabilidade, devido a, por exemplo, uma distribuição aleatória dos poluentes no tempo e no espaço;

- diferentes níveis de organização biológica da planta podem ser usados para biomonitoramento, variando de um indivíduo ou parte dele (folha ou mesmo a célula da planta) a uma comunidade de plantas e o ecossistema. A resposta obtida em nível de comunidade é resultado de uma integração de diversos fatores, em um período relativamente longo de tempo, com espécies competitivas de plantas, e não poderia ser alcançada com base em medidas físicas e químicas;

- alguns poluentes atmosféricos têm concentrações ambientais muito baixas e são difíceis de serem medidos com exatidão por métodos físicos e químicos. As plantas podem acumular esses poluentes em um nível em que sejam mais fáceis de analisar;

- os efeitos dos poluentes podem ser expressos em plantas sensíveis como danos visíveis (danos nas folhas ou mudanças nos hábitos) e, em espécies menos sensíveis (ou mesmo espécies tolerantes à poluição), no acúmulo de poluentes; ambos os casos são uma importante ferramenta para reconhecer os efeitos da poluição atmosférica (tornando o invisível visível) e/ou mostrando a transferência de traços de poluentes dentro da cadeia biológica.

Muitos desses atributos fazem o biomonitoramento particularmente adequado para países em desenvolvimento. Nesses países existe, geralmente, uma rede de monitoramento muito limitada. O biomonitoramento oferece a oportunidade de determinar o padrão de distribuição de poluentes em larga escala, assim como variações temporais. O monitoramento físico-químico contínuo requer o uso de equipamentos caros e pessoal treinado, além de assistência técnica rápida e pronta reposição de peças. Em muitos países em desenvolvimento isso é muito difícil e, em alguns casos, quase impossível.

Em termos de conceito de biomonitoramento, Garrec & Van Haluwyn (2002) e Falla et al. (2000) *apud* De Temmerman et al. (2004) definiram a terminologia:

1.1.1 Bioindicadores

São plantas que mostram sintomas visíveis tais como necroses, cloroses, distúrbios fisiológicos tais como queda de flores e frutos, redução do número e diâmetro de flores e de crescimento.

1.1.2 Biosensores ou biomarcadores

Reagem à presença de poluentes atmosféricos, porém não com efeitos visíveis. Tais efeitos podem ser mudanças em nível celular, molecular, bioquímico e fisiológico. A detecção de efeitos precisa ser efetuada utilizando técnicas microscópicas e fisiológicas, assim como análises bioquímicas.

1.1.3 Bioacumuladores (indicadores acumulativos)

São plantas em geral menos sensíveis à poluição atmosférica, mas que acumulam gases e partículas em seus tecidos. Os poluentes gasosos entram, em geral, em suas folhas; os particulados são geralmente acumulados na superfície da folha e as substâncias orgânicas lipofílicas se acumulam primariamente nas camadas cerosas das plantas. Além disso, ocorrem processos de troca iônica entre os tecidos e a superfície das folhas.

O conceito de **indicador ecológico** (biointegrador) é principalmente voltado a uma população ou comunidade de plantas e trata de mudanças na composição das espécies, aparecimento e desaparecimento de espécies e mudanças na densidade. Garrec & Van Haluwyn (2002) *apud* De Temmerman et al. (2004) usaram o nome biointegrador, mas este termo não é satisfatório, pois não apenas a integração de efeitos de clima e poluição em um longo período são importantes, como também a competição entre as espécies.

Arndt et al. (1987) e Arndt (2000) *apud* De Temmerman et al. (2004) dividiram os bioindicadores em reativos (sensíveis) e indicadores acumulativos. Estes são diferenciados em: organismos teste (testes toxicológicos de laboratório, etc.), organismos monitores ativos e passivos (plantas padronizadas,

plantas *in situ* em seu habitat natural), e indicadores ecológicos, dando informações do estado dos ecossistemas.

Os bioindicadores têm que preencher alguns requisitos, dependendo do objetivo desejado. Geralmente eles devem ser:

- facilmente manuseáveis;
- baratos, usando plantas geneticamente uniformes;
- as condições de reação e acumulação devem ser conhecidas;
- os efeitos devem ser quantificáveis;
- a avaliação do sinal produzido deve ser fácil;
- o sinal deve ser estatisticamente avaliável.

Estes pré-requisitos não necessitam ser, entretanto, preenchidos ao mesmo tempo para cada caso.

Os bioindicadores vegetais surgiram como uma alternativa aos instrumentos convencionais no controle de poluição ambiental, por apresentar uma série de vantagens, como:

- permitir a medição de vários contaminantes presentes em grandes áreas;
- monitoração de vários lugares simultaneamente;
- em comparação à criação e manutenção de animais, o cultivo e manutenção de plantas apresentam baixo custo e são de fácil execução;
- certas plantas possuem ciclos de vida curtos e outras exibem indicadores de efeitos que podem ser avaliados em curto período pós-exposição (de horas a poucos dias);
- a exposição de plantas pode ocorrer em uma gama de condições ambientais, sendo possível realizar experimentos *in situ*, quando plantas são expostas diretamente aos ambientes em estudo, de forma padronizada, permitindo a avaliação de contaminação de solos, águas, atmosfera e de substâncias específicas;
- se o biomonitoramento *in situ* com plantas for realizado de maneira altamente padronizada, os resultados obtidos podem servir para delimitar, prever e até minimizar riscos à saúde da população humana.

Há vários objetivos possíveis de serem alcançados quando se utiliza a biomonitoração de poluentes atmosféricos (De Temmerman et al., 2004):

- estudar a distribuição espacial dos poluentes atmosféricos, visando mapear os efeitos da poluição em escala regional; isto pode ser realizado para estudar efeitos da poluição com bioindicadores e para estudar o depósito de particulados ou gases poluentes com bioacumuladores;

- a distribuição temporal de poluentes atmosféricos também pode ser feita para verificar os efeitos de deposição de particulados assim como de poluentes gasosos;

- a monitoração de fontes de poluição é mais fácil que o monitoramento em larga escala, e é aplicável a uma faixa maior de poluentes quando eles alcançam níveis fitotóxicos. Nesse caso, as diferenças climáticas entre os diferentes locais de medida são praticamente desprezíveis em escala regional. Além do mais, é mais fácil utilizar o mesmo substrato nos diferentes pontos de monitoramento e encontrar uma referência para monitoramentos comparativos;

- uma comunidade de plantas é uma ferramenta interessante para se estudar o efeito da poluição atmosférica em ecossistemas e para detectar efeitos na biodiversidade;

- as plantas bioindicadoras são muito úteis para alertar a população sobre os problemas da poluição atmosférica, uma vez que elas podem tornar visíveis os efeitos da poluição, especialmente em cidades e em países em desenvolvimento, onde a industrialização e a urbanização estão aumentando;

- as plantas podem servir como indicadores de saúde. Comparações entre estudos de biomonitoramento de elementos traço e a ocorrência de distúrbios epidemiológicos na saúde humana podem ser muito úteis. Plantas bioacumuladoras são particularmente úteis para estudar a transferência de elementos químicos da atmosfera para cadeia alimentar;

- o biomonitoramento oferece suporte e embasamento científico para a elaboração de valores limites e diretivas baseados em causa-efeito;

O uso de plantas em seu *habitat* natural (*in situ*) é chamado de **biomonitoramento passivo**. Dependendo da seleção das espécies (sensíveis/não sensíveis), as reações decorrentes são principalmente danos das folhas ou acúmulo de substâncias depositadas. Este método é freqüentemente utilizado para identificação de fontes ou redes de monitoramento. O monitoramento passivo pode ser realizado também em vegetação natural, arbustos, sementes, etc. Desse modo, as plantas estão em seu ecossistema ou

agro-sistema natural e são influenciadas pela poluição atmosférica direta ou indiretamente (via solo) durante um tempo relativamente longo.

Algumas espécies de plantas são usadas para **biomonitoramento ativo**. Dependendo do objetivo, podem ser utilizadas tanto plantas sensíveis, para avaliação de danos, como espécies resistentes, para acúmulo de substâncias. Este método é muito adequado para redes de monitoramento, uma vez que se exclui a influência de variáveis como estrutura do solo.

1.2 Os bioacumuladores

Podemos definir as principais características de um bioacumulador como (Conti & Cecchetti, 2001):

- acumular os poluentes sem, entretanto, ocorrer a morte da planta;
- ter uma larga distribuição geográfica;
- ser abundante, sedentário ou de baixa mobilidade, assim como ser representativo da área de coleta;
- ser disponível durante todo o ano e abundante para permitir a coleta de tecidos suficientes para análise;
- ser de fácil coleta e resistente às condições de laboratório, bem como ser utilizável em estudos de laboratório de absorção de contaminantes;
- ter um alto fator de concentração para o contaminante em estudo para permitir a análise direta, sem pré-concentração;
- ter uma correlação simples entre a quantidade de contaminante contida no organismo e a concentração média de contaminante no ambiente;
- ter o mesmo nível de correlação do contaminante em todo local de estudo e sob as mesmas condições;

É mais fácil monitorar elementos que estão presentes em baixas concentrações nas plantas do que elementos que são essenciais para o crescimento da planta, ou elementos não essenciais mas de fácil absorção. Especialmente para esses elementos, os musgos, líquens e plantas epífitas que absorvem água e nutrientes do ambiente, oferecem um potencial importante para biomonitoramento de gás e depósitos de particulados, mesmo para elementos essenciais, como S, N, Cu e Zn e elementos tóxicos como Cd e As. Isto não exclui, entretanto, a influência geogênica, mas o impacto permanece pequeno.

Para utilizar essas plantas, é necessário estabelecer correlações entre os elementos acumulados e o fluxo de deposição. Essa correlação permite calcular os depósitos de elementos maiores.

É ainda uma questão controversa se medidas com plantas bioacumuladoras podem ser relacionadas diretamente com a saúde humana. Em Neisse, onde os três países Alemanha, Polônia e a República Tcheca se encontram, Wappelhorst et al. (2000) relacionaram os teores de 37 elementos químicos nos musgos *P. schreberi* e *Polytrichum formosum* com a saúde humana. Eles encontraram uma correlação entre os teores nos talos e doenças vasculares e entre os níveis de Ce, Fe, Ga e Ge nos musgos e a incidência de doenças do sistema respiratório. Entretanto, a possibilidade de correlações com poluentes orgânicos tóxicos não está ainda clara.

Em alguns estudos, foi investigada a ligação entre epidemiologia de câncer do sistema respiratório e a caracterização do material particulado contendo o metal. A combinação de material particulado e alguns poluentes gasosos no ar estão fortemente ligados a doenças respiratórias. A importância dos líquens como meio de auxiliar na interpretação de padrões epidemiológicos foi demonstrada num estudo em Armadale, na Escócia, onde a mortalidade por câncer de pulmão foi a mais alta de 1963 a 1973 (Gailey & Lloyd 1993 *apud* De Temmerman et al., 2004). Cislaggi & Nimis (1997) observaram que a biodiversidade de líquens e a incidência de câncer de pulmão em jovens residentes em certas partes de Itália tiveram uma correlação positiva alta. Não se sabe, entretanto, se os mesmos poluentes estão envolvidos nos efeitos nos líquens e nos pulmões humanos.

De uma perspectiva ecológica, pode-se considerar como contaminante ou produtores de estresse ambiental, todos os compostos químicos que são fundamentalmente liberados ao ambiente como resultado de atividades humanas e que podem causar danos a organismos vivos (Moriarty, 1999).

Por uma série de razões, é de fundamental importância definir os níveis de referência para os poluentes em um ecossistema, quando se realizam estudos de monitoração (Conti & Cecchetti, 2001). Isto para:

- avaliar o estado de conservação ou degradação;
- prever a incidência de possíveis atividades humanas futuras para estabelecer as intervenções necessárias;
- controlar a evolução no tempo, usando programas de monitoramento, se necessário.

Para avaliar corretamente o grau de contaminação em um ecossistema, ou para realizar operações de biomonitoramento, é necessário estabelecer primeiramente, os níveis de *background* do contaminante, tanto no ambiente (ar, água, solo) como nos organismos. O nível de *background* pode ser interpretado de duas maneiras: como um nível pré-industrial (prévio à atividade humana); como um nível natural (as condições médias de uma área ou região onde pode haver atividade humana, mas que está em bom estado de conservação); um nível padrão (baseado em referências geográficas globais); ou mesmo um nível zero (a concentração de um elemento no ambiente ou em um organismo antes do desenvolvimento de uma atividade particular, que é independente do grau de conservação);

Uma vez que o nível de *background* seja estabelecido, de acordo com Carballeira et al. (2000) *apud* Conti & Cecchetti (2001), o fator de contaminação pode ser utilizado para avaliar o estado de conservação de um ecossistema, ou para monitorar seu estado. Este é a relação entre o nível de contaminação encontrado na biota ou ambiente e um valor referência que representa um determinado estágio (pré-industrial, natural, zero):

$$CF_b = C_b/BL_b \quad \text{ou}$$

$$CF_a = C_a/BL_a$$

Onde,

CF = o fator de contaminação para a biota (_b) ou o ambiente (ar, água, solo) (_a);

C = a concentração do contaminante na biota (_b) ou no ambiente (_a), respectivamente;

BL = o nível de *background* do poluente na biota (_b) ou no ambiente (_a), respectivamente.

Se o nível de *background* é uma referência da fase zero, ele permitirá a observação da evolução de um poluente (em termos de espaço e tempo), durante o processo de contaminação. Este conceito também pode ser usado para observar a taxa de descontaminação em um ecossistema (impacto positivo).

Para se avaliar o CF obtido, é necessário levar em conta as incertezas decorrentes da: amostragem; variações de espaço e tempo para as amostras; idade e condições dos organismos, etc.

Um ponto que deve ser sempre examinado com cuidado é a diferença entre resultados obtidos por métodos analíticos diferentes para alguns elementos. Não está ainda claro se o fator de contaminação resolve esse problema. Para mapeamentos em larga escala, é preferível ter todas as análises feitas no mesmo laboratório, mas isso é difícil em um grande projeto.

Em geral, um coeficiente de variação que é acima de um dado número (geralmente 1,5, 2 ou 3 vezes o BL), é tomado como o nível mínimo abaixo do qual não é mais possível se referir à determinada contaminação. A qualificação de uma situação de contaminação pode seguir uma escala linear ou, em condições de alto nível de poluição, em escala exponencial.

1.3 Tipos de Biomonitorios de Poluição Atmosférica

Várias espécies vegetais podem ser utilizadas como bioindicadoras da presença de poluentes na atmosfera. Estes poluentes vêm causando grandes distúrbios ambientais há muito tempo, especialmente nos países das regiões temperadas. Nesses países, o emprego sistemático de plantas para tal finalidade remonta ao início da década de 20, quando as alterações na composição em espécies e o grau de agressões observadas nas plantas que integravam o ecossistema, forneciam índices do impacto da poluição em áreas sob a influência de fumaça proveniente da queima de carvão (Ruston, 1921). Desde então, essa abordagem tem sido sistematicamente utilizada nesses países, empregando-se espécies nativas locais ou de interesse agrícola.

Os teores elementares nos tecidos de bioindicadores de poluição do ar epífitos refletem as concentrações dos contaminantes atmosféricos no ambiente monitorado, uma vez que tais organismos não apresentam contacto com o solo e

retiram os nutrientes da atmosfera. As plantas superiores, em especial as espermatófitas, os fungos, musgos e líquens são os grupos epífitos mais utilizados como acumuladores de metais (Nimis *et al.*, 2000; Cuny *et al.*, 2001; Fernandez *et al.*, 2000a). Nas regiões tropicais e subtropicais, o biomonitoramento dos efeitos de poluentes aéreos com emprego de plantas é pouco difundido, existindo apenas iniciativas isoladas em alguns países (Arndt e Schweizer, 1991; Brighina *et al.*, 1997; Wannaz *et al.*, 2005).

1.3.1 Musgos

Os musgos estão espalhados por toda a Europa do Norte, da Escandinávia aos países mediterrâneos (De Temmerman, 2004). Em particular, os musgos são úteis como bioacumuladores uma vez que eles recebem água e nutrientes exclusivamente do ar, não possuindo nem cutículas nem uma camada superficial cerosa. Os musgos acumulam tanto deposições secas como úmidas dos poluentes atmosféricos.

Apesar da alta sensibilidade de algumas espécies de musgos a poluentes atmosféricos, como SO₂ e O₃, eles não são utilizados com frequência como bioindicadores ou biosensores. Não é fácil relacionar uma descoloração ou redução do crescimento com um ou outro poluente atmosférico. A escolha da espécie de musgo é muito importante, uma vez que sua tolerância a poluentes atmosféricos está relacionada com os diferentes métodos de absorção de água.

Na República Tcheca, estudou-se a poluição atmosférica de 13 elementos com *Pleurozium schreberi*, *Hylocomium cupressiforme* e *Pseudoscleropodium purum* (Sucharova & Suchara, 1998 *apud* De Temmerman, 2004). Sua extensa coleta e análise foi parte do Programa Europeu de Biomonitoramento, que começou na Escandinávia em 1985, e que tem sido repetido a cada 5 anos. As mesmas espécies foram coletadas em um programa de monitoramento em larga escala realizado na Alemanha (Berlekamp *et al.*, 1998 *apud* De Temmerman, 2004) e além dessas espécies, também *Thuidium tamariscinum* e *Hypnum splendens* foram usados na França (Galsomiés *et al.*, 1999 *apud* De Temmerman, 2004). Diferentes espécies geralmente apresentam diferentes padrões de acumulação e, portanto, é melhor focar o estudo em uma espécie específica do que em dados de conjuntos de espécies (Koksta-Rick *et al.*, 2001

apud De Temmerman, 2004). Para diferentes espécies, devem-se usar fatores de correção quando se extrapolam os dados de uma espécie para outra.

É muito comum, na prática, o cálculo de fatores de enriquecimento para poluentes, porém é então necessário conhecer o teor considerado "natural". Os musgos têm a importante vantagem de ter concentrações "naturais" relativamente baixas; entretanto, é difícil conhecer os valores exatos de *background* para os elementos estudados. Carballeira et al. (2002) *apud* De Temmerman (2004) usaram três métodos estatísticos diferentes para determinar o *background* e obtiveram estimativas muito diferentes. Como os musgos utilizados absorvem água e nutrientes minerais da deposição atmosférica, o *background* deve ser o valor em equilíbrio com os depósitos atmosféricos em certa área, mesmo em um local remoto. Os níveis de *background* disponíveis na literatura para *Hypnum cupressiforme* e *Scleropodium purum* diferem muito para a maioria dos elementos (Bargalli et al., 1995, Carballeira et al. 2001 *apud* De Temmerman, 2004) e, conseqüentemente, é muito difícil definir um *background* geral para a Europa. Além da deposição atmosférica, os musgos podem ser contaminados com partículas do solo, contendo muitos elementos minerais (Berlekamp et al., 1998 *apud* De Temmerman, 2004), por fontes antrópicas pontuais locais, processos cíclicos naturais (do ambiente marinho) e por absorção das raízes de plantas vasculares e subsequente transferência para os musgos. Mesmo quando os elementos provenientes do solo e da água não são absorvidos, a geologia e composição do solo são importantes.

Na maioria dos estudos, utilizou-se musgos como bioacumuladores passivos, mas, na Espanha, foram usados transplantes de *S. purum* em sacos plásticos (Fernandez et al., 2000b). Esta técnica foi utilizada por algumas décadas para o monitoramento da deposição atmosférica com musgo como bioacumulador ativo. Devido à alta capacidade de troca iônica, os musgos absorvem e retêm eficientemente deposição seca e úmida de elementos traço. Sacos de náilon contendo musgos *Sphagnum* ou *Hypnum* foram expostos por um período bem definido e analisados subsequente para o conteúdo de metais. Os musgos refletiram a taxa de deposição na área de exposição (Temple et al., 1981 *apud* De Temmerman, 2004), mas não ficou claro se os resultados para os musgos secos nos sacos foram totalmente comparáveis aos musgos nativos frescos. Não foi o caso, pelo menos, para Hg (Fernandez et al., 2000b).

O biomonitoramento ativo pode ser realizado também com transplantes de musgos em um dispositivo com um reservatório de água, para manter os musgos biologicamente ativos por dois meses (Denayer, 2000; Amblard-Gross et al., 2002; Van Haluwyn & Garrec 2002 *apud* De Temmerman, 2004). A utilização de musgos transplantados tem como principal vantagem a fácil determinação do *background*, uma vez que eles podem ser analisados antes da exposição. Além disso, também antes da exposição, pode-se crescer os musgos em um ambiente limpo.

1.3.2 Líquens como bioacumuladores

Os líquens são associações de fungos e algas verdes, ou cianobactérias, de crescimento lento. Essa associação simbiótica forma um talo comum que não possui raízes ou cutículas cerosas e que depende principalmente da entrada de nutrientes minerais atmosféricos e água (Garty, 2001 *apud* De Temmerman et al., 2004). Nessa associação, a alga é a parte responsável pela formação de nutrientes, pois contém clorofila, enquanto o fungo supre a alga com água e minerais (Conti & Ceccheti, 2001). Na forma epífita, crescem em troncos de árvores.

Em geral, três mecanismos têm sido demonstrados com relação à absorção de metais em líquens (Richardson, 1995 *apud* Conti & Ceccheti, 2001):

1. absorção intracelular por meio de processo de troca;
2. acumulação intracelular
3. aprisionamento de partículas que contêm metais

Líquens são excelentes bioacumuladores de elementos traço, e as concentrações encontradas podem ser diretamente correlacionadas com as do ambiente (Herzig et al., 1989, Sloof & Wolterbeck, 1991; Barig et al., 1998 *apud* Conti e Ceccheti, 2001).

O líquen epífito *Lecanora conizaeoides* foi usado em uma área industrial da Dinamarca para monitorar metais pesados e SO₂ (Pilegaard, 1978 *apud* De Temmerman et al., 2004). Os líquens foram escolhidos devido à sua alta tolerância à poluição atmosférica. São as únicas espécies que sobrevivem em uma área com alta concentração de SO₂. *Xanthoria parietina* foi usada no nordeste da Itália para monitorar metais pesados na atmosfera (Nimis et al.,

2000 *apud* De Temmerman, 2004). Os autores calcularam dois índices: o Índice de Naturalidade (IN) baseado no número de elementos próximos dos níveis de *background* e o Índice de Alteração Ambiental (IA) que reflete o número de elementos que se desviam fortemente dos níveis de *background*.

Para o biomonitoramento passivo, algumas vezes são utilizadas espécies diferentes, porém, os resultados obtidos não são sempre comparáveis e deve-se, portanto, evitar misturas de espécies diferentes. A espécie *Parmelia caperata* mostrou ser uma boa sentinela para deposição de metais pesados na Itália Central, como um sistema de alerta para detectar sinais de mudança ambiental em ecossistemas florestais (Loppi & Pirintsos, 2003 *apud* De Temmerman, 2004). Nimis et al. (2001) *apud* De Temmerman et al. (2004) encontraram uma alta afinidade para Cd e Zn em *Parmelia*, e para Al e Fe em *Xanthoria*. Em comparação com musgos usados como bioacumuladores, os líquens acumulam mais Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn e Zn, mas menos Tl (Kostka-Rick, 2001, *apud* De Temmerman, 2004).

Parmelia caperata foi coletado em carvalhos e analisado para vários metais pesados. Owczarek et al. (2001) *apud* De Temmerman (2004) utilizaram líquens nativos (*Physcia adscendens*) como bioacumuladores de metais pesados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) originados de poluição proveniente do tráfego. Esses autores encontraram boas correlações entre densidade de tráfego e acúmulo de metais pesados, mas não com acúmulo de PAHs. Aparentemente, os líquens, não possuindo camada de cera, não são os mais adequados biomonitores de poluentes atmosféricos orgânicos.

Líquens transplantados podem ser usados como bioacumuladores ativos. O grau de contaminação de talos transplantados de *P. caperata* correlacionou bem com a densidade de tráfego em uma rodovia na França (Cuny et al., 2001, *apud* De Temmerman et al., 2004). Transplantes de *Usnea amblyoclada* foram utilizados para estudar o acúmulo de metais pesados e enxofre em relação à qualidade do ar em Córdoba na Argentina (Carreras & Pignata, 2002). Cercasov et al. (2002) *apud* De Temmerman (2004) testaram três espécies de líquens para escolher a mais adequada para transplantes. *Evernia prunastri* foi a melhor, seguida de *Ramalina farinacea* e *Cetaria islandica*. Eles encontraram boas correlações com medidas de deposição total; medindo a deposição e a água corrente em um dispositivo de exposição horizontal, foram capazes de medir a

eficiência de retenção. A maioria desses valores foi maior que 50%, o que confirma a capacidade de acumulação dos líquens. Em Portugal, os líquens *Romalina calicaris* e *Usnea spp* foram investigados como biomonitoradores de deposição atmosférica de sais marinhos (Figueira et al., 2002 *apud* De Temmerman et al., 2004). Os líquens têm também alto potencial para acumular radionuclídeos naturais e artificiais (Kirchner & Daillant, 2002 *apud* De Temmerman, 2004). Entretanto, a radioatividade medida é menor do que para musgos (Burton, 1986 *apud* De Temmerman, 2004).

No Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do IPEN vem-se utilizando líquens como biomonitoradores de poluentes atmosféricos há vários anos. As espécies *Canoparmelia texana* (Tuck.) Elix & Hale, *Canoparmelia caroliniana* (Nylander) Elix & Hale, *Parmotrema tinctorum* (Nylander) Hale, *Parmotermia sancti-angeli* (Lynge) Hale e *Usnea sp.* foram coletadas no Instituto de Botânica (São Paulo) para avaliação de sua capacidade como bioacumuladoras de metais (Coccaro et al., 1999). Os resultados mostraram que essas espécies podem ser utilizadas para biomonitoramento. Em outro trabalho, Fuga et al. (2002) determinaram elementos traço em três espécies distintas de fungos liquenizados: *Usnea meridionalis*, *Parmotrema tinctorum* e *Parmotrema dilatatum*. As três espécies se mostraram adequadas para estudos de biomonitoramento por acumular elementos na mesma ordem de grandeza.

Fuga (2006) utilizou o fungo liquenizado *Canoparmelia texana* como biomonitor da poluição atmosférica da cidade de São Paulo. A análise por ativação com nêutrons foi aplicada à determinação de elementos traço em amostras coletadas em duas áreas distintas: 1) Parques Estaduais Carlos Botelho e Intervales (áreas não poluídas pertencentes ao ecossistema da Mata Atlântica) e 2) área metropolitana de São Paulo. Os resultados obtidos mostraram que as concentrações encontradas para elementos como Co, Cr, Fe e Sb podem ser atribuídas a emissões de indústrias, e elementos como Ba, As e Zn, a emissões veiculares e industriais.

1.3.3 Biomonitoramento com plantas superiores

Quase todas as plantas superiores têm raízes no solo e capturam poluentes atmosféricos com as partes da planta que ficam acima do solo. As

folhas são a parte mais importante para absorver ou adsorver poluentes, mas no caso de árvores, a casca também pode ser usada para biomonitoramento de poluentes orgânicos e inorgânicos (Schulz et al., 1999). Na maior parte dos casos, as plantas usadas para biomonitoramento têm solo como substrato. As exceções são as *Bromeliaceae* na América do Sul. A subfamília *Tillandsioideae* compreende várias espécies epífitas com crescimento lento e uma extraordinária capacidade de obter nutrientes e água da atmosfera, mostrando ser excelentes acumuladoras de metais pesados (Pignata et al., 2002; Wannaz et al., 2005; Husk et al., 2004).

As plantas superiores usadas para biomonitoramento ativo precisam crescer em vasos ou recipientes contendo solo como substrato, que ofereça ótimas condições para o crescimento da planta (pH, nutrientes) e providos de um sistema que mantenha a umidade (reservatório de água) que previna efeitos indiretos. Além do mais, para plantas usadas como bioacumuladoras, deve-se evitar excessiva captura de poluentes para obter um valor base baixo. Por outro lado, não deve ocorrer deficiência de elementos essenciais. É imprescindível uma padronização das condições para obter resultados comparáveis em locais diferentes e/ou épocas diferentes.

Plantas bioacumuladoras são usadas principalmente para monitorar deposição de metais pesados. Isto se deve não só à disponibilidade de plantas superiores em áreas contaminadas mas também porque essas plantas representam uma importante ligação com a cadeia alimentar.

Sumita et al. (2004) utilizaram *Tradescantia pallida* como biomonitor de poluição atmosférica em São Paulo, expondo amostras em áreas com diferentes graus de poluição. *T. pallida* foi plantada em vasos contendo solo do mesmo lote, para evitar diferenças nas concentrações dos elementos acumulados na planta. O tempo de exposição foi de seis meses e os vasos foram colocados em plataformas de madeira a 50 cm do solo. As plantas expostas em áreas poluídas apresentaram maiores concentrações de Ba, Ce, Cr, Co, Fe, La, Sb e Sc do que as expostas em locais não poluídos.

Bioacumuladores passivos tais como *Taxaracum officinale* têm sido usados para uma primeira avaliação de um local poluído (Djingova et al., 1993 *apud* De Temmerman et al., 2004). Entretanto, há também acúmulo de elementos traço provenientes do solo em outras partes da planta além das

folhas. O impacto da contaminação do solo no nível de poluição da planta depende do elemento e de sua concentração, e das condições do solo (pH, matéria orgânica e conteúdo de argila). Se esses parâmetros são conhecidos, pode-se fazer uma estimativa dos elementos traço do solo para o estado de contaminação da planta. Keane et al. (2001) *apud* De Temmerman (2004) fizeram essas análises no solo e encontraram uma boa correlação entre os teores no solo e nas folhas de *Taxaracum officinale* para alguns elementos, mas não para outros. Isto mostra a complexidade da acumulação de elementos provenientes do solo ou da atmosfera. Esses autores concluíram que *Taxaracum officinale* pode não ser uma boa ferramenta para quantificar os níveis de contaminação por metais.

As gramíneas podem ser usadas como biomonitores passivos, mas são muito mais importantes como bioacumuladores ativos. Para evitar problemas de absorção de solo, as gramas são cultivadas em recipientes contendo com um substrato conhecido com sistema de aguação (Caggiano et al., 2001 *apud* De Temmerman, 2004).

Biomonitoramento passivo de metais pesados pode ser feito com folhas de árvores. Muitas espécies de árvores podem ser usadas para este propósito, como por exemplo, choupo, pinheiro (Dijingova et al., 1999; Krachler et al., 1999 *apud* De Temmerman, 2004). Não apenas folhas, mas cascas de árvores também são usadas para biomonitoramento de metais pesados. As espécies usadas são cedro japonês (*Cryptomeria japonica*) (Tanaka & Ichikuni, 1982 *apud* De Temmerman, 2004), pinho (*Pinus sylvestris*) (Schulz et al., 1999) e oliveiras (*Olea europaea*) (Pacheco et al., 2002), entre outras. Também para amostragem de folhas de árvores é necessária uma padronização, uma vez que a seleção do material tem muita influência no resultado final.

1.3.3.1 Subfamília *Tillandsioideae*

As bromélias são uma grande família das Monocotiledôneas peculiares de uma flora neotropical. Estas plantas alcançaram um alto grau na vida epifítica, na sua expressão no gênero *Tillandsia* L. (Brighina et al., 1997).

Em toda a América Latina, as espécies de *Tillandsia* e todas as epífitas, vivem independentemente do solo, em árvores ou substratos inertes tais como

fios de eletricidade, devido às escamas absorvedoras presentes na superfície das folhas. Por meio dessa estrutura epidérmica pluricelular que, em diferentes graus de complexidade e efetividade funcional, caracteriza todos os membros das Bromélias, as *Tillandsias* absorvem água e nutrientes diretamente do ar; suas raízes não desempenham papel absorvedor (característica do sistema de raízes em plantas terrestres) e têm somente a função de ancorar a epífita ao substrato. Por essas razões, essas plantas são muito apropriadas para monitoramento da poluição atmosférica; muito mais adequadas do que outras epífita tais como líquens e musgos, que são organismos com um nível evolutivo muito baixo e que são condicionados por restrições de habitat particulares (Brighina et al., 1997).

A capacidade da espécie *Tillandsia* para sobreviver em condições extremas está baseada nas suas características morfológicas e fisiológicas. No gênero *Tillandsia*, as raízes são reduzidas ou ausentes e agem principalmente para fixação individual nos substratos suporte, e não para absorver água e nutrientes. O caule e as folhas são completamente cobertos por escamas, que protegem os estômatos da desidratação, e são notavelmente higroscópicos, sendo responsáveis pela maior parte da absorção de aerossóis e água e, portanto, dos nutrientes dissolvidos. As escamas aumentam, significativamente, a superfície de absorção da planta e a proteção contra a desidratação. A *Tillandsia* utiliza o metabolismo ácido crassuláceo (CAM), que reduz a perda de água fechando os estômatos durante o dia, quando as temperaturas e o déficit da pressão de vapor são altos, e abrindo os estômatos à noite, absorvendo o vapor de água e o CO₂ atmosférico (Amado Filho et al., 2002).

Cada tricoma da *Tillandsia* tem um "caule" e acima dele uma "blindagem" (Figura 1.1). O caule consiste de 5-6 células superpostas situadas no fundo da epiderme, de modo que as duas mais fundas estão em contacto direto com o clorênquima mesófilo. As numerosas células da blindagem ficam na superfície da folha em anéis concêntricos, sendo os mais externos (asas) de extensão variável, dependendo da espécie. As asas do tricoma podem também ser consideradas uma característica taxonômica.

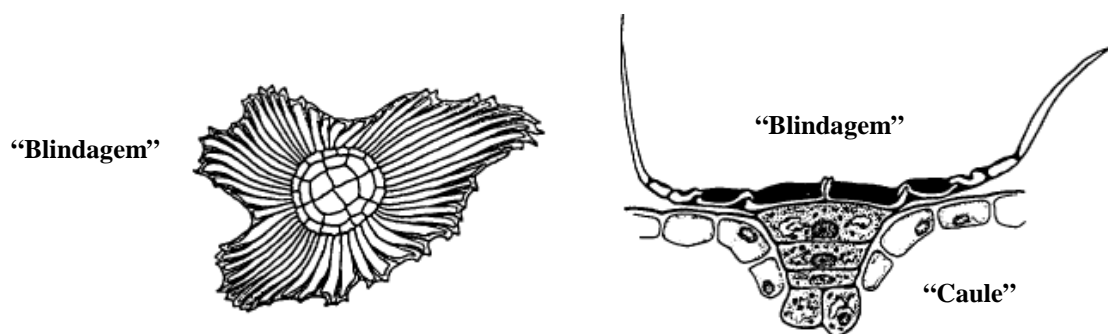


FIGURA 1.1. - Representação do tricoma absorvente da *Tillandsia*, visto de cima e em secção longitudinal (Brighina et al., 1997).

Além do papel conhecido de absorvedor, os tricomas representam o meio natural pelo qual a planta realiza várias funções. Isto depende tanto da abundância dos tricomas por unidade de superfície, como do desenvolvimento da área das asas. Quando as asas são viradas para cima, refletem a claridade, criam um micro *habitat* muito resguardado para micróbios, entre eles as bactérias fixadoras de nitrogênio, retêm a umidade do ar, aerossóis e poeira ressuspensa. Foi com respeito a esta última função que Brighina et al. (1997) investigaram a efetividade das *Tillandsias* para a monitoração de poluentes atmosféricos inorgânicos na Costa Rica. Os elementos estudados foram Pb, Cd e Cu. Os resultados obtidos por esses autores, utilizando *Tillandsia caput medusae* como biomonitor, foram comparáveis (em magnitude) aos obtidos por Schrimpf (1984) *apud* Brighina et al. (1997), que monitorou áreas industriais de duas cidades Colombianas, Medellin e Cali, utilizando *Tillandsia recurvata*. As plantas coletadas em áreas não poluídas mostraram baixas quantidades dos metais monitorados. As epífitas tomadas na área urbana mostraram quantidades significativamente maiores de Pb e Cu, sujeitas a variações sazonais. Os níveis atribuídos à poluição atmosférica foram maiores nas folhas externas e menores nas internas. Traços de Cd foram significativos apenas nas folhas externas. Todos os metais alcançaram as maiores concentrações na estação seca.

É notável que a razão entre a concentração do metal entre as folhas externas e internas decrescem com a chuva, provavelmente devido à ação de lavagem. Isso mostra que os poluentes permanecem na superfície das folhas, retidos pelas asas dos tricomas, mas são expostos à lixiviação pela chuva. Entretanto, a presença de metais também em folhas protegidas (as internas),

ainda que em menor concentração (25%), varia de acordo com a estação, e pode ser explicado por uma translocação parcial dentro da planta (bioacumulação). Brighina et al. (1997) mostraram que *Tillandsia caput medusae* pode ser utilizada com sucesso como biomonitor de poluição atmosférica. Esses autores recomendam o uso das Tillandsias em toda a América Latina, onde algumas espécies dessas epífitas (*T. caput medusae*, *T. recurvata*, *T. schiedeana*, *T. usneoides*) são muito comuns. Ainda segundo esses autores, a frequência dos tricomas e a extensão das asas contribuem para o aumento da superfície das folhas da Tillandsia, que varia com a espécie, e influencia a habilidade mecânica de captura do aerossol, sendo este o principal fator da ação biomonitora das Tillandsias.

Wannaz et al. (2005) verificaram a habilidade da *Tillandsia capillaris* R. e *Tillandsia permutata* A. para acumular metais pesados na Argentina. As áreas monitoradas foram escolhidas na província de Córdoba, no centro da Argentina, e categorizadas de acordo com o tipo de ocupação da terra, atividades antropogênicas e/ou distância de fontes potenciais de emissão de metais pesados. Calculou-se o Fator de Contaminação (CF) usando as concentrações dos elementos em cada amostra em comparação com as amostras controle. Encontrou-se uma correlação positiva para *T. capillaris* entre os CF de V, Mn, Co, Ni, Cu e Zn e a categoria urbano-industrial, enquanto que os valores de CF para Zn e Pb foram correlacionados positivamente com a categoria tráfego. Na *T. permutata* encontrou-se uma correlação positiva entre CF de Zn e áreas urbanas/industriais e o CF de Pb com o tráfego. Esses autores concluíram que *T. capillaris* é mais eficiente para acumular metais em estudos de biomonitoramento passivo.

T. aeranthos e *T. recurvata* foram empregadas em Porto Alegre, Brasil, para avaliar os níveis atmosféricos de enxofre e metais pesados áreas industriais e residenciais (Flores, 1987). Na Colômbia, investigou-se a deposição de metais pesados particulados na área altamente industrializada de Cauca Valley usando *T. recurvata* como indicador acumulativo (Schrimpff, 1984).

1.3.3.1.1 *Tillandsia usneoides* L.

Tillandsia usneoides L. (Figura 1.1), popularmente conhecida como barba de bode ou barba de pau, é uma espécie epífita, largamente distribuída e representativa da família das *Bromeliaceae* tropical e sub-tropical. Ela é considerada uma epífita aérea, uma vez que sua sobrevivência depende somente do ar ambiente, não se fixando, através de raízes ou estruturas similares, sobre as espécies vegetais hospedeiras ou sobre materiais não vivos. De acordo com Calasans & Malm (1997), as plantas de *T. usneoides* apresentam alta superfície de exposição, devido à sua forma e estrutura, o que permite a acumulação de elementos atmosféricos. Outras características interessantes para biomonitoração da qualidade do ar são o crescimento lento e nenhum contato com o solo.

Esta espécie é bem adaptada a regiões secas e quentes, daí sua utilização como biondicador em áreas tropicais (Macintire et al., 1952; Benzing & Bermudes, 1991), sendo mais apropriada que líquens, briófitas, azálea e espécies de pinus, freqüentemente utilizadas com biomonitores de poluição atmosférica em regiões temperadas.



FIGURA 1.1 - *Tillandsia usneoides*

Husk et al. (2004) mediram mudanças temporais nas concentrações minerais em amostras de *Tillandsia usneoides* coletadas na Florida Central,

Estados Unidos, em 1973/1974 e 24-25 anos depois, em 1998. Esses autores observaram uma diminuição nas concentrações de Ca, Mg, K e Cu nos tecidos e um aumento da concentração de Fe. Essa diminuição correspondeu a diminuições atmosféricas globais. No estudo realizado em 1973/1974, os padrões de concentrações elementares corresponderam à árvore hospedeira, refletindo um gradiente de P que aumentou do pinho (*Pinus* spp.) para cipreste (*Taxodium* spp) e para carvalho (e.g. *Quercus* spp.). Essas associações específicas com a árvore hospedeira foram quase ausentes no estudo mais recente, sugerindo que, ou a seiva da espécie hospedeira foi modificada ou a sua contribuição para a composição mineral total da *Tillandsia usneoides* diminuiu. Essas diferenças na composição elementar da *Tillandsia usneoides* representam mudanças no ciclo de nutrição, devidas provavelmente a alterações no ambiente causadas por urbanização e/ou mudanças regionais mais extensas na química da atmosfera (Husk et al., 2004).

Calasans & Malm (1997) avaliaram o risco da exposição ocupacional à contaminação de Hg⁰ atmosférico em uma fábrica de cloro-álcali e em áreas vizinhas na cidade do Rio de Janeiro, utilizando amostras transplantadas de *Tillandsia usneoides* não contaminadas. Após um curto período de 15 dias, as plantas controle mostraram uma concentração média de 0,2 $\mu\text{g Hg g}^{-1}$ enquanto os valores de Hg nas amostras transplantadas variaram de 1 a 10,400 $\mu\text{g g}^{-1}$. Mesmo após a exposição às condições de toxicidade, o metabolismo da planta continuou operante, o que permitiu o emprego da técnica de biomonitoramento ativo para avaliar tanto o Hg absorvido nos estômatos como o Hg associado às partículas depositadas no biomonitor.

Amado Filho et al. (2002) estudaram a localização do mercúrio em amostras de *Tillandsia usneoides* expostas a uma área contaminada por Hg durante 15 dias. Após esse período, o Hg foi determinado por sistema de injeção de fluxo e as plantas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e por raios X por energia dispersiva. Determinou-se uma concentração de $2702 \pm 318 \mu\text{g g}^{-1}$ nas plantas expostas. Os resultados microanalíticos mostraram que o Hg estava parcialmente associado com partículas atmosféricas depositadas na superfície da planta, mas que foi absorvido em grande parte pelas escamas, talo e superfície das folhas, sendo menos absorvido pelas

células epidérmicas da *T. usneoides*. Não foi detectado Hg no parênquima mesófilo ou nas células dos sistemas vasculares. A grande área de adsorção superficial fornecida pelas escamas, além das características morfológicas da *T. usneoides*, especialmente para a região nodal, conferem a grande capacidade da *T. usneoides* para capturar o Hg,

Em trabalho realizado no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica (Figueiredo et al., 2001; Figueiredo et al., 2004), amostras de *Tillandsia usneoides*, coletadas em uma área não poluída, foram expostas em diferentes locais da cidade de São Paulo e em um local de controle, fora da cidade, com o objetivo de se avaliar a potencialidade desta espécie como bioindicadora para poluição atmosférica em São Paulo. A análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) foi utilizada para a determinação de elementos traço nas plantas. Os resultados obtidos, embora preliminares, mostraram uma tendência de acumulação de elementos como Al, As, Ba, Cr, Sb, Ti, V e Zn nas amostras de *Tillandsia usneoides* expostas em locais com graus intensos de poluição. Estes resultados apontaram para as boas possibilidades de uso desta planta como bioindicadora por acumulação de metais (bioacumuladora) originados da poluição atmosférica na cidade de São Paulo.

1.4 Objetivo do Trabalho

Em vista da diversidade do perfil de São Paulo do ponto de vista de poluição, com uma grande influência de fontes poluidoras fora de controle, torna-se interessante a possibilidade de utilização de um sistema de biomonitoramento complementar aos sistemas instrumentais convencionais.

Dando seqüência aos estudos de biomonitoramento do Laboratório de Análise por Ativação com Nêutrons do IPEN e, ampliando os estudos do emprego da *Tillandsia usneoides* como biomonitor de poluentes atmosféricos metálicos na cidade de São Paulo, o presente trabalho teve por objetivo realizar um mapeamento dos níveis de poluição aérea urbana por metais na cidade de São Paulo, através de biomonitoramento ativo, utilizando-se *Tillandsia usneoides* como bioindicadora, de modo a se desenvolver um sistema de monitoramento biológico, sensível aos níveis de poluição aérea urbana por metais, coerente e barato, que possa ser utilizado em complementação ou em substituição aos

instrumentos físico-químicos habitualmente utilizados, ou em locais onde não há tais instrumentos instalados.

Pretendeu-se, com este trabalho, avaliar a extensão da contaminação atmosférica na cidade de São Paulo, determinando-se, principalmente, a constituição metálica dos contaminantes acumulados nas amostras de *Tillandsia usneoides*. Os estudos foram realizados em locais da grande São Paulo, com características distintas de contaminação do ar e onde existem estações de monitoramento da qualidade do ar operadas pela Companhia Estadual de Saneamento Ambiental (CETESB).

1. 5 Contribuição original do trabalho

Este é o primeiro estudo na cidade de São Paulo, em que se propôs realizar o mapeamento da qualidade do ar, sob ponto de vista da contaminação por metais, utilizando a bromélia *Tillandsia usneoides* como bioindicadora, como complementação ao sistema convencional de controle de poluição atmosférica na cidade.

CAPÍTULO 2

LOCAL DE ESTUDO: A REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO - RMSP



Foto: Aloísio Pereira, CETESB, 2004.

2.1 Aspectos gerais

A Região Metropolitana de São Paulo – RMSP, está localizada a 23°S e 46°W, na porção sudeste do Brasil. Possui uma área de 8.051 km² com uma população superior a 17 milhões de habitantes, distribuída em uma área urbanizada e de maneira desordenada em 1.747 km² dessa área. O sítio urbano situa-se, praticamente, na Bacia Sedimentar de São Paulo, cujo principal vale é o do Rio Tietê, orientado no sentido leste-oeste, com uma altitude média de 720 metros e uma extensa planície de inundação. Essa bacia é cercada ao norte pela Serra da Cantareira, também orientada no sentido leste-oeste e com altitudes

que atingem até 1.200 metros e a leste-sul pelo reverso da Serra do Mar com altitudes que, em geral, ultrapassam os 800 metros. Está distante cerca de 45 km do Oceano Atlântico. A RMSP ocupa cerca de 0,1% do território brasileiro e é o terceiro maior conglomerado urbano do mundo, responsável por 1/6 do PIB nacional (CETESB, 2005).

A região sofre todo tipo de problemas ambientais, entre os quais está a deterioração da qualidade do ar, devido às emissões atmosféricas de cerca de 2000 indústrias de alto potencial poluidor e por uma frota de aproximadamente 7,8 milhões de veículos, frota esta que representa 1/5 do total nacional. De acordo com as estimativas de 2004, essas fontes de poluição são responsáveis pelas emissões para a atmosfera, dos seguintes poluentes ao ano: 1,7 milhões de toneladas de monóxido de carbono (CO), 404 mil toneladas de hidrocarbonetos (HC), 371 mil toneladas de óxidos de nitrogênio (NO_x), 63 mil toneladas de material particulado total (MP) e 38 mil toneladas de óxidos de enxofre (SO_x). Desses totais, os veículos são responsáveis por 98% das emissões de CO, 97% de HC, 96% NO_x, 50% de MP e 55% de SO_x. Saliente-se que o Brasil é o único país no mundo que conta com uma frota veicular que utiliza etanol em larga escala como combustível. Os veículos movidos a etanol hidratado representam 14,5% da frota de RMSP e os movidos a gasolina (mistura 22% de etanol e 78% de gasolina) representam 69,5%, assim, o álcool corresponde a 34% do combustível consumido. Os veículos do tipo *flex-fuel* (bicomcombustível), lançados recentemente no mercado, correspondem a 1,0%, e as motocicletas representam 9,3%. Já os veículos movidos a diesel representam 5,8% da frota. Deve-se também destacar que a frota da RMSP é bastante antiga, sendo que cerca de 50% desta é anterior a 1994 (CETESB, 2005).

2.2 Clima e Poluição do Ar na RMSP

Em termos de precipitação, o clima da RMSP pode ser dividido em duas estações predominantes: uma estação chuvosa que compreende o período de outubro a abril, e outra estação seca que vai de maio a setembro. A estação chuvosa é influenciada pelo aquecimento continental que, associado à convecção tropical, sistemas extratropicais (frentes frias) e áreas de instabilidade continental, favorece a ocorrência de chuvas abundantes. Na estação seca, o clima é

predominantemente influenciado pela passagem rápida de frentes frias provenientes do sul do continente, sendo essa estação caracterizada não só pela diminuição da precipitação, mas também pela diminuição das temperaturas e ocorrência de períodos de grande estabilidade atmosférica, proporcionando com isso condições mais desfavoráveis à dispersão de poluentes na atmosfera (CETESB, 2005).

Durante o período chuvoso, grandes áreas de instabilidade alimentadas pela umidade proveniente do interior do continente se formam na região sul e sudeste e se associam à passagem de frentes frias organizando, dessa forma, intensa atividade convectiva e aumentando sobremaneira a precipitação na faixa leste do estado, onde se encontra a RMSP. Dessa forma, durante este período, as condições de dispersão dos poluentes emitidos na atmosfera são bastante favoráveis. No período seco, a região encontra-se sob o domínio dos anticiclones (sistemas de altas pressões) subtropical e polar. Os anticiclones que atuam nesse período são de dois tipos: os anticiclones polares que podem ser continentais ou marítimos e anticiclone subtropical marítimo. Os sistemas frontais, provenientes do extremo sul do continente, atuam de maneira rápida na região, causando pouca precipitação (CETESB, 2005).

Estudos mostram que quando a RMSP, durante o período seco, está sob a atuação do anticiclone subtropical marítimo e uma frente fria se encontra ao sul do estado, a condição meteorológica na região provoca uma diminuição da velocidade do vento (normalmente inferior a $1,5 \text{ m s}^{-1}$), muitas horas de calmaria (velocidade do vento em superfície inferior a $0,5 \text{ m s}^{-1}$), céu claro, grande estabilidade atmosférica e formação de inversão térmica muito próxima à superfície (abaixo de 200 m), condições estas desfavoráveis à dispersão dos poluentes emitidos na RMSP. Normalmente, essa situação de estagnação atmosférica é interrompida com a chegada na região de uma nova massa de ar associada a um sistema frontal, aumentando a ventilação, instabilidade e, em muitos casos, provocando a ocorrência de precipitação. Outra peculiaridade é que, no período seco, a umidade relativa chega a atingir valores de 15%, principalmente no mês de setembro, acarretando um grande desconforto à população. Alguns estudos mostram ainda que o desenvolvimento urbano acelerado da região a partir dos anos 50 ocasionou o processo de formação de ilha de calor. Este processo pode ter provocado algumas mudanças no clima da

região, tais como a diminuição de nevoeiros no centro da cidade e diminuição da garoa típica que ocorria na região (CETESB, 2005).

Castanho & Artaxo (2001) realizaram um estudo detalhado sobre os aportes de aerossóis durante o inverno e o verão na região metropolitana de São Paulo. Análises de fatores principais mostraram um padrão de aportes muito similar nas campanhas realizadas no inverno e no verão, independentemente dos locais de amostragem, indicando que não há mudanças significativas nas principais fontes de poluição atmosférica nas duas estações. A fonte identificada como veículos motores representou 28% e 24% do $MP_{2.5}$ no inverno e no verão, respectivamente. Partículas de solo em suspensão responderam por 25% e 30%. A combustão de óleo representou 18% e 21%. Os sulfatos foram responsáveis por 23% e 17% e, finalmente, as emissões industriais contribuíram com 5% e 6% de $MP_{2.5}$, para inverno e verão, respectivamente.

2.3 Redes de Amostragem da CETESB

A CETESB possui uma rede automática de monitoramento da qualidade do ar que funciona na RMSP desde 1981. A rede manual de monitoramento mede os teores de dióxido de enxofre e fumaça na RMSP desde 1973, além das partículas totais em suspensão desde 1983. Em 1999, iniciou-se o monitoramento sistemático de partículas inaláveis finas ($MP_{2.5}$) na RMSP (CETESB, 2005).

2.3.1 Rede Automática

A rede automática é composta por 29 estações fixas de amostragem e 3 estações móveis distribuídas como segue: RMSP (23 estações), Cubatão (2 estações), Paulínia (1 estação), Campinas (1 estação), Sorocaba (1 estação) e São José dos Campos (1 estação) (figura 2.1). As três estações móveis são deslocadas em função da necessidade de monitoramento para locais onde não existem estações de amostragem ou para estudos complementares à própria rede.

A atual rede mede os seguintes parâmetros: partículas inaláveis, dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, ozônio, monóxido de carbono, hidrocarbonetos

totais não metano, metano, direção do vento, velocidade do vento, umidade relativa, temperatura, pressão atmosférica e radiação solar (global e ultravioleta). Os teores de metais na atmosfera da RMSP não são medidos.

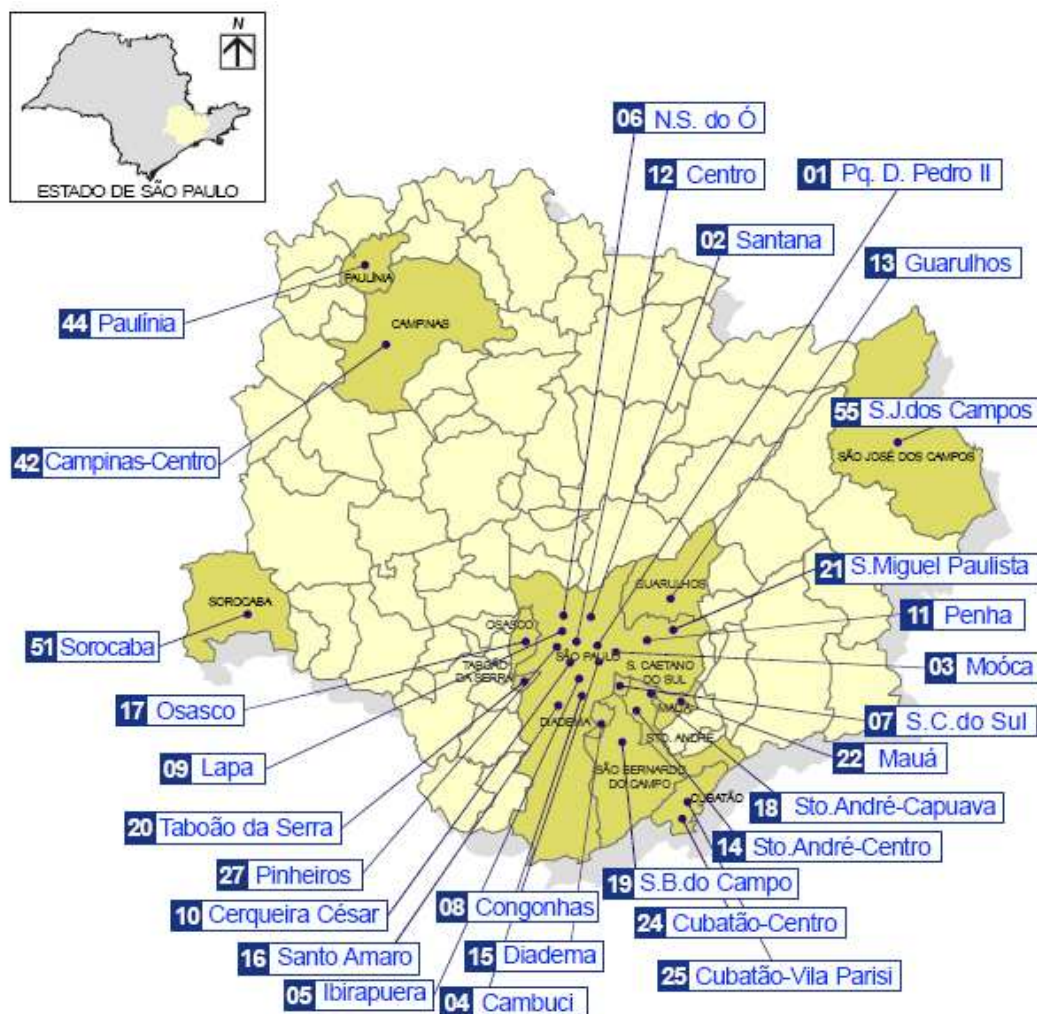


FIGURA 2.1 - Localização das Estações da Rede Automática (CETESB, 2005).

2.4 Qualidade do Ar na RMSP

A qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo é determinada por um complexo sistema de fontes móveis (veículos automotores) e fixas (indústrias), pela topografia e pelas condições meteorológicas da região. As emissões veiculares desempenham hoje um papel de destaque no nível de poluição do ar na RMSP, uma vez que as emissões industriais, principalmente de dióxido de enxofre e material particulado, já se encontram em avançado estágio

de controle. De uma forma ampla, a qualidade do ar da Região Metropolitana apresenta o seguinte quadro:

2.4.1 Material Particulado

2.4.1.1 Partículas Totais em Suspensão (PTS)

Apresentam composição variada, incluindo metais pesados. Consiste em material sólido ou líquido suspenso no ar na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, com dimensões inferiores a 100 micrômetros. São produzidas por indústrias, veículos, partículas suspensas do solo, queimadas (Carneiro, 2004).

Segundo dados de monitoração da CETESB (2005), o monitoramento efetuado a cada seis dias mostra que são excedidos os padrões de qualidade do ar, tanto o de 24 horas ($240 \mu\text{g m}^{-3}$), como o anual ($80 \mu\text{g m}^{-3}$). Em 2001 e 2002 não foi observada nenhuma concentração acima do nível de atenção ($375 \mu\text{g m}^{-3}$ - 24 horas).

2.4.1.2 Fumaça (FMC)

Segundo o relatório de qualidade do ar da CETESB (2005), pode-se observar uma redução nos níveis desse poluente nos últimos anos. O padrão diário ($150 \mu\text{g m}^{-3}$) não foi ultrapassado em nenhuma estação em 2002, embora as amostragens sejam realizadas a cada seis dias. O padrão anual ($60 \mu\text{g m}^{-3}$) não é ultrapassado em nenhuma das estações desde 1999.

2.4.1.3 Partículas Inaláveis (MP)

A distribuição do tamanho das partículas é ditada pelo processo que gera o aerossol. As partículas inaláveis podem ser classificadas finas - $\text{MP}_{2,5}$ - ($<2,5\mu\text{m}$) e grossas ($2,5 \mu\text{m}$ a $10 \mu\text{m}$). As partículas inaláveis grossas resultam de processos mecânicos, operações de moagem e ressuspensão de poeira. Materiais geológicos tendem a dominar essa modalidade. As partículas inaláveis finas são, geralmente, emitidas por atividades como: combustão industrial e

residencial, exaustão de veículos automotores, etc. Elas também se formam na atmosfera a partir de reações químicas de gases como SO_2 , NO_x e compostos orgânicos voláteis que são emitidos em atividades de combustão. As partículas inaláveis finas penetram mais profundamente no trato respiratório, sendo que, as partículas menores que $0,5 \mu\text{m}$ podem se depositar nos alvéolos pulmonares (CETESB, 2005).

Estudos realizados na RMSP em 1987/1993/1997/2000 e 2001 mostram que a fração fina predomina no material particulado inalável (PM_{10}), correspondendo a cerca de 60% desse material. Durante o inverno (estação seca), as concentrações médias das partículas inaláveis podem chegar a $150 \mu\text{g m}^{-3}$ (o padrão nacional para a concentração média de PM_{10} de 24 horas). A principal fonte de partículas inaláveis são os veículos leves e pesados, responsáveis pela emissão de 40% do material particulado inalável $< 10 \mu\text{m}$ de diâmetro (PM_{10}) encontrado na atmosfera urbana (Miranda e Andrade, 2005).

Vários estudos foram realizados para caracterizar os aerossóis da região metropolitana de São Paulo (Andrade et al., 1994; Miranda et al., 2002, entre outros). Miranda & Andrade (2005) coletaram aerossóis atmosféricos durante os meses de inverno de Agosto de 1999 e Agosto de 2000. Análises realizadas por PIXE mostraram nos aerossóis, metais, compostos metálicos, elementos provenientes do solo, partículas ricas em sílica, sulfatos, carbonatos, cloretos, e outras partículas antrópicas. Como esperado, as concentrações no centro da cidade foram maiores que as encontradas nos aerossóis coletados em regiões mais afastadas. Os elementos originados do solo (alumínio, silício, cálcio e ferro) e o cobre apareceram principalmente na fração grossa. A maioria dos traçadores de emissões veiculares (V e Ni), e K (atribuído a emissões biogênicas) se encontrava concentrada na fração fina, mas suas concentrações na fração grossa também foram significativas. O zinco não mostrou uma distribuição predominante (estando associado com fontes de partículas tanto finas como grossas). Elementos produzidos durante a combustão apareceram geralmente na forma de óxidos tais como óxido de magnésio, óxido de alumínio, dióxido de silício, trióxido de cálcio, óxido de titânio, trióxido de ferro, pentóxido de fósforo, óxido de cobre, de zinco, de vanádio, de níquel e de manganês.

2.4.1.4 (MP₁₀)

Dados do relatório de qualidade do ar da CETESB (2005) mostram que os padrões diários ($150 \mu\text{g m}^{-3}$) e anual ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) são ultrapassados. Quanto ao nível de atenção ($250 \mu\text{g m}^{-3}$ - 24 horas), não houve ultrapassagens nos últimos três anos.

2.4.1.5 Partículas Inaláveis Finas (MP_{2,5})

O padrão anual proposto pelos Estados Unidos ($15 \mu\text{g m}^{-3}$), é utilizado como referência para comparação. Verifica-se que este valor é excedido nas estações que amostram este poluente.

A figura 2.2 mostra a distribuição mensal do número de ultrapassagens do padrão e nível de atenção para o poluente MP₁₀ na RMSP, no período de 1997 a 2002 (CETESB, 2005). Observa-se claramente que os episódios ocorrem preferencialmente nos meses de inverno, com ocorrência de nível de atenção no mês de agosto.

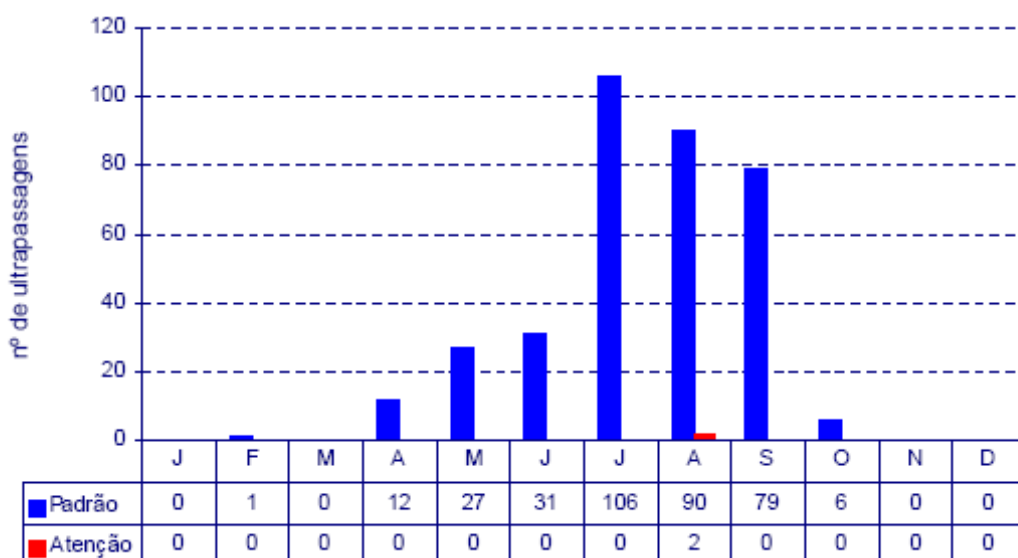


FIGURA 2.2 - Número de ultrapassagens do padrão e nível de atenção por mês para o poluente MP₁₀ na RMSP no período de 1997 a 2002 (CETESB, 2005).

A figura 2.3 mostra as médias aritméticas anuais de MP_{10} medidas em 2001 em todas as estações da rede automática de amostragem da RMSP (CETESB, 2003). As maiores médias entre as estações na RMSP foram observadas em Congonhas ($72 \mu\text{g m}^{-3}$) e Guarulhos ($71 \mu\text{g m}^{-3}$), muito embora em outras estações tenha havido ultrapassagem do padrão anual de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (linha vermelha).

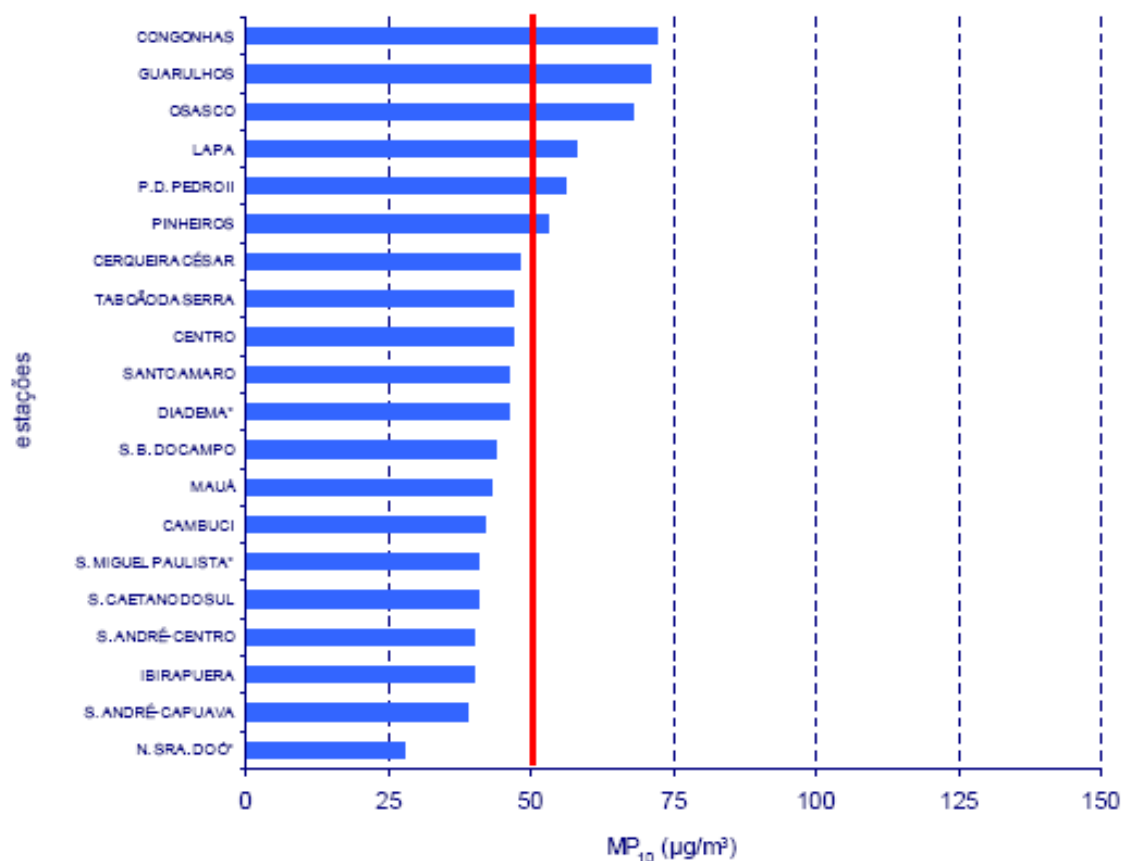


Figura 2.3 - MP_{10} – Médias aritméticas anuais na RMSP - 2002 (CETESB, 2003)

2.4.2 Gases

2.4.2.1 Dióxido de Enxofre (SO_2)

É precursor dos sulfatos e um dos principais componentes das partículas inaláveis (MP_{10}). É produzido na queima de óleo combustível, em refinarias de petróleo e indústrias de papel. É o principal responsável pelas doenças respiratórias provocadas pelos poluentes atmosféricos e pelo agravamento de doenças cardíacas (Carneiro, 2004).

As concentrações sofreram uma redução sensível ao longo dos anos e hoje todas as estações atendem aos padrões primários e secundários de qualidade do ar (365 e $100 \mu\text{g m}^{-3}$ em 24h, 80 e $40 \mu\text{g m}^{-3}$ no ano; respectivamente). Ressalte-se ainda que mesmo o novo limite sugerido pela Organização Mundial da Saúde - OMS - ($125 \mu\text{g m}^{-3}$ - 24h) está sendo respeitado em todos os locais monitorados na RMSP (CETESB, 2005).

2.4.2.2 Monóxido de Carbono (CO)

Gás incolor, inodoro, insípido, formado na combustão incompleta de veículos. Na presença do oxigênio molecular, forma o CO_2 , que contribui com o efeito estufa, responsável pela elevação das temperaturas do planeta (Carneiro, 2004).

Dados de monitoramento da CETESB (2005) mostram que as concentrações de monóxido de carbono excedem o padrão de qualidade do ar para 8 horas (9 ppm), principalmente durante o inverno. Foram observadas ultrapassagens do nível de atenção (15 ppm) em eventos mais críticos, porém não são registradas desde 1997. As reduções contínuas nas concentrações vinham sendo observadas até o ano de 2000, motivadas, principalmente, pela renovação da frota de veículos. Nos últimos três anos, porém, observa-se que os níveis praticamente têm-se mantido constantes.

2.4.2.3 Ozônio (O_3)

Poluente secundário, formado por ação fotoquímica, a partir dos óxidos de nitrogênio. Gás incolor e inodoro nas condições ambientais. Provoca irritação dos olhos e das vias respiratórias, além de causar danos a plantios e vegetação em geral (Carneiro, 2004).

No caso do ozônio, o padrão de qualidade do ar ($160 \mu\text{g m}^{-3}$ - 1h) e também o nível de atenção ($200 \mu\text{g m}^{-3}$ - 1h) são freqüentemente ultrapassados, principalmente nos dias de alta insolação. O novo limite sugerido pela OMS ($120 \mu\text{g m}^{-3}$ - 8h) também não é respeitado (CETESB, 2005).

2.4.2.4 Dióxido de Nitrogênio (NO₂)

Gás marrom avermelhado de odor forte e irritante. Pode levar à formação de ácido nítrico, nitratos e compostos orgânicos tóxicos. Produzido na combustão veicular, em processos industriais e de incineração, em condições de temperaturas elevadas. Favorece a ocorrência de infecções respiratórias e provoca danos à vegetação, em decorrência da formação de chuva ácida. Além do NO₂, outros óxidos de nitrogênio fazem parte do grupo chamado NO_x, tais como: óxido nitroso (N₂O) e o NO, que é tóxico e precursor do NO₂ (Carneiro, 2004).

Os dados de dióxido de nitrogênio do relatório de qualidade do ar da CETESB (2005) mostram que o padrão horário (320 µg m⁻³) é algumas vezes ultrapassado. Destaca-se que este padrão é mais elevado que o limite sugerido pela OMS (200 µg m⁻³ - 1h). O padrão anual (100 µg m⁻³), não tem sido ultrapassado nos últimos anos.

2.4.3 Fontes de Emissão

A estimativa de emissão por tipo de fonte, que é um resumo do inventário de fontes para a RMSP, é mostrada na Tabela 2.1. Este inventário de emissão para a RMSP é baseado nas informações disponíveis no ano-referência de 2002 (CETESB, 2003). Alguns dos fatores de emissão foram extraídos do *Compilation of Emission Factors da EPA - Environmental Protection Agency* (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos), enquanto os demais foram obtidos de ensaios das próprias fontes.

A contribuição relativa de cada fonte de poluição do ar na Região Metropolitana de São Paulo - RMSP está apresentada na Tabela 2.2, onde se observa que os veículos automotores são as principais fontes de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x). Para os óxidos de enxofre (SO_x), as indústrias e os veículos são importantes fontes e no caso das partículas inaláveis (MP₁₀) contribuem ainda outros fatores como a ressuspensão de partículas do solo e a formação de aerossóis secundários.

Tabela 2.1 - Estimativa de emissão das fontes de poluição do ar na RMSP em 2002 (CETESB, 2003).

FONTE DE EMISSÃO			EMIÇÃO (1000 t/ano)				
			CO	HC	NO _x	SO _x	MP ⁴
M Ó V E I S	TUBO DE ESCAPAMENTO DE VEÍCULOS	GASOLINA C ¹	790,2	84,2	51,8	9,1	5,2
		ÁLCOOL	211,5	22,9	12,6	-	-
		DIESEL ²	444,4	72,4	324,5	11,2	20,2
		TÁXI	2,3	0,5	0,7	0,3	0,1
		MOTOCICLETA E SIMILARES	238,9	31,5	1,2	0,5	0,6
	CÁRTER E EVAPORATIVA PNEUS ³ OPERAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE COMBUSTÍVEL	GASOLINA C	-	134,1	-	-	-
		ÁLCOOL	-	17,2	-	-	-
		MOTOCICLETA E SIMILARES	-	17,0	-	-	-
		TODOS OS TIPOS	-	-	-	-	8,3
		GASOLINA C	-	12,4	-	-	-
		ÁLCOOL	-	0,6	-	-	-
F I X A	OPERAÇÃO DE PROCESSO INDUSTRIAL		38,6 ⁵	12,0 ⁵	14,0 ⁵	17,1 ⁶	31,6 ⁶
	(Número de indústrias inventariadas)		(750)	(800)	(740)	(245) ⁷	(308) ⁷
	TOTAL		1725,9	404,8	404,8	38,2	66,0

1 - Gasolina C: gasolina contendo 22% de álcool anidro e 700ppm de enxofre (massa); 2 - Diesel: tipo metropolitano com 1100ppm de enxofre (massa); 3 - Emissão composta para o ar (partículas) e para o solo (impregnação); 4 - MP refere-se ao total de material particulado, sendo que as partículas inaláveis são uma fração deste total; 5 - Ano de consolidação do inventário: 1990; 6 - Ano de consolidação do inventário: 1998; 7 - Estas indústrias fazem parte da curva A e B que representam mais de 90% das emissões totais; CO: monóxido de carbono, HC: hidrocarbonetos totais, NO_x: óxidos de nitrogênio SO_x: óxidos de enxofre e MP: material particulado.

Tabela 2.2 - Contribuição relativa das fontes de poluição do ar na RMSP em 2002 (CETESB, 2003).

FONTE DE EMISSÃO		POLUENTES (%)				
		CO	HC	NO _x	SO _x	MP ₁₀ ¹
TUBO DE ESCAPAMENTO DE VEÍCULOS	GASOLINA C	45,9	20,8	12,8	23,8	8,0
	ÁLCOOL	12,3	5,7	3,1	-	-
	DIESEL	25,7	17,9	80,1	29,3	30,9
	TÁXI	0,1	0,1	0,2	0,8	0,2
	MOTOCICLETA E SIMILARES	13,8	7,8	0,3	1,3	0,9
CÁRTER E EVAPORATIVA	GASOLINA C	-	33,1	-	-	-
	ÁLCOOL	-	4,2	-	-	-
	MOTOCICLETA E SIMILARES	-	4,2	-	-	-
OPERAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE COMBUSTÍVEL	GASOLINA C	-	3,1	-	-	-
	ÁLCOOL	-	0,1	-	-	-
OPERAÇÃO DE PROCESSO INDUSTRIAL (1990)		2,2	3,0	3,5	44,8	10,0
RESSUSPENSÃO DE PARTÍCULAS		-	-	-	-	25,0
AEROSSÓIS SECUNDÁRIOS		-	-	-	-	25,0
TOTAL		100	100	100	100	100

¹ Contribuição conforme estudo de modelo receptor para partículas inaláveis.

A Tabela 2.3 apresenta os fatores de emissão da frota em 2002 (CETESB, 2003).

Tabela 2.3 - Fatores médios de emissão dos veículos em uso na RMSP em 2002 (CETESB, 2003).

FONTES DE EMISSÃO	TIPO DE VEÍCULO	FATOR DE EMISSÃO (g/km)				
		CO	HC	NO _x	SO _x	MP
TUBO DE ESCAPAMENTO	GASOLINA C	12,2	1,3	0,8	0,14	0,08
	ÁLCOOL	18,5	2,0	1,1	--	--
	DIESEL	17,8	2,9	13,0	0,43	0,81
	TÁXI	1,0	0,2	0,3	0,14	0,06
	MOTOCICLETA E SIMILARES	19,7	2,8	0,1	0,04	0,05
EMIÇÃO DO	GASOLINA C	-	2,0	-	-	-
CÁRTER E	ÁLCOOL	-	1,5	-	-	-
EVAPORATIVA	MOTOCICLETA E SIMILARES	-	1,4	-	-	-
PNEUS	TODOS OS TIPOS	--	--	--	--	0,07

2.5 Poluição Atmosférica e a Saúde Humana

Os efeitos da poluição atmosférica na saúde humana já estão bem estabelecidos em todo o mundo. Já foi demonstrado que áreas urbanas são mais afetadas que áreas rurais, especialmente devido a várias fontes de poluição estacionárias, entre as quais encontram-se a frota veicular e as indústrias (Ferreira et al., 2006). Já foram observadas associações entre poluentes urbanos e problemas cardiovasculares, e ainda com uma maior incidência de certos tipos de câncer (Saldiva et al., 2000, Lin et al., 2003, apud Ferreira et al., 2006). Mesmo pessoas que vivem em locais distantes de fontes emissoras de poluentes sofrem as consequências da poluição atmosférica. Um estudo na área de medicina, por exemplo, registrou a ocorrência de significativas alterações na pressão sanguínea e frequência cardíaca em pessoas que freqüentam habitualmente o Parque do Ibirapuera, uma das maiores áreas verdes de São Paulo, situado na zona Sul, e essas alterações foram relacionadas a aumentos da concentração de NO_x e seus derivados na atmosfera (Della De' a, 2003, apud Ferreira et al., 2006).

O nível de poluição do ar é medido pela quantificação das substâncias poluentes presentes neste ar. Conforme a Resolução CONAMA n° 3, de

28/06/1990, considera-se “poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade” (CETESB, 2005).

A variedade de substâncias que podem estar presentes na atmosfera é muito grande. No entanto, com relação a sua origem, os poluentes podem ser classificados em (CETESB, 2005):

- poluentes primários: aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão;
- poluentes secundários: aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e/ou constituintes naturais na atmosfera.

A Tabela 2.4 mostra um quadro geral dos principais poluentes considerados indicadores da qualidade do ar.

Tabela 2.4 - Fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera (CETESB, 2003).

POLUENTE	CARACTERÍSTICAS	FONTES PRINCIPAIS	EFEITOS GERAIS SOBRE A SAÚDE	EFEITOS GERAIS AO MEIO AMBIENTE
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho < 100 micra.	Processos industriais, veículos motorizados (exaustão), poeira de rua ressuspenso, queima de biomassa. Fontes naturais: pólen, aerossol marinho e solo.	Quanto menor o tamanho da partícula, maior o efeito à saúde. Causam efeitos significativos em pessoas com doença pulmonar, asma e bronquite.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo.
Partículas inaláveis (MP ₁₀) e Fumaça	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensas no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho < 10 micra.	Processos de combustão (indústria e veículos automotores), aerossol secundário (formado na atmosfera).	Aumento de atendimentos hospitalares e mortes prematuras.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo.
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	Gás incolor, com forte odor, semelhante ao gás produzido na queima de palitos de fósforos. Pode ser transformado a SO ₃ , que na presença de vapor de água, passa rapidamente a H ₂ SO ₄ . É um importante precursor dos sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis.	Processos que utilizam queima de óleo combustível, refinaria de petróleo, veículos a diesel, polpa e papel.	Desconforto na respiração, doenças respiratórias, agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares já existentes. Pessoas com asma, doenças crônicas de coração e pulmão são mais sensíveis ao SO ₂ .	Pode levar à formação de chuva ácida, causar corrosão aos materiais e danos à vegetação: folhas e colheitas.
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	Gás marrom avermelhado, com odor forte e muito irritante. Pode levar a formação de ácido nítrico, nitratos (o qual contribui para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera) e compostos orgânicos tóxicos. Gás incolor, inodoro e insípido.	Processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usinas térmicas que utilizam óleo ou gás, incinerações.	Aumento da sensibilidade à asma e a bronquite, abalar a resistência às infecções respiratórias.	Pode levar à formação de chuva ácida, danos à vegetação e à colheita.
Monóxido de Carbono (CO)		Combustão incompleta em veículos automotores.	Altos níveis de CO estão associados a prejuízo dos reflexos, da capacidade de estimar intervalos de tempo, no aprendizado, de trabalho e visual.	
Ozônio (O ₃)	Gás incolor, inodoro nas concentrações ambientais e o principal componente da névoa fotoquímica.	Não é emitido diretamente à atmosfera. É produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.	Irritação nos olhos e vias respiratórias, diminuição da capacidade pulmonar. Exposição a altas concentrações pode resultar em sensações de aperto no peito, tosse e chiado na respiração. O O ₃ tem sido associado ao aumento de admissões hospitalares.	Danos às colheitas, à vegetação natural, plantações agrícolas; plantas ornamentais.

É importante frisar que, mesmo mantidas as emissões, a qualidade do ar pode mudar em função das condições meteorológicas que determinam uma maior ou menor diluição dos poluentes. É por isso que a qualidade do ar piora com relação aos parâmetros CO, MP e SO₂ durante os meses de inverno, quando as condições meteorológicas são mais desfavoráveis à dispersão dos poluentes. Já em relação à formação do ozônio, este poluente apresenta maiores concentrações na primavera e verão, devido a maior intensidade da luz solar. A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera vai definir o nível de qualidade do ar, que determina por sua vez o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores. A determinação sistemática da qualidade do ar deve ser, por questões de ordem prática, limitada a um restrito número de poluentes, definidos em função de sua importância e dos recursos materiais e humanos disponíveis. De uma forma geral, a escolha recai sempre sobre um grupo de poluentes que servem como indicadores de qualidade do ar, consagrados universalmente: dióxido de enxofre (SO₂), material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂). A razão da escolha desses parâmetros como indicadores de qualidade do ar está ligada à sua maior frequência de ocorrência e aos efeitos adversos que causam ao meio ambiente.

Quando se determina a concentração de um poluente na atmosfera, mede-se o grau de exposição dos receptores (seres humanos, outros animais, plantas, materiais) como resultado final do processo de lançamento deste poluente na atmosfera a partir de suas fontes de emissão e suas interações na atmosfera, do ponto de vista físico (diluição) e químico (reações químicas).

A Trad-SHM foi utilizada para verificar o potencial mutagênico da contaminação atmosférica no Parque do Ibirapuera, em São Paulo, no período de Setembro de 2002 a Agosto de 2003. As maiores taxas de mutação no clone KU-20 foram observadas em condições de altas médias mensais de NO₂ e concentrações de pico de NO durante o dia, mostrando que os efeitos mutagênicos foram originados da poluição veicular (Ferreira et al., 2006).

Em estudo realizado na cidade de São Paulo (Martins et al., 2002), investigaram-se os efeitos causados pela poluição atmosférica na morbidade por pneumonia e gripe em idosos entre 1996 e 1998. Verificou-se que O₃ e SO₂ estão diretamente associados à pneumonia e à gripe. Pôde-se observar que um

aumento interquartil (25%-75%) para o O_3 ($38,80 \mu g m^{-3}$) e SO_2 ($15,05 \mu g m^{-3}$) levaram a um acréscimo de 8,07% e 14,51%, respectivamente, no número de atendimentos por pneumonia e gripe em idosos, mostrando que a poluição promove efeitos adversos na saúde de idosos.

Conceição et al. (2001) avaliaram a relação entre a mortalidade infantil e a poluição atmosférica na cidade de São Paulo, de 1994 a 1997. As variáveis tempo, temperatura, umidade e concentrações de poluentes (dados obtidos da CETESB e do Instituto de Astronomia e Geofísica da USP) foram associadas a índices de mortalidade infantil por doenças respiratórias em crianças com idades abaixo de 5 anos. Foram observadas significativas associações entre a mortalidade e concentrações de CO , SO_2 e MP_{10} . De acordo com o modelo estatístico adotado, e considerando a média da concentração dos poluentes durante o período de estudo, a proporção de mortes por doenças respiratórias estimadas, atribuídas a CO , SO_2 e MP_{10} , quando consideradas individualmente, é cerca de 15, 13 e 7%, respectivamente.

Gonçalves et al. (2006) analisaram a admissão em hospitais da rede pública de São Paulo por doenças respiratórias de crianças com idades inferiores a 13 anos de 1997 a 2000, e sua associação com os níveis de poluição no período, dados por parâmetros como MP_{10} , O_3 , SO_2 , CO e NO_2 (dados da CETESB) e com dados meteorológicos (temperatura, umidade relativa e velocidade do vento). Os métodos estatísticos utilizados foram baseados na análise de componentes principais. Resultados preliminares mostraram que as variáveis meteorológicas desempenham o principal papel no surgimento de doenças respiratórias, seguido pelo ozônio.

Um estudo desenvolvido na Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo constatou que a poluição das grandes cidades, como é o caso de São Paulo, pode provocar um crescimento no número de mortes entre recém-nascidos. A pesquisa analisou a relação entre a concentração de gases poluentes na atmosfera e o número de mortes de crianças recém-nascidas entre 1 e 28 dias de vida na capital paulista. Houve um crescimento de 6,3% no número de mortes entre as crianças durante os dias em que a poluição atmosférica foi mais intensa. Os resultados obtidos mostraram que a poluição causa inflamações graves nas vias aéreas dos recém-nascidos, que acabam morrendo de forma prematura em decorrência dessas infecções. Detectou-se a

presença de dióxido de enxofre e materiais particulados como metais pesados e poeira no ar paulistano. Os números oficiais da mortalidade em São Paulo, obtidos no Programa de Aprimoramento de Informação sobre a Mortalidade (Proaim), foram cruzados com os dados referentes às condições meteorológicas oferecidos pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB) (Lin, C.A., 2004).

Ainda não existem muitas informações sobre os efeitos da inalação de metais na saúde humana. Segundo Saldiva (2005), o nosso sistema respiratório não está preparado para inalar metais, e não se sabe exatamente quais os componentes químicos que são realmente tóxicos para o organismo e quais seus mecanismos de ação no corpo humano. Os metais de transição, por exemplo, que têm mais de um estado de valência, são importantes nos estudos de efeitos da poluição atmosférica na saúde humana, mas não se conhece seu mecanismo de absorção. Por outro lado, todos os elementos traço são tóxicos se a sua absorção por inalação ou por ingestão for excessiva.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Locais de Monitoramento

Obteve-se, junto à CETESB, a autorização para utilização das suas estações medidoras de qualidade do ar para o presente estudo. Definiu-se o número de pontos de amostragem, levando em consideração uma distribuição geográfica abrangente, a natureza distinta das fontes de emissão de poluentes (veicular e industrial) e, ainda, optou-se por estações meteorológicas, que apresentam um maior número de dados coletados pela CETESB. A Figura 3.1 mostra as estações escolhidas: Parque Dom Pedro II (DP), Santana (ST), Parque do Ibirapuera (IB), São Caetano do Sul (SC), Congonhas (CG), Cerqueira César (CC), Santo André (SA), São Miguel Paulista (SM), Mauá (MA) e Pinheiros (PI).

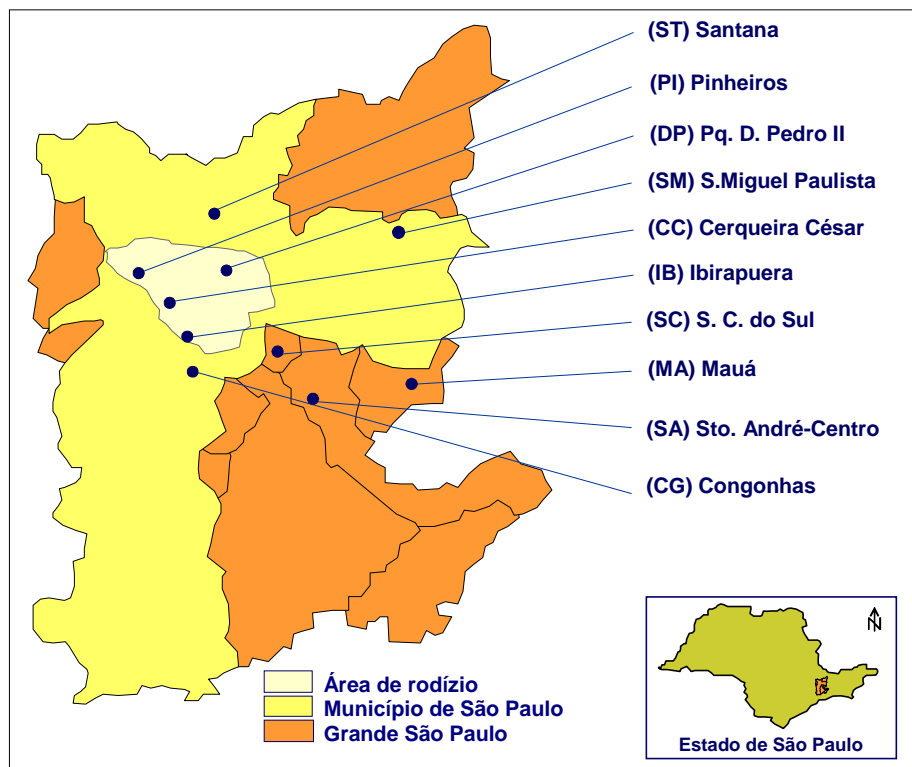


FIGURA 3.1 - Locais de monitoramento na RMSP

A Tabela 3.1 apresenta os endereços dos locais de monitoramento na RMSP.

Tabela 3.1 - Endereço das Estações de Monitoramento da CETESB

Estação de Monitoramento	Endereço	Código
Parque D. Pedro II	Parque Dom Pedro II, 319 – Centro	DP
Santana	Av. Santos Dumont, 1019 – Santana Parque de Material Aeronáutico	ST
Ibirapuera	Av. Manoel da Nóbrega, 1985 Parque do Ibirapuera – Setor 25	IB
São Caetano do Sul	Rua Aurélia, s/n.º - Vila Paula E. M. I. “Fernando Pessoa”	SC
Congonhas	Al. dos Tupiniquins, 1571 – Aeroporto E. M. “Prof. J. C. da Silva Borges”	CG
Cerqueira César	Av. Dr. Arnaldo, 725 – Cerqueira César Faculdade de Saúde Pública da USP	CC
Santo André – Centro	Rua das Caneleiras, 101 – Centro Parque Municipal Duque de Caxias	SA
São Miguel Paulista	Rua Diego Calado, 112 – São Miguel Pta. EEI "Antonio Lapenna" (Fones: 6297-0178/9084)	SM
Mauá	EE 1.º 2.º Graus “Prof. ^a Therezinha Sartori” Rua Vitorino Del’Antonia, 150	MA
Pinheiros	Av. Prof. Frederico Hermann Júnior, 345 CETESB	PI

Foram realizadas 5 campanhas de coleta, a saber:

- Período de Exposição A: Abril a Maio de 2002
- Período de Exposição B: Junho a Julho de 2002
- Período de Exposição C: Novembro de 2002 a Janeiro de 2003
- Período de Exposição D: Fevereiro a Abril de 2003
- Período de Exposição E: Abril a Maio de 2003

Não foi possível realizar o monitoramento no período de Agosto a Outubro de 2002, devido a dificuldades logísticas, para obtenção e distribuição das plantas.

3.2 Obtenção da *Tillandsia usneoides*

Uma das dificuldades encontradas no início do projeto foi a obtenção de uma fonte constante e uniforme da bromélia. Após várias tentativas de contacto com fornecedores de bromélias, foi possível chegar a um produtor da região de Mogi das Cruzes, que forneceu a planta já colhida, o que, no entanto, não nos permitiu ter controle sobre o local da coleta, apesar de ter sido descrito por ele como uma área afastada de fontes poluentes e de tráfego de veículos. Os primeiros ensaios foram realizados com essas plantas.

Posteriormente, foi possível chegar, por meio do produtor de bromélias, ao local onde as amostras de *T. usneoides* foram coletadas. O local fica dentro de uma fazenda em Mogi das Cruzes, a cerca de 60 km da cidade de São Paulo, num local com vegetação fechada, de difícil acesso, por se encontrar dentro de região de brejo, cortada por um pequeno rio, e que fica inundada em época de chuva. As amostras de *T. usneoides* foram provenientes de uma área de Mata Atlântica conservada, situada em propriedade particular, na periferia do município de Mogi das Cruzes - SP, em um bairro chamado Tijuco Preto. Este local controle foi escolhido por ser uma região pouco atingida por material particulado, fumaça e poluentes aéreos como um todo. Todas as amostras foram coletadas de uma mesma área, visando garantir uma procedência única, para realizar o biomonitoramento com condições uniformes.

Deve-se observar que esta bromélia, especificamente, não precisa ser cultivada, cresce naturalmente e é vendida principalmente para ornamentação de

arranjos florais. Uma vez feitos os contactos com o responsável pela fazenda, foi possível fazermos nós mesmos a coleta das amostras, o que nos garantiu a procedência das amostras e o trabalho com plantas vivas e saudáveis. As Figuras 3.2 e 3.3 e 3.4 mostram amostras da planta em seu habitat e sua coleta.



FIGURA 3.2 - *Tillandsia usneoides* no seu habitat, em Mogi das Cruzes



FIGURA 3.3 - Coleta das amostras de *Tillandsia usneoides*



FIGURA 3.4 - Amostra de *Tillandsia usneoides* coletada

3.3 Exposição da *Tillandsia usneoides*

Empregou-se o chamado biomonitoramento ativo, que consiste em transferir as plantas coletadas em locais não poluídos para a área a ser monitorada. Este método é adotado porque, em locais urbanos poluídos, há ausência de vegetação. Cada amostra para exposição consistiu de 5 g de plantas, amarradas por fios de teflon a um aparador giratório (6 amostras por aparador), que girava com o vento, de modo a garantir um contacto homogêneo com os contaminantes do ar (Figuras 3.5 e 3.6). Depois de dois meses de exposição, as amostras de *Tillandsia usneoides* foram levadas para análise e substituídas por novas, garantindo, dessa maneira, um monitoramento contínuo dos pontos escolhidos durante um período de 12 meses.

Foram realizadas 5 campanhas (exposição das plantas por 8 semanas e, após esse tempo, troca por novas amostras por mais 8 semanas) com plantas provindas dessa reserva e as amostras "controle" foram as expostas no próprio local de coleta. Assim, apesar de a planta estar fixada ao aparador utilizado nas estações da CETESB, ficam mantidas as condições da amostra no seu ambiente natural.

As amostras de *T. usneoides* nos locais de estudo e no local de controle permaneceram verdes durante o período de monitoração, mostrando até algum

crescimento. Isso indica que as plantas estavam fisiológica e metabolicamente capazes de acumular elementos da atmosfera. Sob esse aspecto, a espécie mostrou ser adequada para estudos de monitoramento ativo em ambientes urbanos, tais como a região metropolitana de São Paulo.



FIGURA 3.5 - Exposição da *Tillandsia usneoides*



FIGURA 3.6 - Estação da Rede Telemétrica no Parque do Ibirapuera

3.4 Procedimento Analítico

As amostras foram analisadas por duas técnicas: Análise por Ativação com Nêutrons (NAA) e Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplada (ICP-MS).

3.4.1 Análise por Ativação com Nêutrons

3.4.1.1 Preparação das amostras e padrões

No laboratório, as amostras foram secas em estufa com circulação de ar, a 40° C, e estocadas em dessecador até a análise.

A preparação das amostras requereu também uma série de experimentos e tentativas para se chegar a estabelecer a melhor forma de preparo.

A questão da lavagem ou não da planta é um assunto controverso, quando se trata de biomonitoramento. De acordo com as conclusões do Workshop - *Improvements of Trace Element Determinations in Plant Matrices* (Quevauviller, 1995), a lavagem é uma etapa crítica para a análise da planta. A lavagem pode resultar em distinguir entre a presença física de partículas de solo e elementos derivados do solo capturados pela planta (Wolterbeek & Bode, 1995). A eficiência da lavagem irá também depender da estrutura da superfície da planta, i.e., podem ocorrer diferenças significativas entre superfícies lisas e rugosas (Quevauviller, 1995). No caso da *Tillandsia usneoides*, o talo e as folhas são completamente cobertos por escamas, que são responsáveis pela maior parte da absorção de água e de aerossóis (Brighina et al., 1997). Neste trabalho, as amostras de *T. usneoides* não foram lavadas antes das análises, seguindo o procedimento geralmente adotado para biomonitoramento (Quevauviller, 1995) e, particularmente, para estudos de biomonitoramento usando o gênero *Tillandsia* como biomonitor (Calasans & Malm, 1997; Brighina et al., 1997; Amado Filho et al., 2002; Husk et al., 2004). Este procedimento assegurou que elementos provenientes da deposição seca também fossem medidos (Calasans & Malm, 1997).

A *Tillandsia usneoides*, devido à sua morfologia, é muito difícil de ser moída e homogeneizada, mesmo depois de seca. Tentou-se então moer a amostra após

liofilização, o que facilitou um pouco, mas não resultou na homogeneidade desejada. O procedimento adotado inicialmente no preparo das amostras foi, primeiramente, secá-las até peso constante em estufa com circulação de ar a 40° C, para prevenir a perda de elementos voláteis. Após esse procedimento, as amostras foram trituradas em liquidificador com lâminas de titânio, para evitar a contaminação com elementos presentes no aço, e posteriormente homogeneizadas em almofariz de ágata. Esse procedimento é trabalhoso e demorado, além de requerer muito tempo de moagem manual no almofariz de ágata, para a obtenção de uma amostra bem homogênea. Este foi o procedimento adotado até o recebimento do moinho vibratório de ágata, de bolas (Pulverisette 0, Frisch), que substituiu a moagem manual, facilitando muito o trabalho, por ser bem mais rápido e tornar a amostra pulverizada a granulometria de 200 mesh, o que garantiu a homogeneidade da amostra e a representatividade da análise. Os moinhos de ágata podem contaminar o material moído (Markert, 1995) principalmente por SiO₂ (99.91% da composição da ágata), óxidos de alumínio e de sódio (0.02% da composição da ágata) e óxidos de ferro, potássio, manganês, cálcio e magnésio (0.01% da composição da ágata). A contaminação da amostras pela ágata pode ser considerada desprezível para os elementos analisados neste trabalho.

Duzentos miligramas de amostra foram pesados em envelopes de polietileno, previamente limpos com solução diluída de ácido nítrico. Utilizou-se uma balança analítica Mettler com precisão de 0,05 mg. Os envelopes foram selados a quente com uma seladora elétrica.

Foram preparados padrões dos elementos de interesse, pipetando-se alíquotas convenientes de soluções padrão destes elementos, preparadas a partir de reagentes espectroscopicamente puros ou de soluções padrão comerciais (SPEX), em frações com cerca de 1 cm² de papel de filtro Whatman No. 40. Após secagem sob lâmpada de raios infravermelhos, os papéis de filtro assim preparados foram acondicionados em envelopes de polietileno, similares ao utilizados na preparação das amostras. Para validação do método foi utilizado o material biológico de referência Orchard Leaves (NIST SRM 1571). Cerca de 200 mg desse material foram pesados e preparados da mesma forma que a amostra.

3.4.1.2 Irradiação das amostras e determinação das concentrações

Amostras e padrões foram acondicionados em recipientes de polietileno (para irradiações curtas) e recipientes de alumínio (para irradiações longas), especialmente desenvolvidos para uso no reator nuclear IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP.

Para a determinação de Al, Ti, V, Cl, Mg and Mn que, por ativação com nêutrons, dão origem a radioisótopos de meia-vida curta ($< 20\text{h}$), amostras e padrões foram irradiados no reator nuclear IEA-R1, por 5 minutos, em um fluxo de nêutrons de $4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Para os demais elementos analisados (As, Ba, Br, Co, Cr, Fe, K, Mo, Na, Rb, Sb, Sc, Th, Zn, e os elementos terras raras La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb e Yb), amostras e padrões foram irradiados por 16 horas, em um fluxo de nêutrons térmicos de $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. As medidas da atividade induzida foram realizadas utilizando-se um detector de Ge hiperpuro GX20190 e um analisador multicanal Canberra S-100, com resolução (FWHM) do sistema de 1.90 keV para o pico de raios gama de 1332 keV do ^{60}Co . Para a irradiação de 5 minutos, o tempo de decaimento foi de 3 minutos. Duas séries de contagem foram realizadas após a irradiação de 16 horas; a primeira após 5 a 7 dias da irradiação e a segunda após 15 a 20 dias de decaimento. Os espectros de raios gama foram processados utilizando-se o programa VISPECT, que calcula as energias e as áreas dos picos dos espectros gerados.

As concentrações dos elementos foram calculadas pelo método de Análise por Ativação com Nêutrons Comparativo, utilizando-se o programa ESPECTRO desenvolvido no LAN-CRPq.

A Tabela 3.2. apresenta um resumo das condições analíticas utilizadas. A Tabela 3.3 apresenta os elementos analisados e as características nucleares dos radioisótopos utilizados nas análises.

Os radioisótopos de meia-vida curta foram determinados apenas na primeira campanha. Devido à reforma na estação pneumática do Laboratório de Análise por Ativação Neutônica (LAN-CRPq), onde são feitas as irradiações para determinação de radioisótopos de meia-vida curta, a partir da segunda campanha foram determinados apenas os radioisótopos de meia-vida longa (acima de 15 horas).

TABELA 3.2 - Resumo das condições analíticas

Elementos	Fluxo de Nêutrons (n cm ⁻² s ⁻¹)	Tempo		
		Irradiação	Decaimento	Contagem
Al, Ti, V, Cl e Mn	4x10 ¹¹	1 a 5 min	3 min	3 min
As, Br, K, Na, Sb, e as terras raras La, Nd, Sm e Tb	5x10 ¹² a 1x10 ¹³	16 horas	5 a 7 dias	2 a 10 horas
Ba, Co, Cr, Fe, Rb, Sc, Th, Zn, e as terras raras Ce, Eu			15 a 20 dias	2 a 10 horas

TABELA 3.3 – Radioisótopos utilizados e suas principais características nucleares

Elemento	Radioisótopo	Meia-vida	Energia (keV)
Al	²⁸ Al	2,24 min	1778,99
As	⁷⁶ As	26,32 h	559,10
Ba	¹³¹ Ba	11,5 d	496,26
Br	⁸² Br	35,3 h	776,52
Ca	⁴⁷ Ca	4,54 d	159,38/1297,09
Ce	¹⁴¹ Ce	32,5 d	145,4
Cl	³⁸ Cl	37,2 min	1642,69
Co	⁶⁰ Co	5,24 a	1332,2
Cr	⁵¹ Cr	27,8 d	320,0
Cs	¹³⁴ Cs	2,7 a	795,8
Eu	¹⁵² Eu	12,2 a	1407,5
Fe	⁵⁹ Fe	45,1 d	1098,6
K	⁴² K	12,36 h	1524,58
La	¹⁴⁰ La	47,27 h	328,6/1595,4
Lu	¹⁷⁷ Lu	6,75 d	208,4
Mn	⁵⁶ Mn	2,58 h	846,7/1810,72
Na	²⁴ Na	14,96 h	1368,60
Nd	¹⁴⁷ Nd	11,1 d	91,4/531,0
Rb	⁸⁶ Rb	18,66 d	1076,6
Sb	¹²² Sb	2,70d	564,2
	¹²⁴ Sb	60,2d	1691,0
Sc	⁴⁶ Sc	83,9 d	889,4
Sm	¹⁵³ Sm	47,1 h	103,2
Tb	¹⁶⁰ Tb	73 d	879,4
Th	²³³ Pa	27 d	311,8
U	²³⁹ Np	2,35 d	277,5
V	⁵² V	3,75 min	1434,8
Yb	¹⁷⁵ Yb	101 h	396,1
	¹⁶⁹ Yb	30,6 d	197,8
Zn	⁶⁵ Zn	245 d	1115,4

3.4.2 Espectroscopia de Massa com Fonte de Plasma Induzido

As amostras também foram analisadas pela técnica de espectroscopia de massa com fonte de plasma indutivamente acoplada para a determinação daqueles elementos de interesse que não puderam ser analisados pela análise por ativação com neutrônica. Estes elementos foram: Cd, Co, Cu, Pb, Ni, Sb e V. No caso do Pb, isso se deu devido às suas características nucleares não serem favoráveis para a ativação neutrônica. As concentrações de Cd e Ni estavam abaixo do limite de detecção do método. Co e Sb foram analisados tanto por ativação neutrônica como por ICP-MS. No caso do Cu e do V, os radioisótopos formados apresentam meias-vidas curtas, de 5,1 min (^{66}Cu) e de 3,76 min (^{52}V), e seria necessário um sistema apropriado para irradiações curtas (pneumático) que, no período de realização do trabalho, estava fora de uso.

Estes elementos foram analisados nos laboratórios do *Internationales Hochschul Institut*, IHI Zittau, na Alemanha.

3.4.2.1 Preparação das amostras

Alíquotas das mesmas amostras analisadas pela técnica de AAN foram digeridas com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio em forno de microondas dentro de recipientes de teflon. O equipamento utilizado para as medidas era da marca Perkin-Elmer modelo Elan DRC (Figueiredo et al., 2006).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Controle de Qualidade dos Procedimentos Analíticos

Com o objetivo de garantir-se a fidelidade dos resultados obtidos, foram testados os procedimentos para a preparação das amostras e as metodologias analíticas utilizadas neste trabalho.

4.1.1 Preparação das amostras: teste de homogeneidade

Para verificar a homogeneidade das amostras, duas amostras de *Tillandsia usneoides* foram divididas em duas alíquotas que foram submetidas separadamente a um fluxo de nêutrons de $4 \cdot 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por 5 minutos e à espectrometria gama. Os elementos Mg, Mn, Na, V, Cl e Al foram determinados, e os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.1, e mostraram uma reprodutibilidade melhor que 10% para os elementos analisados, o que demonstrou a homogeneidade das amostras.

Tabela 4.1 - Elementos traço ($\mu\text{g g}^{-1}$) determinados em diferentes alíquotas da mesma amostra para verificar a homogeneidade

Elemento	Amostra 1		Amostra 2	
	Alíquota 1	Alíquota 2	Alíquota 1	Alíquota 2
Al	2684 ± 30	2828 ± 34	1209 ± 17	1284 ± 16
Cl	991 ± 53	929 ± 41	522 ± 33	552 ± 38
Mn	216 ± 7	223 ± 7	325 ± 10	322 ± 10
Mo	2248 ± 103	2364 ± 104	2107 ± 96	2274 ± 99
Na	827 ± 50	919 ± 39	613 ± 31	613 ± 37
V	$6,3 \pm 0,2$	$6,3 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$

4.1.2 AAN: Controle de Qualidade e Limites de Detecção

A validação do método de análise por ativação com nêutrons com relação à precisão e exatidão foi feita pela análise do material de referência Orchard Leaves NIST SRM 1571. Os resultados obtidos, assim como os limites de detecção, estão na tabela 4.2. Os resultados são a média de 6 replicatas e os erros associados representam um desvio padrão. O método mostrou exatidão e precisão melhores que 15% para a maioria dos elementos. Os limites de detecção foram calculados utilizando o critério de Currie (Currie, 1968) e são adequados para a determinação de elementos traço nesse tipo de matriz.

4.1.2.1 Z-Score

Para verificar a exatidão dos resultados foi aplicado o critério do z-score (Bode, 1996). Se $|Z| < 2$, o desempenho do laboratório pode ser considerado satisfatório, mostrando que o desvio do valor certificado é igual ou menor que 25%. Z scores entre 2 e 3 indicam que os resultados são de qualidade questionável. Pode-se observar que os resultados obtidos apresentaram $|Z| < 1$ e que os dados são aleatoriamente maiores ou menores que os valores recomendados, indicando não haver erros sistemáticos nas medidas (Figura 4.1).

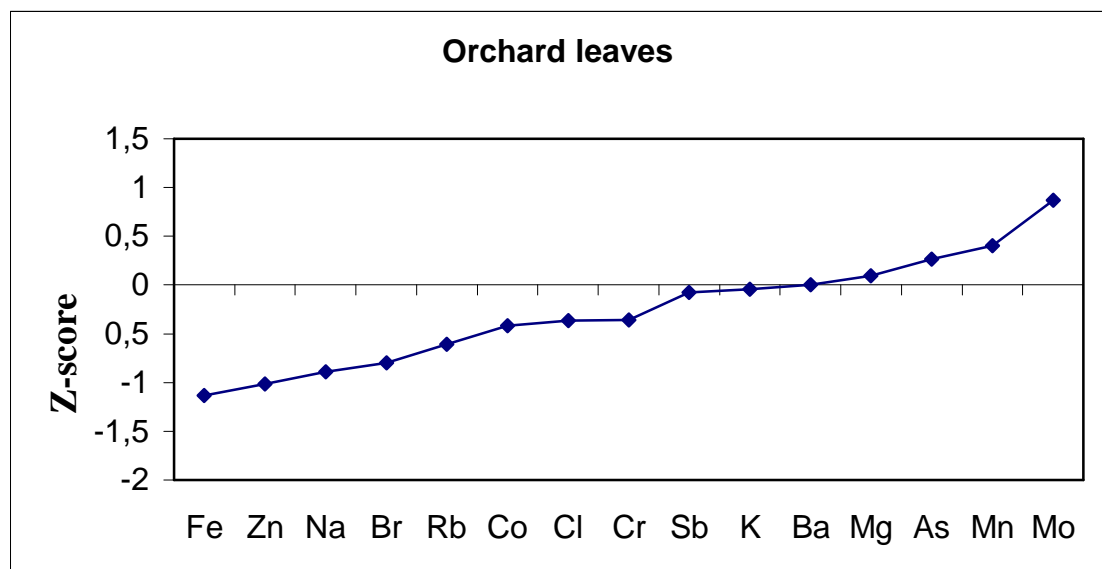


FIGURA 4.1 - Carta controle (z-score) para os resultados obtidos na análise do material de referência Orchard Leaves.

TABELA 4.2 - Concentrações elementares e limites de detecção obtidos para o material de referência Orchard Leaves SRM 1571

Elemento	Orchard Leaves		
	Este trabalho	NIST, 1977	Limites de detecção
As (ng g ⁻¹)	10,3 ± 0,3	10 ± 2	0,17
Ba (µg g ⁻¹)	44 ± 3	(44)	3,5
Br (µg g ⁻¹)	9,1 ± 0,1	(10)	0,057
Cl (µg g ⁻¹)	675 ± 43	(690)	41
Co (µg g ⁻¹)	0,183 ± 0,02	(0,2)	0,002
Cr (µg g ⁻¹)	2,47 ± 0,02	2,6 ± 0,3	0,17
Fe (µg g ⁻¹)	277 ± 7	300 ± 20	8,5
K (%)	1,46 ± 0,09	1,47 ± 0,03	0,787
Mg (%)	0,63 ± 0,05	0,62 ± 0,02	0,72
Mn(µg g ⁻¹)	94 ± 4	91 ± 4	0,25
Mo(µg g ⁻¹)	0,43 ± 0,06	0,37 ± 0,08	0,06
Na (µg g ⁻¹)	76 ± 6	82 ± 6	1
Rb (µg g ⁻¹)	11,2 ± 0,4	12 ± 1	0,35
Sb (µg g ⁻¹)	2,87 ± 0,01	2,9 ± 0,3	0,023
Sc (µg g ⁻¹)	64 ± 1	-	1,2
Th (ng g ⁻¹)	42 ± 4	64 ± 6	0,006
Zn (µg g ⁻¹)	22,5 ± 0,1	25 ± 3	0,32
La (µg g ⁻¹)	1,11 ± 0,01	(1)	0,006
Ce (µg g ⁻¹)	1,24 ± 0,08	(0,9)	0,12
Nd (µg g ⁻¹)	0,62 ± 0,09	(0,57)	0,37
Sm(µg g ⁻¹)	0,12 ± 0,01	(0,1)	0,002
Eu (µg g ⁻¹)	0,015 ± 0,001	(0,021)	0,002
Yb (µg g ⁻¹)	0,020 ± 0,002	(0,025)	0,005

Valores em parênteses correspondem a valores de informação

4.1.3 ICP-MS: Análise de padrões

Para a avaliação da precisão e exatidão dos resultados obtidos pela técnica de ICP-MS foram analisados três materiais de referência: Peach Leaves (NIST SRM 1547), Tea (GBW 08505) e White Cabbage (BCR 679). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.3. Observa-se que apresentam exatidão melhores que 15% para os valores obtidos quando comparados aos valores recomendados.

TABELA 4.3 - Concentrações elementares os materiais de referência Peach Leaves (NIST SRM 1547), Tea (GBW 08505) and White Cabbage (BCR 679).

Elementos	Peach Leaves		Tea		White Cabbage	
	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado
Cd ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,023	$0,026 \pm 0,003$	0,04	$0,032 \pm 0,005$	1,53	$1,66 \pm 0,07$
Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,08	(0,07)	0,22	(0,2)	Na	(0,015~0,035)
Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3,7	$3,7 \pm 0,4$	16,2	$16,2 \pm 1,9$	3,0	$2,89 \pm 0,09$
Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)	na	$0,69 \pm 0,09$	7,94	$7,61 \pm 0,48$	27,3	$27,0 \pm 0,6$
Sb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,02	(0,02)	na	$0,037 \pm 0,003$	0,022	$0,0206 \pm 0,0014$
Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,9	$0,87 \pm 0,03$	1,11	$1,06 \pm 0,10$	Na	(0,4~1,2)
V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,31	$0,37 \pm 0,03$	na	---	Na	---

na = não analisado

4.1.3.1 Z-Score

Novamente foi aplicado o critério do z-score (Bode, 1996). Os resultados obtidos para os materiais Peach Leaves (NIST SRM 1547), Tea (GBW 08505) e White Cabbage (BCR 679) são apresentados nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente.

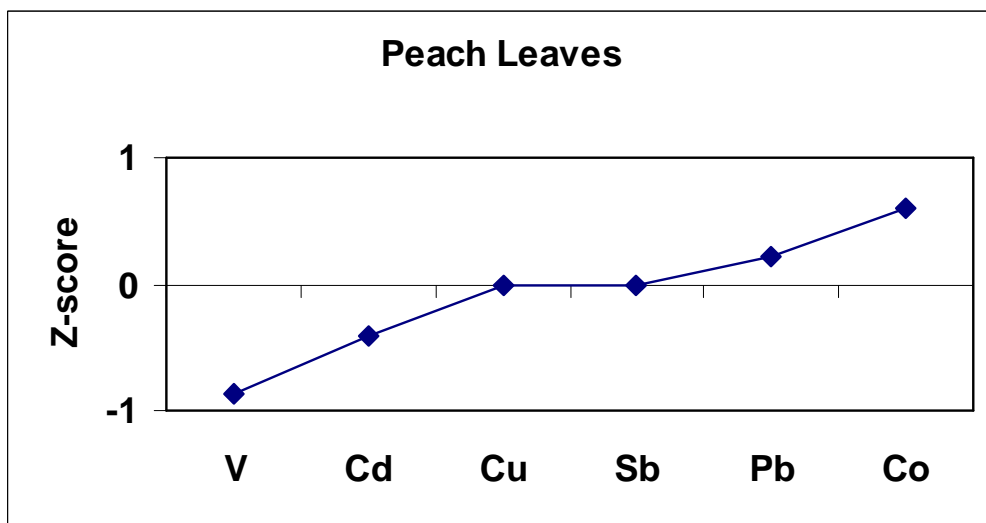


FIGURA 4.2 - Carta controle (z-score) para os resultados obtidos na análise do material de referência Peach Leaves

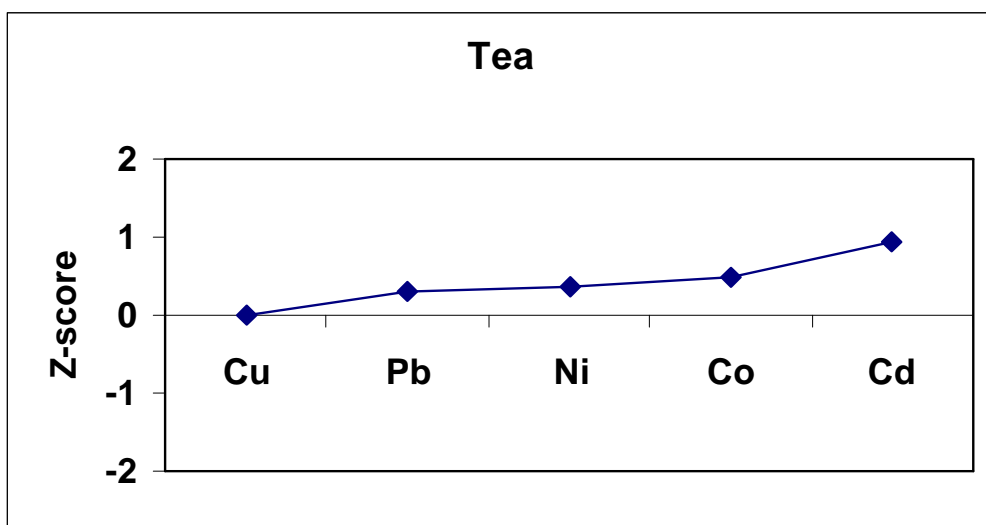


FIGURA 4.3 - Carta controle (z-score) para os resultados obtidos na análise do material de referência Tea

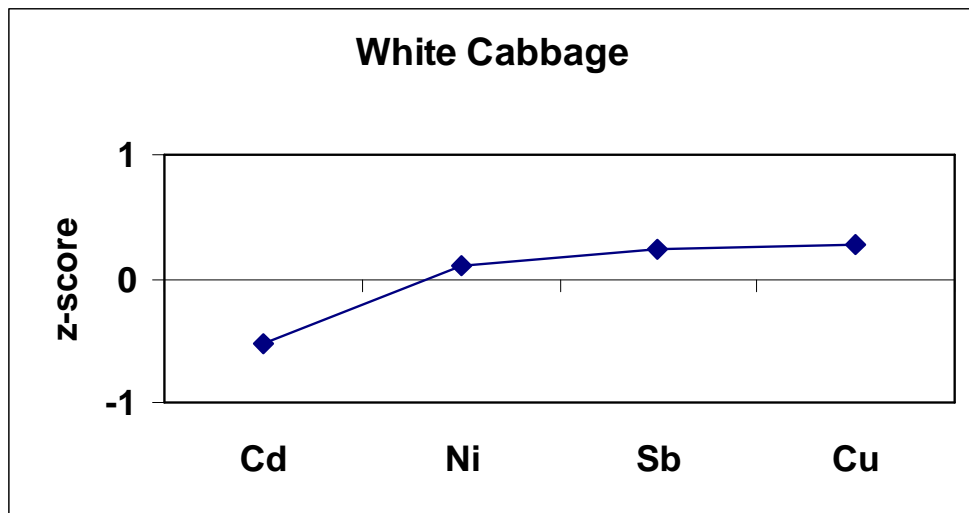


FIGURA 4.4 - Carta controle (z-score) para os resultados obtidos na análise do material de referência White Cabbage

Os resultados obtidos mostraram $|Z| < 1$, indicando boa concordância com os valores recomendados e ausência de erros sistemáticos.

4.2 Valores de concentração e de porcentagem de enriquecimento

Os resultados obtidos para as concentrações dos elementos analisados nas amostras de *Tillandsia usneoides* estão nas tabelas 4.4 a 4.8 (resultados obtidos por AAN) e tabelas 4.9 a 4.13 (resultados obtidos por ICP-MS).

As figuras 4.5 a 4.21 mostram o enriquecimento em concentração dos elementos nas plantas de *T. usneoides* expostas nos locais de monitoramento em relação à concentração na planta no local de controle durante o período de monitoramento. Esta relação, em porcentagem, foi calculada por:

$$RC_E = (CE_A - CE_C / CE_C) \times 100, \quad \text{equação 1}$$

onde:

RC_E = Enriquecimento (%) da concentração do elemento E

CE_A = Concentração do elemento E na amostra

CE_C = Concentração do elemento E na amostra controle

TABELA 4.4 - Concentrações de elementos obtidas na *Tillandsia usneoides* em São Paulo ($\mu\text{g g}^{-1}$) por NAA.

Período de Exposição: Abr-Mai/2002 (A).

Element	CT (Controle)	ST (Santana)	IB (Ibirapuera)	CG (Congonhas)	AS (Sto. André)	SC (S. Caetano)	MA (Mauá)	CC (Cerq. César)	PI (Pinheiros)	DP (Pq.D. Pedro)	SM (S. Miguel)
Al	900 ± 11	1135±14	1118±12	1160±15	1326±14	1103±14	981±13	1403±19	1232±13	706±8	955±14
As	0,10±0,05	0,13±0,01	0,16±0,01	0,11±0,01	0,18±0,01	0,16±0,01	0,16±0,01	0,28±0,02	0,12±0,04	0,21±0,01	0,12±0,01
Ba	16 ± 1	16 ± 2	23± 1	32±2	24 ± 2	25± 1	21±2	32±2	22 ± 1	32±2	18±1
Br	10,1±0,1	6,8±0,1	8,9±0,1	7,7±0,1	8,8±0,1	8,8±0,1	9,5±0,1	10,2±0,1	10,4±0,1	7,5±0,1	7,2±0,1
Ca	3303 ± 40	2241±47	3548±75	3808±70	3783±90	3612±41	3738±69	3589±85	3111±50	3724±75	4332±76
Ce	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,9 ± 0,2	1,5±0,1	2,1±0,2	1,4±0,1	1,8±0,2	2,5±0,3	2,0±0,1	1,3±0,1	1,4±0,1
Cl	1484 ± 68	1130±52	1179±61	958±42	1309±53	1104±45	1679±71	1068±46	1102±51	1576±65	1307±57
Cr	1,3±0,1	2,0±0,1	2,0±0,1	1,9±0,1	2,0±0,1	2,9±0,1	2,0±0,1	2,1±0,1	2,0±0,1	3,7±0,2	1,3±0,1
Cu	2,7 ± 0,3	7,1±0,9	18,2±0,5	4,3±0,5	56±7	6,4±0,7	31±6	26±7	12±4	17±4	15±3
Eu (ng g ⁻¹)	160±11	190±12	211±15	205±15	232±24	242±65	232±18	282±16	252±17	192±10	150±12
Fe	650±12	820±30	979±42	782±28	1073±46	1058±19	1025±43	1189±50	925±17	804±29	683±25
K (%)	0,59±0,01	0,26±0,07	0,50±0,02	0,56±0,01	0,57±0,03	0,43±0,09	0,56±0,03	0,41±0,03	0,38±0,06	0,52±0,02	0,56±0,01
La	0,90 ± 0,04	0,89±0,06	1,2±0,1	0,92±0,01	1,36±0,01	1,44±0,01	1,20±0,01	1,51±0,01	1,32±0,07	0,86±0,08	0,98±0,08
Mg	2324±103	1640±72	1855±148	2214±89	1915±173	1877±88	2286±166	2386±193	1885±194	1886±75	2304±176
Mn	244 ± 8	137±5	171±5	187±6	142±4	135±5	233±7	161±5	153±5	234±8	187±6
Na	421 ± 15	222±34	326±10	277±14	355±11	285±13	380±11	240±7	295±13	334±42	226±9
Nd	0,66±0,04	0,54±0,05	0,94±0,08	0,79±0,01	1,2±0,1	0,85±0,02	1,0±0,1	1,1±0,1	0,95±0,06	0,68±0,05	0,68±0,08
Rb	37±2	14±1	29±2	30±1	31±2	24±1	36±2	24±1	21±1	29±1	24±1
Sb	0,26±0,02	0,36±0,02	0,43±0,05	0,48±0,05	0,54±0,06	0,59±0,02	0,41±0,04	0,81±0,07	0,44±0,02	0,54±0,04	0,20±0,02
Sc	0,13±0,01	0,12±0,01	0,17±0,01	0,10±0,01	0,17±0,01	0,19±0,01	0,14±0,01	0,18±0,01	0,18±0,01	0,09±0,01	0,11±0,01
Se	0,25±0,02	0,30±0,03	0,50±0,05	0,28±0,02	0,53±0,04	0,46±0,01	0,39±0,02	0,67±0,02	0,36±0,01	0,44±0,04	0,38±0,03
Sm (ng g ⁻¹)	83±20	83±20	110±37	85±14	126±10	115±30	101±35	147±19	127±23	77±10	84±14
V	1,6 ± 0,1	2,8±0,1	2,0±0,1	2,9±0,2	3,6±0,1	2,5±0,1	2,5±0,2	3,0±0,2	2,6±0,1	1,8±0,1	2,9±0,2
Yb (ng g ⁻¹)	30± 12	23±2	39±5	20±5	31±5	38±6	24±3	32±8	34±7	25±2	27±2
Zn	41±1	58±1	63±2	69±2	134±4	91±1	76±2	67±2	54±1	102±3	58±2

TABELA 4.5 - Concentrações de elementos obtidas na *Tillandsia usneoides* em São Paulo ($\mu\text{g g}^{-1}$) por NAA.

Período de exposição: Jun-Jul/2002 (B).

Element	CT (Controle)	ST (Santana)	IB (Ibirapuera)	CG (Congonhas)	SA (Sto. André)	SC (S. Caetano)	MA (Mauá)	CC (Cerqueira César)	PI (Pinheiros)	DP (Pq.D. Pedro)
As	0,10±0,01	0,26±0,03	0,42±0,04	0,35±0,01	0,33±0,03	0,22±0,03	0,22±0,03	0,44±0,08	0,38±0,02	0,43±0,01
Ba	6,7 ± 0,7	16 ± 2	16± 1	32±1	12 ± 4	14± 2	16±3	22±2	20 ± 1	23±1
Br	7,2 ± 0,1	7,7±0,1	8,1±0,2	10,4±0,4	8,9±0,1	9,5±0,1	7,4±0,2	10,2±0,3	8,1±0,2	6,9±0,1
Ca	1810 ± 70	2900±35	2380±47	4430±30	1930±65	1620±61	2530±45	3935±75	2950±82	2540±80
Ce	0,66 ± 0,04	1,15±0,02	2,23±0,05	2,4±0,1	1,73±0,04	1,64±0,03	1,3±0,2	1,52±0,04	1,3±0,2	1,46±0,08
Cr	0,48 ± 0,02	0,99±0,06	2,05±0,09	1,76±0,03	1,81±0,07	1,55±0,05	1,62±0,03	1,40±0,07	1,31±0,05	1,36±0,04
Eu (ng g ⁻¹)	50 ± 10	100±30	350±50	300±30	250±20	230±30	280±20	240±30	200±30	250±20
Fe	440±17	612±20	1071±42	918±42	964±36	930±27	630±20	809±30	730±30	769±41
K (%)	0,40±0,03	0,36±0,01	0,12±0,02	0,15±0,01	0,30±0,01	0,13±0,01	0,38±0,02	0,20±0,01	0,30±0,03	0,15±0,02
La	0,40 ± 0,01	0,73±0,02	1,07±0,03	1,36±0,03	1,09±0,02	1,04±0,02	0,85±0,02	0,83±0,02	1,10±0,04	1,36±0,03
Na	1235 ± 85	1632±94	3200±50	1735±46	1435±63	1525±39	1350±46	2950±67	2250±41	1230±45
Nd	1,1±0,1	2,9±0,3	0,5±0,1	0,66±0,04	3,5±0,4	3,6±0,4	0,70±0,03	1,3±0,2	0,90±0,05	0,6±0,1
Rb	5,5±0,3	5,6±0,3	5,0±0,3	6,5±0,3	7,0±0,3	3,03±0,3	4,8±0,2	7,6±0,3	5,2±0,1	5,1±0,4
Sb	0,07±0,01	0,40±0,08	0,35±0,02	0,53±0,02	0,35±0,02	0,62±0,08	0,49±0,02	0,99±0,08	0,50±0,08	0,43±0,04
Sc	0,30±0,02	0,71±0,05	0,27±0,02	1,10±0,04	1,41±0,06	1,04±0,09	0,64±0,05	0,97±0,04	0,35±0,02	0,80±0,05
Sm (ng g ⁻¹)	40±8	70±8	105±19	140±29	112±19	115±28	81±5	84±9	92±9	77±8
Th	0,04±0,01	0,09±0,01	0,32±0,01	0,18±0,03	0,20±0,01	0,15±0,02	0,25±0,02	0,12±0,01	0,13±0,02	0,12±0,03
U (ng g ⁻¹)	20±5	23±2	40±1	95±4	72±4	61±3	31±3	134±9	35±3	57±5
Yb(ng g ⁻¹)	10± 2	20±1	70±2	35±4	42±1	30±1	63±2	22±3	52±2	35±5
Zn	21,4±0,6	41±1	54 ± 1	60±1	107±2	64±2	65±4	44 ± 1	60±1	60±1

TABELA 4.6 - Concentrações de elementos obtidas na *Tillandsia usneoides* em São Paulo ($\mu\text{g g}^{-1}$) por NAA.

Período de exposição: Nov-Dez/2002 e Jan/2003 (C)

Element	CT (Controle)	ST (Santana)	IB (Ibirapuera)	CG (Congonhas)	AS (Sto. André)	SC (S. Caetano)	MA (Mauá)	CC (Cerq. César)	PI (Pinheiros)	DP (Pq.D. Pedro)	SM (S. Miguel)
As	0,22±0,03	0,35±0,02	0,32±0,04	0,40±0,09	0,33±0,02	0,29±0,03	0,28±0,02	0,35±0,02	0,31±0,03	0,39±0,05	0,36±0,04
Ba	22 ± 3	34 ± 3	30± 1	51±2	36 ± 3	28 ± 2	32±2	42±3	31 ± 2	52±2	32±3
Br	4,2±0,3	6,9±0,2	5,5±0,5	4,0±0,4	5,6±0,6	6,3±0,2	5,4±0,1	7,1±0,4	6,4±0,1	5,5±0,4	5,2±0,2
Ca	3728 ± 28	2632±48	3280±59	3230±90	2430±38	2980±32	3872±40	3482±38	3258±98	3428±95	4530±53
Ce	1,7 ± 0,2	2,1 ± 0,2	2,1 ± 0,2	1,8±0,2	2,1±0,2	2,2±0,2	2,1±0,2	2,5±0,3	2,1±0,1	1,8±0,1	2,3±0,2
Cr	1,3±0,1	1,7±0,1	1,9±0,1	2,3±0,3	2,2±0,8	2,3±0,1	1,6±0,1	2,4±0,2	1,6±0,1	2,7±0,2	2,0±0,2
Eu (ng g ⁻¹)	10±1	30±1	40±1	22±1	23±2	32±3	22±2	32±2	25±3	26±3	10±1
Fe	1070±32	1124±24	1169±34	1212±40	1079±28	1120±20	935±28	1227±30	1080±40	1173±67	1324±40
K (%)	0,97±0,02	0,57±0,05	0,54±0,05	0,56±0,03	0,60±0,05	0,48±0,06	0,79±0,09	0,41±0,06	0,70±0,05	0,58±0,04	0,66±0,04
La	0,88 ± 0,08	1,24±0,04	1,21±0,02	1,46±0,01	1,24±0,01	1,29±0,02	1,29±0,02	1,47±0,04	1,11±0,04	1,26±0,03	1,13±0,05
Na	111 ± 10	89±3	90±8	139±4	112±8	98±5	140±3	84±2	156±10	140±5	116±9
Nd	0,35±0,02	1,0±0,1	1,2±0,1	1,40±0,06	1,20±0,05	1,30±0,08	1,1±0,1	1,5±0,2	1,3±0,1	1,4±0,1	1,1±0,2
Rb	18±1	25±1	37±2	30±1	37±2	23±1	38±2	20±1	34±3	27±1	28±1
Sb	0,11±0,03	0,56±0,05	0,33±0,04	0,60±0,08	0,38±0,02	0,43±0,01	0,42±0,02	0,52±0,01	0,30±0,05	0,98±0,05	0,38±0,01
Sc	0,13±0,01	0,16±0,01	0,24±0,02	0,16±0,01	0,17±0,01	0,15±0,01	0,13±0,01	0,19±0,01	0,18±0,01	0,17±0,01	0,20±0,01
Sm (ng g ⁻¹)	82±2	120±12	130±10	150±10	132±12	125±13	111±18	142±10	117±16	112±15	140±21
Th	0,20 ± 0,01	0,22±0,02	0,35±0,01	0,25±0,03	0,29±0,08	0,22±0,02	0,20±0,02	0,27±0,02	0,24±0,01	0,23±0,02	0,36±0,09
U (ng g ⁻¹)	40 ± 13	70±10	63±12	75±13	39±10	70±11	62±12	53±11	21±9	28±9	19±8
Yb (ng g ⁻¹)	30± 6	41±5	79±6	27±3	52±4	42±6	44±6	63±5	40±3	32±3	42±10
Zn	41±3	79±6	79±5	112±9	145±8	112±10	72±6	69±3	58±4	116±6	57±3

TABELA 4.7 - Concentrações de elementos obtidas na *Tillandsia usneoides* em São Paulo ($\mu\text{g g}^{-1}$) por NAA.

Período de exposição: Fev-Abr/2004 (D)

Element	CT (Controle)	ST (Santana)	IB (Ibirapuera)	CG (Congonhas)	SA (Sto. André)	SC (S. Caetano)	MA (Mauá)	CC (Cerq. César)	PI (Pinheiros)	DP (Pq.D. Pedro)	SM (S. Miguel)
As	0,22±0,03	0,31±0,03	0,33±0,03	0,42±0,08	0,34±0,01	0,33±0,01	0,24±0,01	0,24±0,02	0,22±0,04	0,53±0,09	0,33±0,03
Ba	22 ± 2	26 ± 3	30± 2	39±2	28 ± 3	28± 3	26±2	31±1	27 ± 3	44±5	27±1
Br	5,0±0,3	5,0±0,5	6,2±0,5	5,6±0,4	6,7±0,8	7,2±0,2	5,0±0,6	6,3±0,5	4,0±0,2	5,7±0,6	5,3±0,4
Ca	3242 ± 32	3132±27	3920±35	3820±35	3235±23	4442±38	3700±19	3723±35	3820±30	4135±25	4130±30
Ce	1,1 ± 0,1	1,2 ± 0,2	1,7 ±0,2	2,1±0,2	1,6±0,1	1,5±0,2	1,9±0,3	1,4±0,1	1,2±0,1	2,0±0,1	1,3±0,4
Cr	0,8±0,1	1,0±0,1	1,5±0,1	1,8±0,1	2,0±0,1	1,8±0,1	1,6±0,1	1,6±0,1	1,1±0,1	2,0±0,2	1,5±0,1
Eu (ng g ⁻¹)	10±1	12±1	20±1	20±2	23±2	22±2	24±1	22±1	12±2	31±2	42±1
Fe	926±18	768±20	990±23	1095±35	992±16	975±20	1031±42	775±14	1155±35	770±19	783±14
K (%)	0,90±0,05	0,46±0,07	0,73±0,04	0,67±0,09	0,80±0,06	0,74±0,06	0,81±0,05	0,82±0,03	0,75±0,05	0,78±0,02	0,72±0,03
La	0,62 ± 0,02	0,69±0,03	1,00±0,05	1,21±0,01	1,05±0,02	0,99±0,02	1,44±0,02	0,82±0,03	0,66±0,02	1,21±0,01	0,87±0,03
Na	109 ± 20	121±12	408±32	217±25	259±21	416±32	137±30	265±34	122±30	380±40	148±20
Nd	0,80±0,06	0,90±0,05	1,22±0,06	1,53±0,07	1,15±0,06	1,69±0,08	1,35±0,09	1,18±0,07	0,94±0,09	1,81±0,08	1,14±0,07
Rb	32±5	32±3	38±1	32±1	44±4	37±4	38±4	39±1	48±5	50±3	35±1
Sb	0,29±0,02	0,34±0,02	0,36±0,03	0,63±0,05	0,56±0,04	0,57±0,04	0,26±0,03	0,56±0,04	0,39±0,06	1,05±0,08	0,25±0,04
Sc	0,10±0,01	0,10±0,01	0,17±0,01	0,14±0,01	0,13±0,01	0,11±0,01	0,11±0,01	0,11±0,01	0,10±0,01	0,12±0,01	0,11±0,01
Sm (ng g ⁻¹)	53±6	58±8	110±9	140±10	138±22	110±15	115±21	98±11	77±11	122±16	105±12
Th	0,14 ± 0,01	0,12±0,01	0,26±0,01	0,22±0,03	0,21±0,03	0,17±0,03	0,26±0,04	0,15±0,02	0,15±0,02	0,22±0,04	0,19±0,02
U (ng g ⁻¹)	30 ± 5	80±10	93±7	105±13	75±6	84±5	72±9	84±12	63±7	92±10	52±9
Yb (ng g ⁻¹)	30± 3	25±2	50±4	42±5	51±4	39±2	41±2	42±3	23±3	45±3	31±2
Zn	52±3	175±12	73±8	99±12	189±12	151±22	86±8	72±12	70±10	128±25	65±6

TABELA 4.8 - Concentrações de elementos obtidas na *Tillandsia usneoides* em São Paulo ($\mu\text{g g}^{-1}$) por NAA.

Período de exposição: Abr/Maio 2003 (E)

Element	CT (Controle)	ST (Santana)	IB (Ibirapuera)	CG (Congonhas)	SA (Sto. André)	SC (S. Caetano)	MA (Mauá)	CC (Cerq. César)	PI (Pinheiros)	DP (Pq.D. Pedro)	SM (S. Miguel)
As	0,13±0,02	0,30±0,03	0,21±0,02	0,31±0,01	0,43±0,02	0,53±0,01	0,33±0,01	0,48±0,04	0,22±0,02	0,67±0,09	0,31±0,02
Ba	21 ± 1	24 ± 2	23 ± 1	31±2	29 ± 2	26± 1	21±2	38±2	22 ± 1	40±3	25±1
Br	5,2±0,3	6,0±0,4	4,7±0,7	5,7±0,9	7,1±0,3	6,0±0,6	5,3±0,3	8,7±0,8	5,5±0,3	9,4±0,2	6,7±0,1
Ca	3110 ± 24	3740±35	3420±32	3425±35	3642±22	3532±28	3732±41	3432±35	2825±30	3835±34	3320±25
Ce	1,4 ± 0,1	1,4 ± 0,1	1,9 ± 0,2	1,5±0,1	2,1±0,2	1,4±0,1	1,8±0,2	2,5±0,3	2,0±0,1	1,4±0,1	1,4±0,1
Cr	1,46±0,05	1,70±0,08	1,90±0,09	1,72±0,07	1,75±0,05	2,2±0,1	1,38±0,05	1,9±0,1	1,3±0,1	2,8±0,2	2,3±0,2
Eu (ng g ⁻¹)	18±1	23±1	22±1	22±1	23±2	24±3	19±1	18±1	21±3	19±2	19±2
Fe	1222±35	912±12	860±28	775±20	984±26	1042±21	745±12	935±20	771±27	1210±20	1140±30
K (%)	0,87±0,04	0,59±0,07	0,72±0,02	0,76±0,03	0,72±0,04	0,60±0,03	0,75±0,03	0,69±0,03	0,76±0,04	0,55±0,02	0,67±0,03
La	0,97 ± 0,04	0,89±0,02	0,68±0,02	0,94±0,03	0,98±0,01	1,13±0,02	0,90±0,02	0,92±0,01	0,88±0,02	1,42±0,01	1,22±0,02
Na	95 ± 19	347±18	105±12	125±20	308±20	300±17	550±30	212±33	138±23	483±26	236±36
Nd	1,00±0,03	1,03±0,08	1,31±0,08	1,27±0,06	1,10±0,01	1,07±0,09	1,29±0,08	1,20±0,04	0,84±0,04	1,25±0,05	1,70±0,08
Rb	33±1	36±2	37±1	38±1	38±1	39±2	37±2	40±1	33±2	37±2	32±2
Sb	0,17±0,02	0,43±0,04	0,26±0,01	0,43±0,02	0,52±0,04	0,82±0,08	0,35±0,04	0,39±0,07	0,39±0,04	0,65±0,01	0,27±0,02
Sc	0,13±0,01	0,20±0,01	0,18±0,01	0,13±0,01	0,13±0,01	0,19±0,01	0,14±0,01	0,14±0,01	0,13±0,01	0,22±0,01	0,22±0,01
Sm (ng g ⁻¹)	9±1	14±2	10±1	11±2	10±1	15±2	10±2	10±1	12±2	17±3	13±2
Th	0,27±0,02	0,19±0,01	0,28±0,03	0,21±0,02	0,19±0,02	0,25±0,02	0,15±0,01	0,24±0,03	0,18±0,02	0,36±0,03	0,31±0,02
U (ng g ⁻¹)	38±7	67±3	71±8	52±4	53±6	72±11	83±9	54±0,8	43±8	132±25	92±8
Yb (ng g ⁻¹)	30± 5	53±4	63±3	42±2	41±3	53±5	34±3	42±4	34±2	53±2	57±4
Zn	62±3	72±4	74±8	75±6	118±9	110±10	90±10	70±6	56±3	103±3	65±6

TABELA 4.9 – Concentrações de elementos obtidas na *T. usneoides* em São Paulo ($\mu\text{g g}^{-1}$) por ICP-MS.

Período de Exposição: Abr/Mai 2002 (A).

Elemento	CT (Controle)	ST (Santana)	IB (Ibirapuera)	CG (Congonhas)	SA (Sto. André)	SC (S. Caetano)	MA (Mauá)	CC (Cerq. César)	PI (Pinheiros)	DP (Pq.D. Pedro)	SM (S. Miguel)
Cd	0,11	0,39	0,18	0,18	0,88	0,26	0,18	0,21	0,12	0,24	0,32
Co	0,25	0,83	0,70	0,60	0,78	0,86	0,74	0,59	0,36	0,91	5,2
Cu	11,7	28,2	24,0	14,7	25,9	26,4	18,0	15,7	39,4	22,0	13,7
Ni	1,8	5,2	4,8	3,5	5,0	5,3	4,3	3,9	2,3	5,6	18,0
Sb	0,10	0,45	0,58	0,59	0,42	0,71	0,28	0,74	0,34	0,52	0,22
Pb	4,1	9,0	11,1	6,2	9,2	11,0	7,7	8,9	5,4	10,5	10,9
V	1,7	3,0	4,2	1,9	4,9	4,6	2,8	2,8	1,7	2,7	1,9

TABELA 4.10 - Concentrações de elementos obtidas na *T. usneoides* em São Paulo ($\mu\text{g g}^{-1}$) por ICP-MS.

Período de exposição: Jun-Jul/2002 (B).

Elemento	CT (Controle)	ST (Santana)	IB (Ibirapuera)	CG (Congonhas)	SA (Sto. André)	SC (S. Caetano)	MA (Mauá)	CC (Cerqueira César)	PI (Pinheiros)	DP (Pq.D. Pedro)
Cd	0,09	0,18	0,21	0,19	2,30	0,23	0,18	0,18	0,13	0,22
Co	0,25	0,63	0,82	0,87	0,74	0,60	0,68	0,55	0,39	0,83
Cu	4,2	11,1	11,1	14,3	17,9	13,0	12,5	10,6	7,8	19,7
Ni	1,8	3,6	5,0	3,1	3,7	3,7	3,2	3,0	2,5	5,0
Sb	0,09	0,39	0,43	0,65	0,40	0,40	0,27	0,53	0,27	0,53
Pb	3,5	6,2	10,2	9,2	9,4	10,6	6,5	6,9	4,1	9,3
V	1,4	1,9	3,5	2,2	3,1	3,3	2,7	2,1	1,7	2,2

TABELA 4.11 - Concentrações de elementos obtidas na *T. usneoides* em São Paulo ($\mu\text{g g}^{-1}$) por ICP-MS.

Período de exposição: Nov-Dez/2002 e Jan/2003 (C)

Elemento	CT (Controle)	ST (Santana)	IB (Ibirapuera)	CG (Congonhas)	SA (Sto. André)	SC (S. Caetano)	MA (Mauá)	CC (Cerq. César)	PI (Pinheiros)	DP (Pq.D. Pedro)	SM (S. Miguel)
Cd	0,29	0,34	0,27	0,34	1,34	0,35	0,32	0,40	0,27	0,42	0,29
Co	1,53	1,37	1,04	0,90	1,06	1,35	1,13	1,24	1,33	1,63	2,02
Cu	9,3	20,6	13,7	21,3	18,9	19,4	18,2	16,3	13,1	34,7	14,0
Ni	6,1	7,1	6,2	7,2	7,8	9,0	7,1	6,8	6,7	8,4	9,6
Sb	0,38	0,37	0,28	0,68	0,33	0,50	0,27	0,56	0,31	1,05	0,23
Pb	8,3	9,4	11,2	12,2	10,4	18,3	10,2	12,4	7,1	14,0	10,3
V	2,2	2,1	2,8	2,2	3,0	3,4	2,7	2,8	2,4	2,2	2,6

TABELA 4.12 - Concentrações de elementos obtidas na *T. usneoides* em São Paulo ($\mu\text{g g}^{-1}$) por ICP-MS.

Período de exposição: Fev-Abr/2004 (D)

Elemento	CT (Controle)	ST (Santana)	IB (Ibirapuera)	CG (Congonhas)	SA (Sto. André)	SC (S. Caetano)	MA (Mauá)	CC (Cerq. César)	PI (Pinheiros)	DP (Pq.D. Pedro)	SM (S. Miguel)
Cd	0,17	0,57	0,28	0,31	2,42	0,39	0,35	0,35	0,30	0,47	0,32
Co	0,40	1,20	1,42	1,73	0,97	1,36	1,14	0,74	0,61	1,08	3,1
Cu	6,5	42,3	12,4	16,5	20,4	22,7	18,0	16,4	11,8	35,2	15,0
Ni	3,1	6,0	4,5	4,8	6,4	6,8	6,9	4,6	4,1	6,9	13,2
Sb	0,27	0,33	0,29	0,53	0,47	0,49	0,26	0,53	0,40	0,95	0,25
Pb	4,6	15,5	20,9	10,9	10,3	17,6	13,3	11,6	7,1	22,0	11,1
V	1,1	1,6	2,0	1,9	2,6	2,7	2,7	1,5	1,4	2,1	1,6

TABELA 4.13 - Concentrações de elementos obtidas na *T. usneoides* em São Paulo ($\mu\text{g g}^{-1}$) por ICP-MS.

Período de exposição: Abr/Maio 2003 (E)

Elemento	CT (Controle)	ST (Santana)	IB (Ibirapuera)	CG (Congonhas)	SA (Sto. André)	SC (S. Caetano)	MA (Mauá)	CC (Cerq. César)	PI (Pinheiros)	DP (Pq.D. Pedro)	SM (S. Miguel)
Cd	0,20	0,33	0,26	0,24	0,31	1,87	1,08	0,28	0,23	0,33	0,27
Co	0,63	1,00	0,90	0,80	0,90	0,96	0,82	0,77	0,60	1,10	1,80
Cu	8,9	14,7	13,6	13,1	16,0	21,3	17,6	19,8	10,0	19,4	12,6
Ni	5,0	6,8	6,6	5,1	6,9	6,2	5,2	5,6	4,6	7,7	9,3
Sb	0,17	0,41	0,31	0,45	0,41	0,49	0,26	0,51	0,33	0,58	0,29
Pb	6,7	8,5	8,4	6,6	16,3	9,7	8,2	8,1	6,6	12,0	9,2
V	1,9	1,7	1,9	1,5	2,9	3,5	2,2	1,8	1,5	2,6	2,4

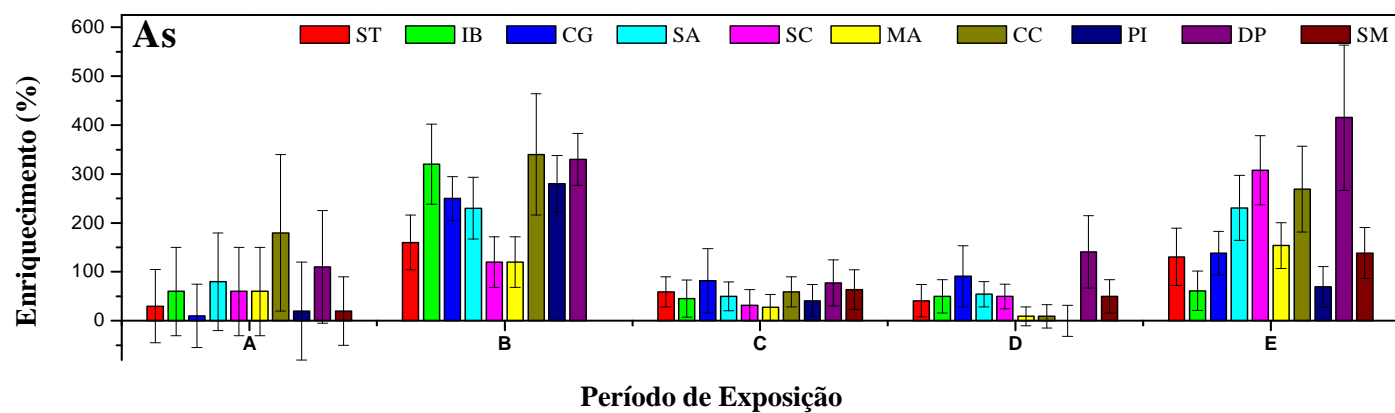


FIGURA 4.5 - Enriquecimento em concentração de As nas plantas de *T. usneoides*

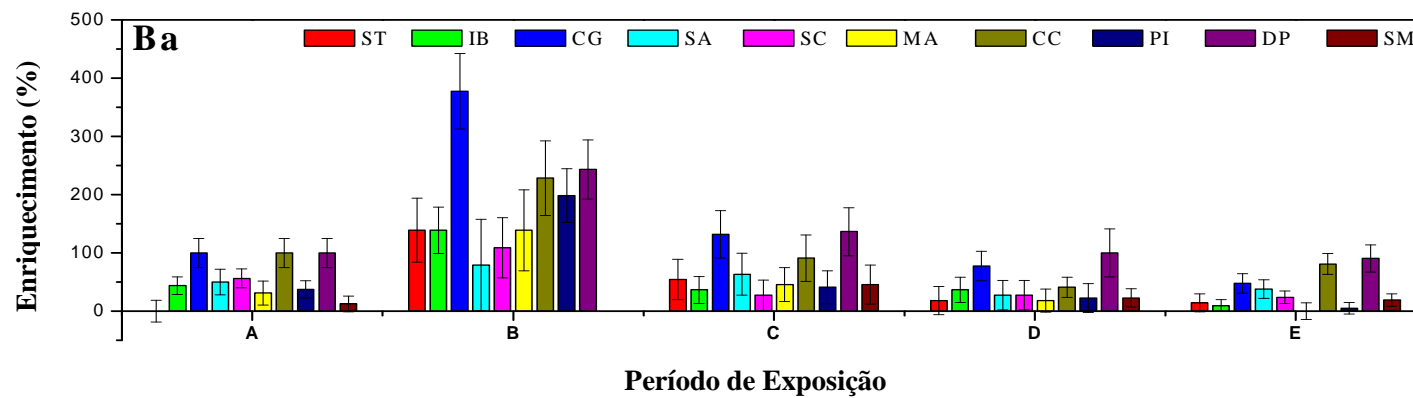


FIGURA 4.6 - Enriquecimento em concentração de Ba nas plantas de *T. usneoides*

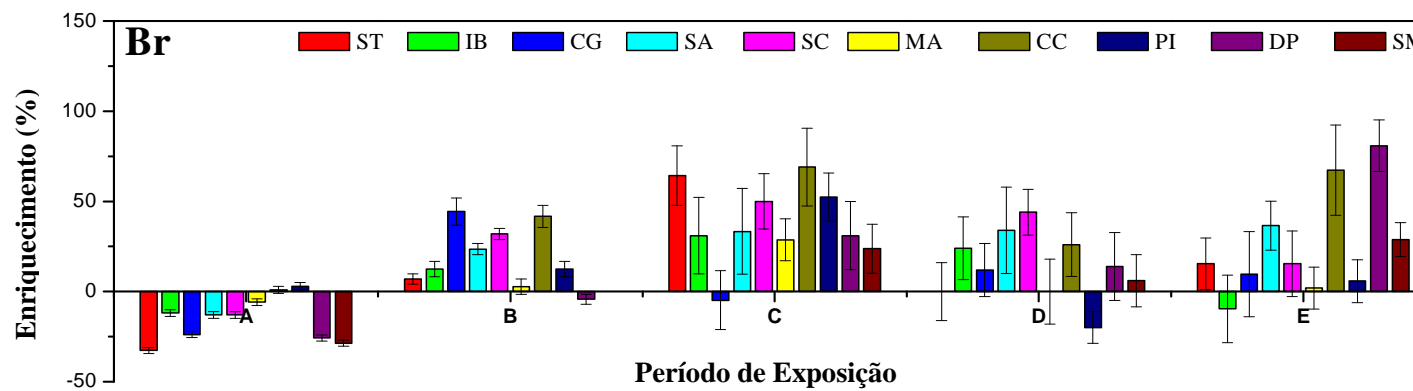


FIGURA 4.7 - Enriquecimento em concentração de Br nas plantas de *T. usneoides*

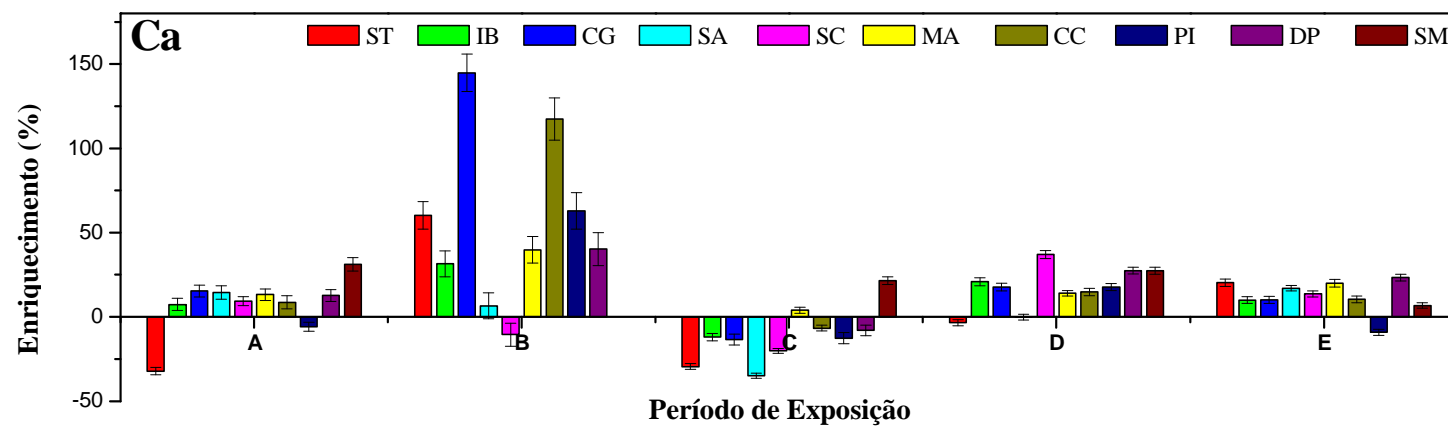


FIGURA 4.8 - Enriquecimento em concentração de Ca nas plantas de *T. usneoides*

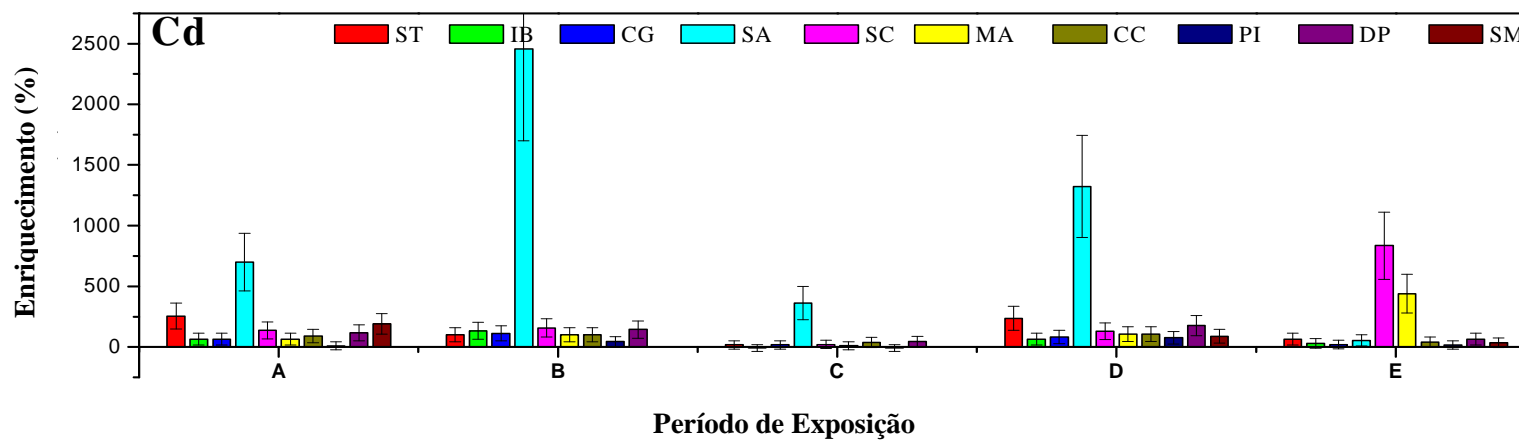


FIGURA 4.9 - Enriquecimento em concentração de Cd nas plantas de *T. usneoides*

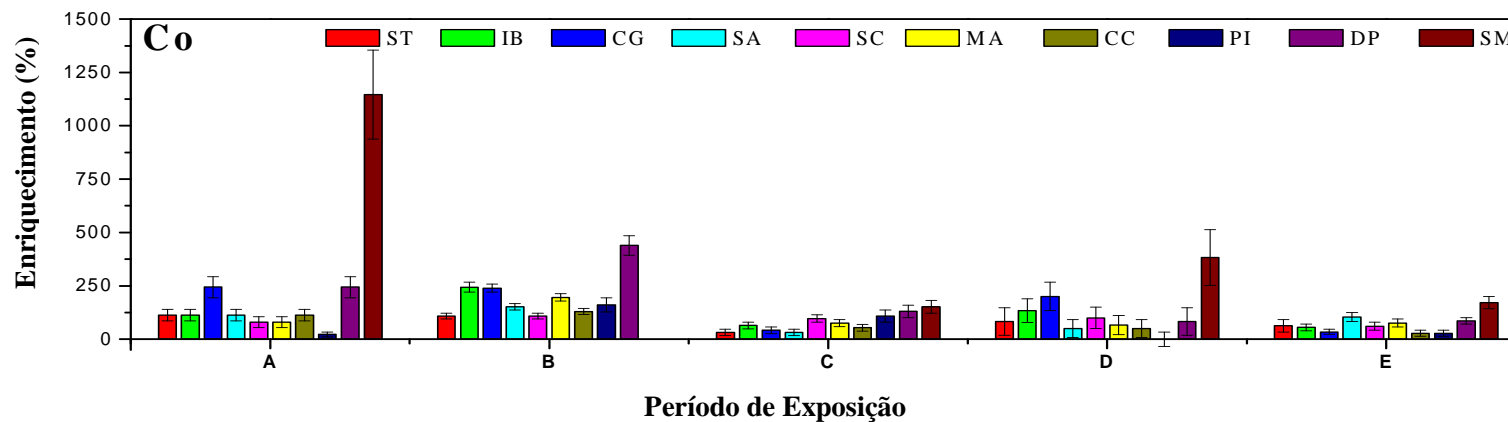


FIGURA 4.10 - Enriquecimento em concentração de Co nas plantas de *T. usneoides*

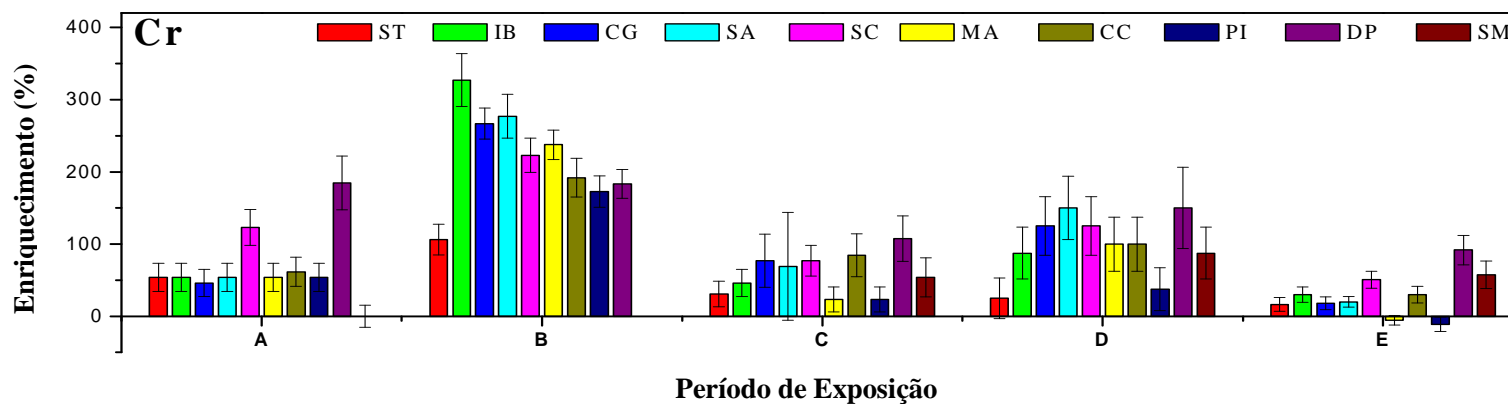


FIGURA 4.11 - Enriquecimento em concentração de Cr nas plantas de *T. usneoides*

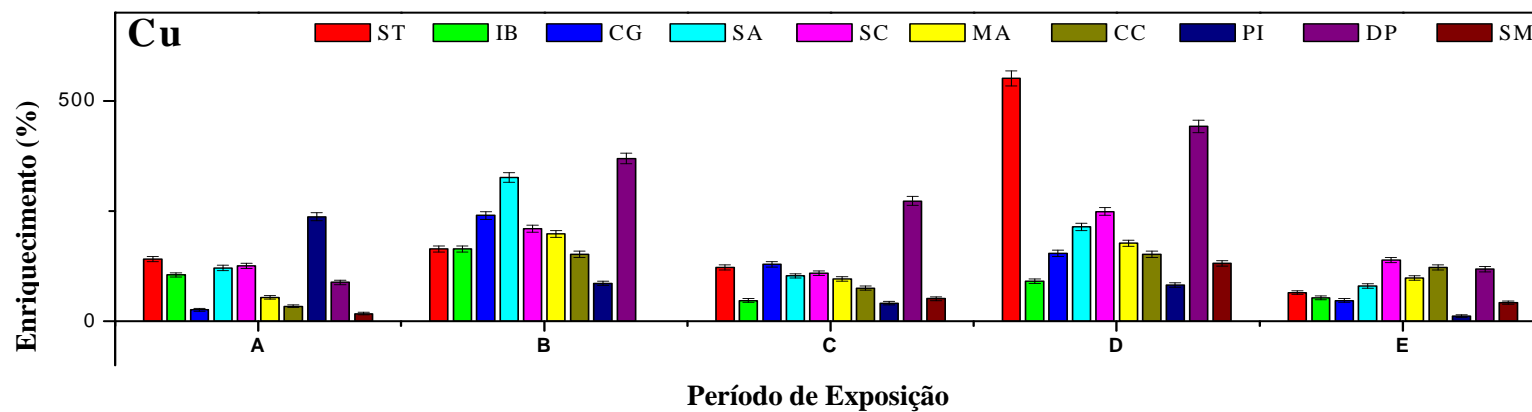


FIGURA 4.12 - Enriquecimento em concentração de Cu nas plantas de *T. usneoides*

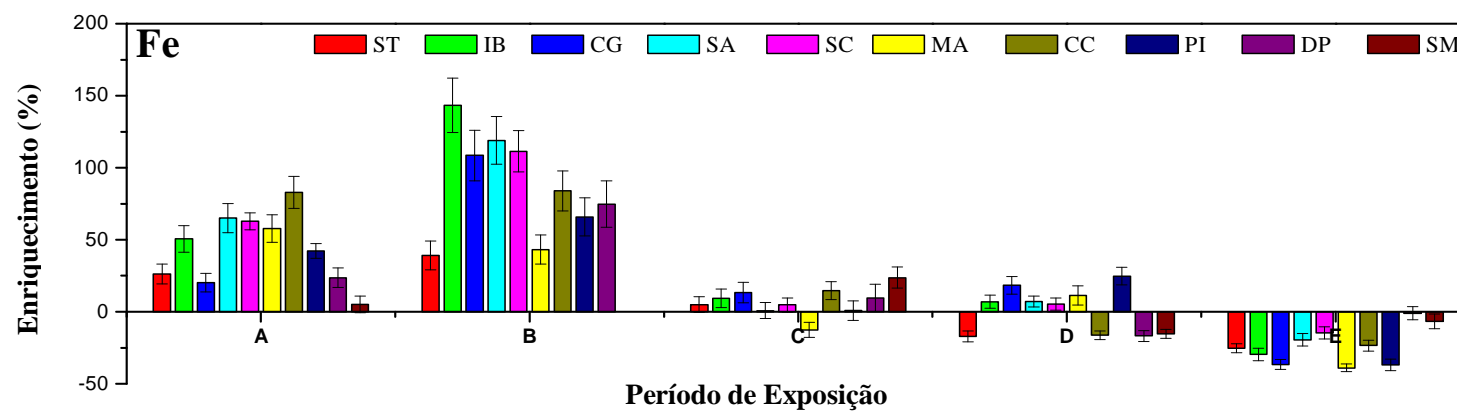


FIGURA 4.13 - Enriquecimento em concentração de Fe nas plantas de *T. usneoides*

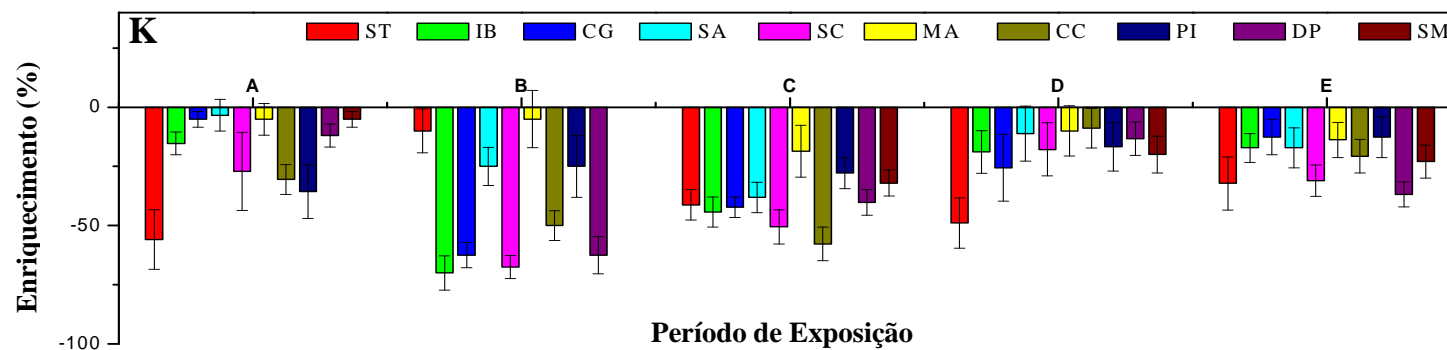


FIGURA 4.14 - Enriquecimento em concentração de K nas plantas de *T. usneoides*

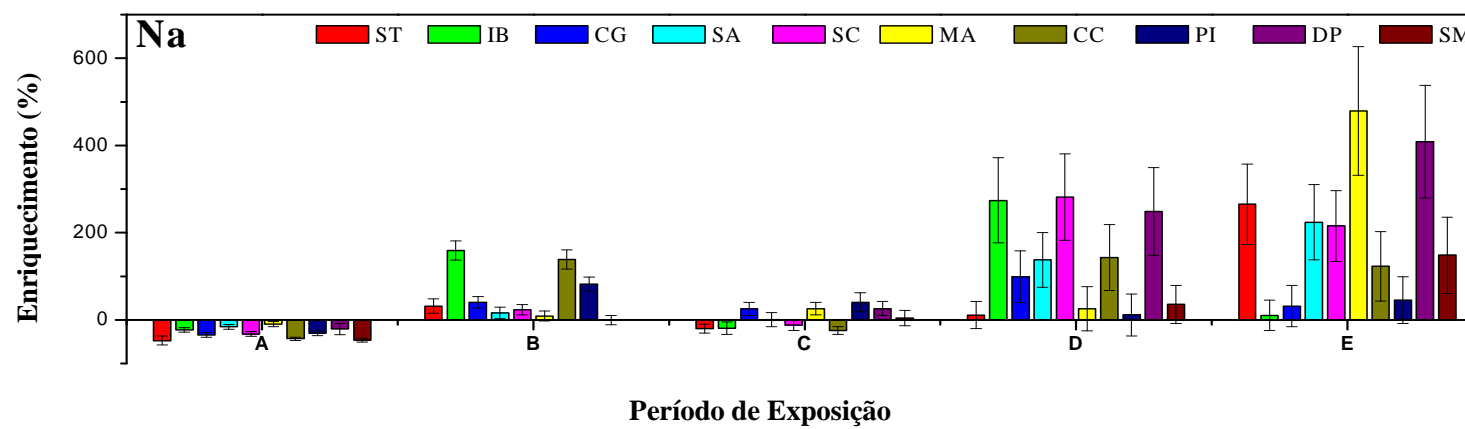


FIGURA 4.15 - Enriquecimento em concentração de Na nas plantas de *T. usneoides*

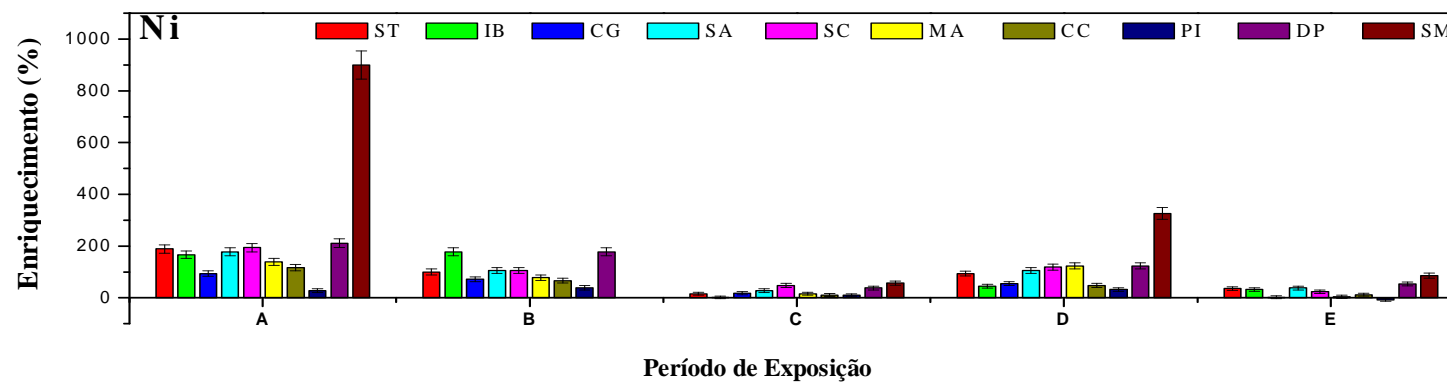


FIGURA 4.16 - Enriquecimento em concentração de Ni nas plantas de *T. usneoides*

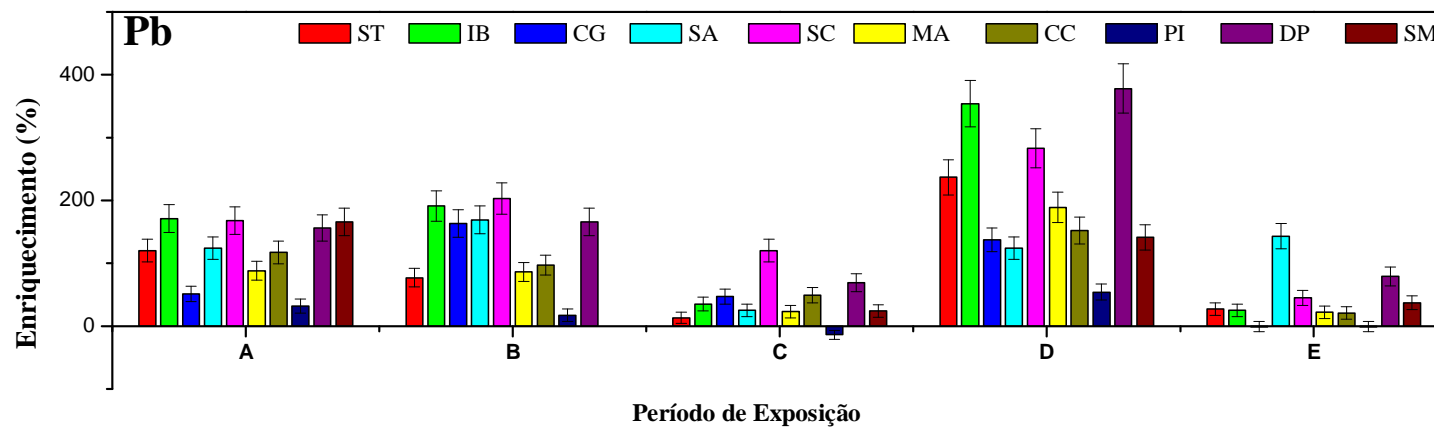


FIGURA 4.17 - Enriquecimento em concentração de Pb nas plantas de *T. usneoides*

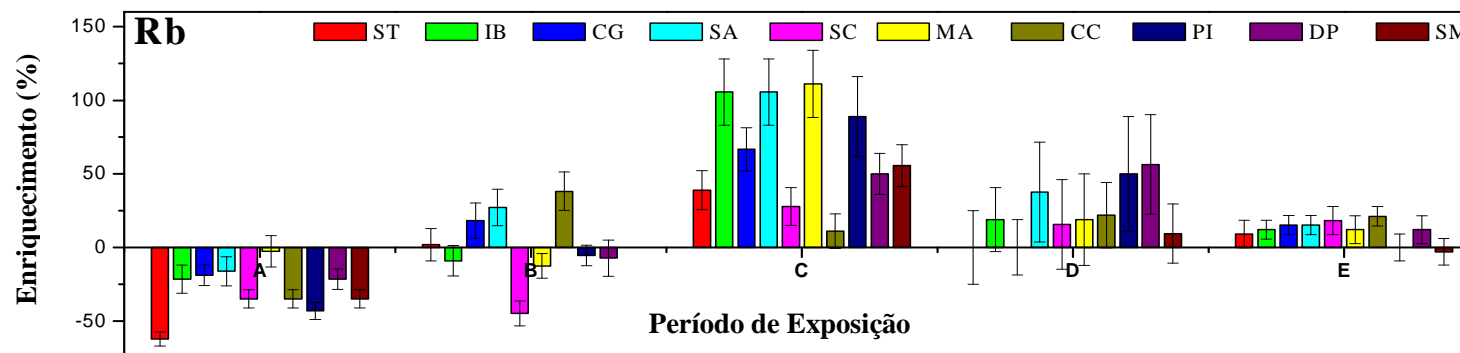


FIGURA 4.18 - Enriquecimento em concentração de Rb nas plantas de *T. usneoides*

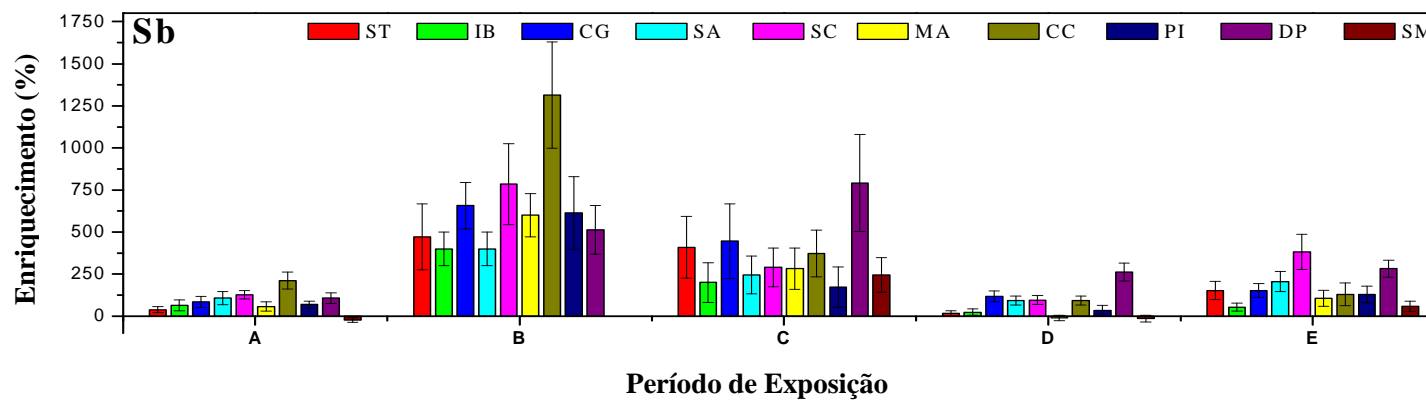


FIGURA 4.19 - Enriquecimento em concentração de Sb nas plantas de *T. usneoides*

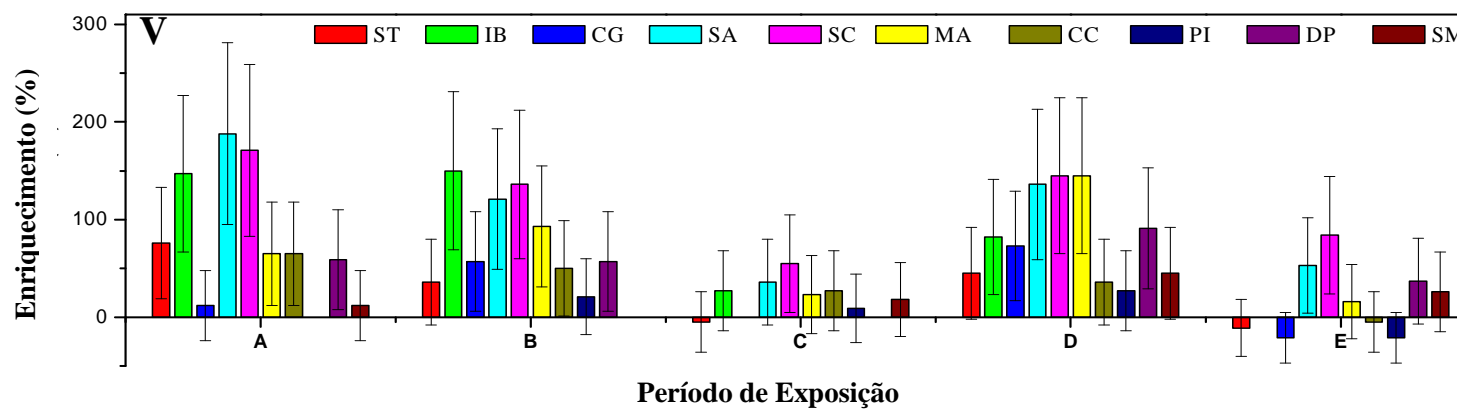


FIGURA 4.20 - Enriquecimento em concentração de V nas plantas de *T. usneoides*

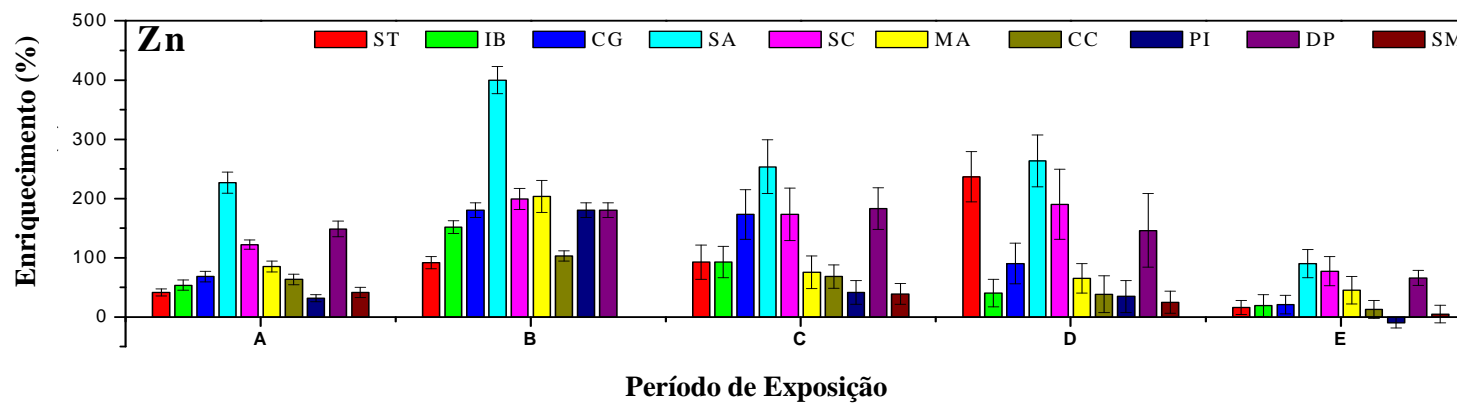


FIGURA 4.21 - Enriquecimento em concentração de Zn nas plantas de *T. usneoides*

Na maioria dos casos, o maior aumento de concentração ocorreu no inverno (Exposição B: Jun -Jul/2002), em oposição a um período de menor enriquecimento em relação à amostra controle observado no verão (exposição C: Nov/2002-Jan/2003). De fato, as concentrações dos poluentes em São Paulo, especialmente MP_{10} , são maiores no inverno do que no verão (Orsini et al., 1984, 1986; Artaxo e Orsini, 1987). Observando os dados apresentados na figura 2.2, vê-se que, nos meses de junho a agosto, no período de 1997 a 2002, que compreende o período de estudo, houve ultrapassagem do padrão e nível de atenção para o poluente MP_{10} na RMSP.

Os elementos Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn, foram os que apresentaram um acúmulo evidente na *Tillandsia usneoides* em determinadas estações de monitoramento. Os demais elementos não mostraram uma tendência de acúmulo particular, apresentando comportamentos variáveis. Em alguns casos, como por exemplo, Na, K, Br e Rb, houve uma diminuição da concentração nas amostras expostas em relação à amostra controle. Isso pode ser explicado em parte pelo fato de se tratarem de elementos que fazem parte do metabolismo da planta e são substituídos por outros, ao menos para Na e K.

Os elementos terras raras, Cs, U e Th provavelmente têm as partículas de solo como principal fonte, já que apresentaram suas variações de concentração muito similares no passar do tempo. Como exemplo, são apresentados os padrões de comportamento dos elementos Ce e Sc (elementos terras raras) e do U (figuras 4.22 a 4.24).

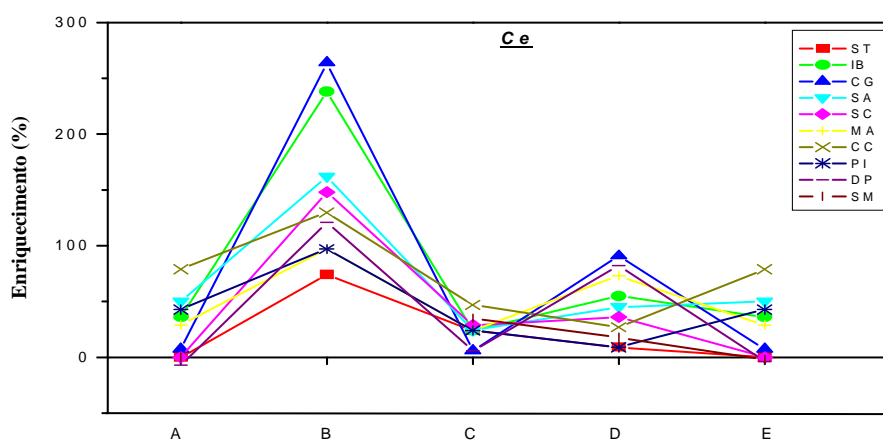


FIGURA 4.22 - Enriquecimento do Ce (elemento terra-rara).

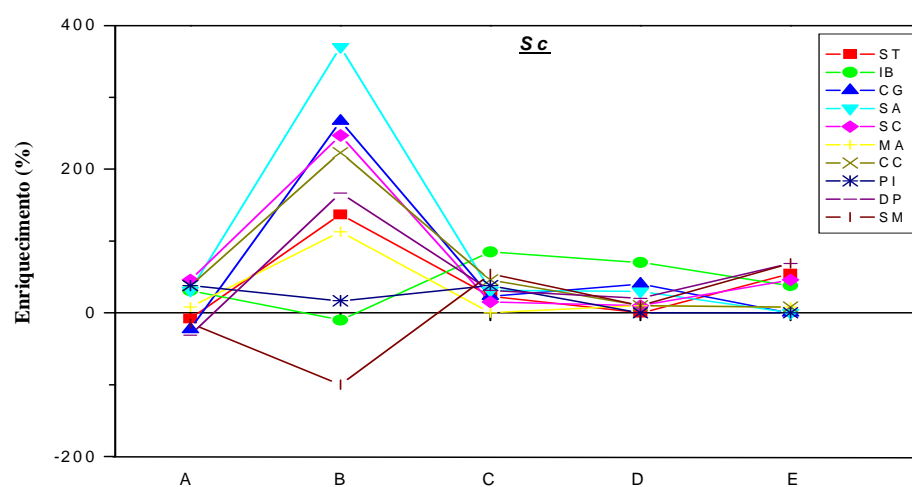


FIGURA 4.23 - Enriquecimento de Sc.

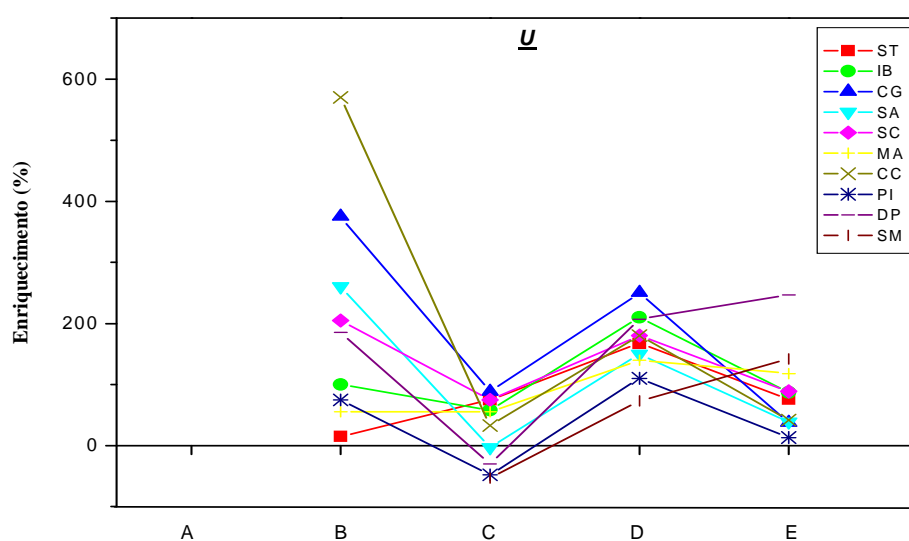


FIGURA 4.24 - Enriquecimento do U.

Os elementos As e Cr não mostraram nenhuma tendência particular nos seus padrões de distribuição durante o período de exposição (figuras 4.5 e 4.11), e não foi possível identificar uma provável fonte desses elementos.

4.3 Análise de *Clusters*

Para uma melhor compreensão do comportamento dos elementos analisados, aplicou-se uma análise de *cluster* utilizando o programa *Statistica*, e o dendrograma obtido a partir dos dados está na figura 4.25. O dendrograma mostra que há dois grupos principais de elementos: em um grupo V, Pb, Ni, Co, Cd, Cu e Zn; em outro grupo, Cs, Nd, Rb, Th, K, Na, Br, Eu, Yb, Ce, Fe, Sm, La, Cr, Sc, U, Ca, Sb, Ba e As. Os elementos V, Pb, Ni e Co formam um sub-grupo, indicando que tem uma origem comum. Já os elementos Cd, Cu e Zn formam um outro, sendo que o Cd está mais próximo ao grupo do V.

Observando-se as figuras 4.12 e 4.21, vê-se que os elementos Cu e Zn apresentaram altas concentrações tanto em áreas industriais como em áreas próximas a emissões veiculares, mostrando o mesmo comportamento. Zn e Cu são considerados *traffic-related elements* (Zn é usado em óleos lubrificantes e Cu é originado da abrasão de freios), e a correlação encontrada confirma essa origem. Os elementos Cs, Nd, Rb, Th, K, Na, Br, Eu, Yb, Ce, Fe, Sm, La, Cr, Sc e U são provavelmente originados das partículas do solo e não de origem antrópica.

É interessante observar que os elementos Ca, Sb, Ba e formam um outro sub-grupo. Compostos organometálicos contendo Ba e Ca têm sido utilizados para reduzir a fumaça do diesel e 85-95% do metal é emitido como material particulado nos gases de exaustão dos veículos. De acordo com a CETESB, os veículos a diesel são responsáveis por 80% das emissões de NO_x (CETESB, 2005). A figura 4.26 apresenta os padrões de distribuição similares obtidos para os níveis médios de Ba, Ca e das emissões de NO_x (dados fornecidos pela CETESB) durante o período estudado, indicando que eles devem ser oriundos da mesma fonte, no caso os veículos a diesel. O Ba e o Zn já têm sido considerados os novos traçadores para emissões veiculares, no lugar do Pb, que não é mais adicionado à gasolina (Monaci et al., 2000).

O antimônio também apresentou altas concentrações em plantas expostas em regiões com alta densidade de tráfego (DP, CC e CG, figura 4.19), o que pode associá-lo a fontes veiculares. Já o As apresentou comportamento distinto dos outros elementos, e isso transparece no dendrograma obtido.

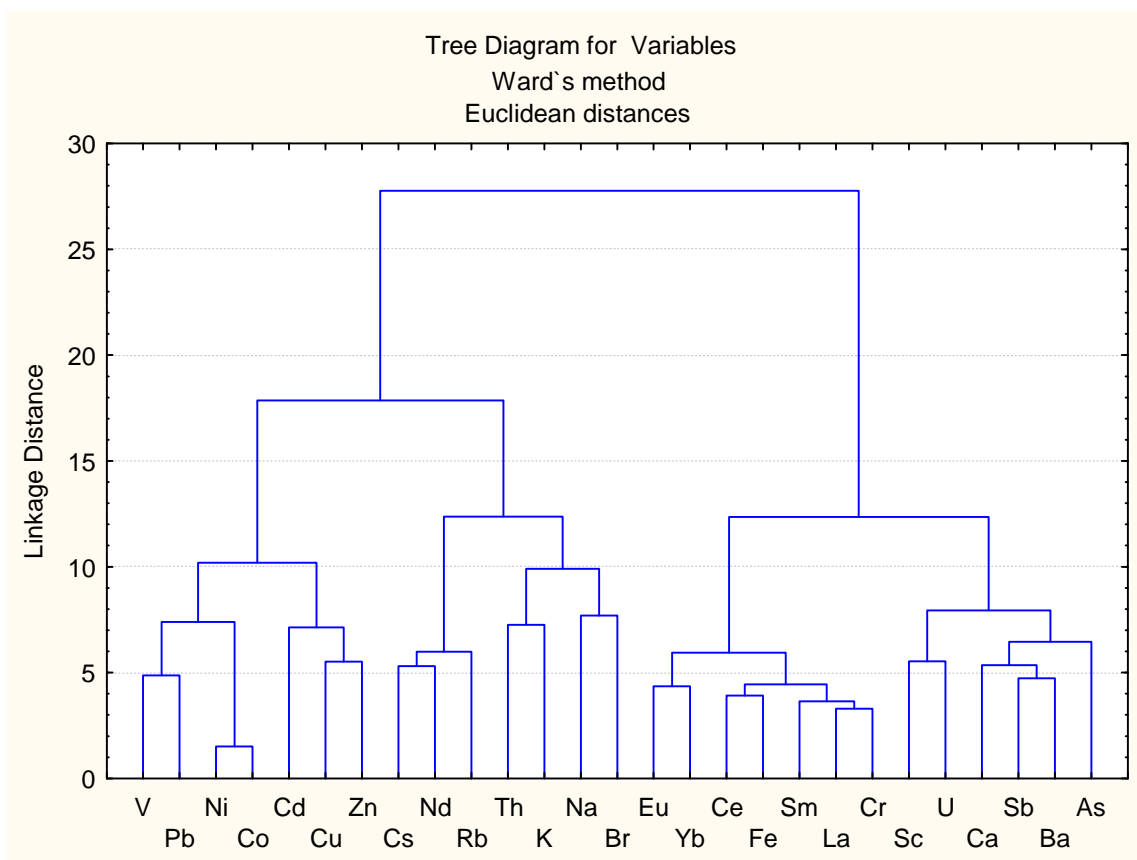


FIGURA 4.25 - Dendrograma obtido para os elementos analisados

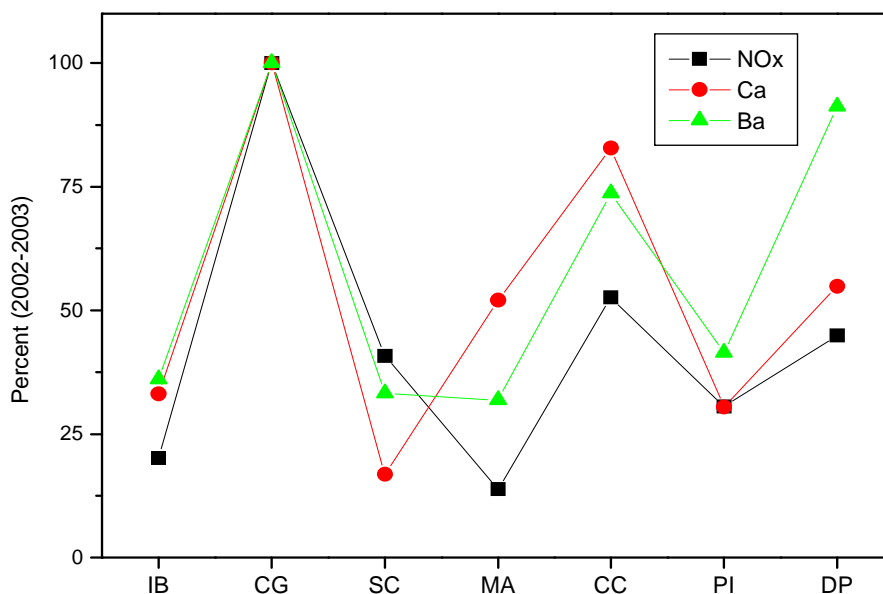


FIGURA 4.26 - Padrão de distribuição NOx. Ca e Ba.

4.4 Mapas de Distribuição

Mapas de distribuição para Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V e Zn, que foram os elementos que apresentaram tendências de acumulação na *Tillandsia usneoides* em determinadas estações de monitoramento, foram construídos utilizando o programa Surfer 8 e estão apresentados nas figuras 4.27 a 4.36, respectivamente. As faixas de concentração nos mapas também estão expressas em porcentagem de enriquecimento. As linhas de contorno mostram os diferentes níveis de enriquecimento dos elementos obtidos durante o período de biomonitoramento.

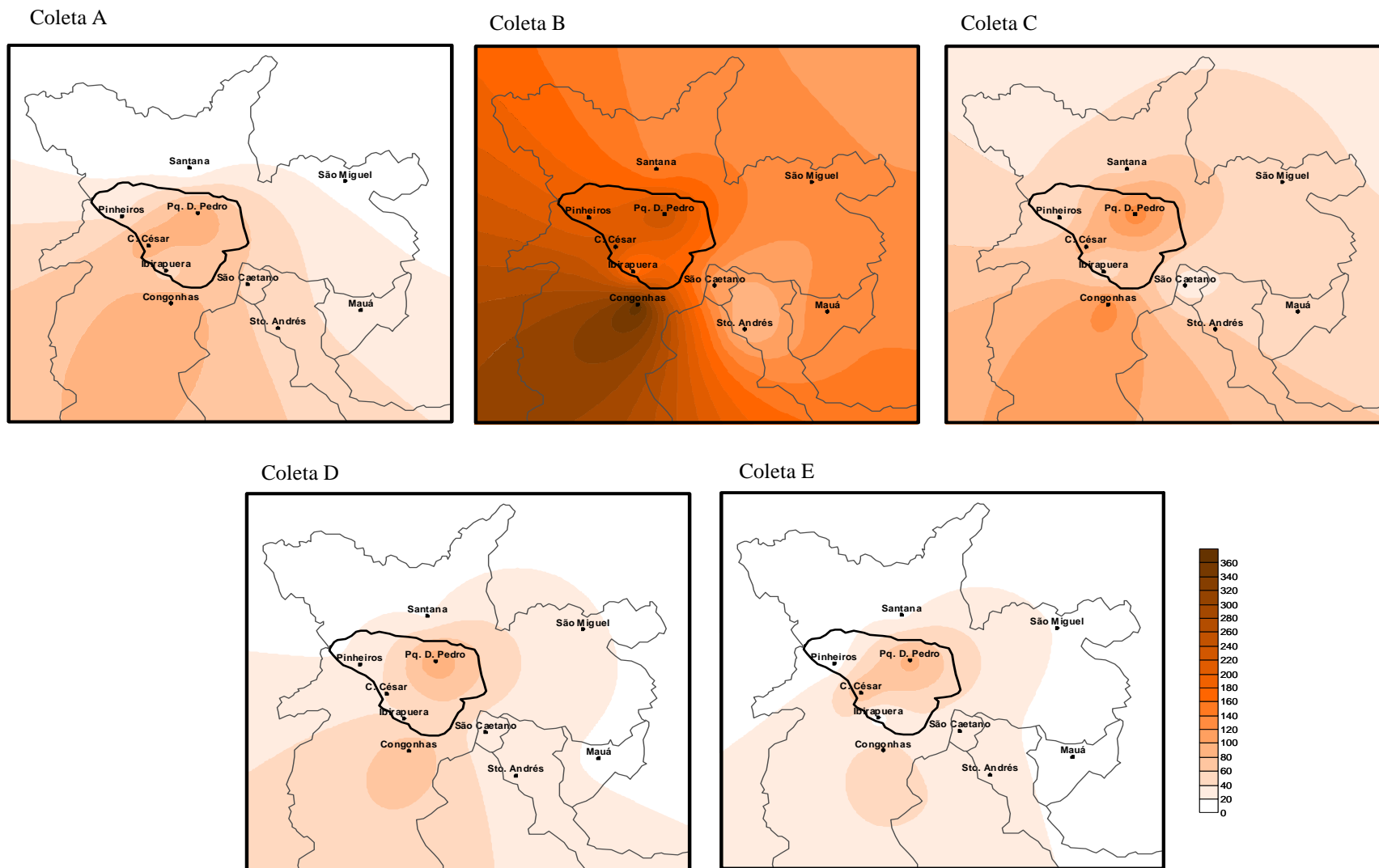


FIGURA 4.27 - Mapa de distribuição para Ba

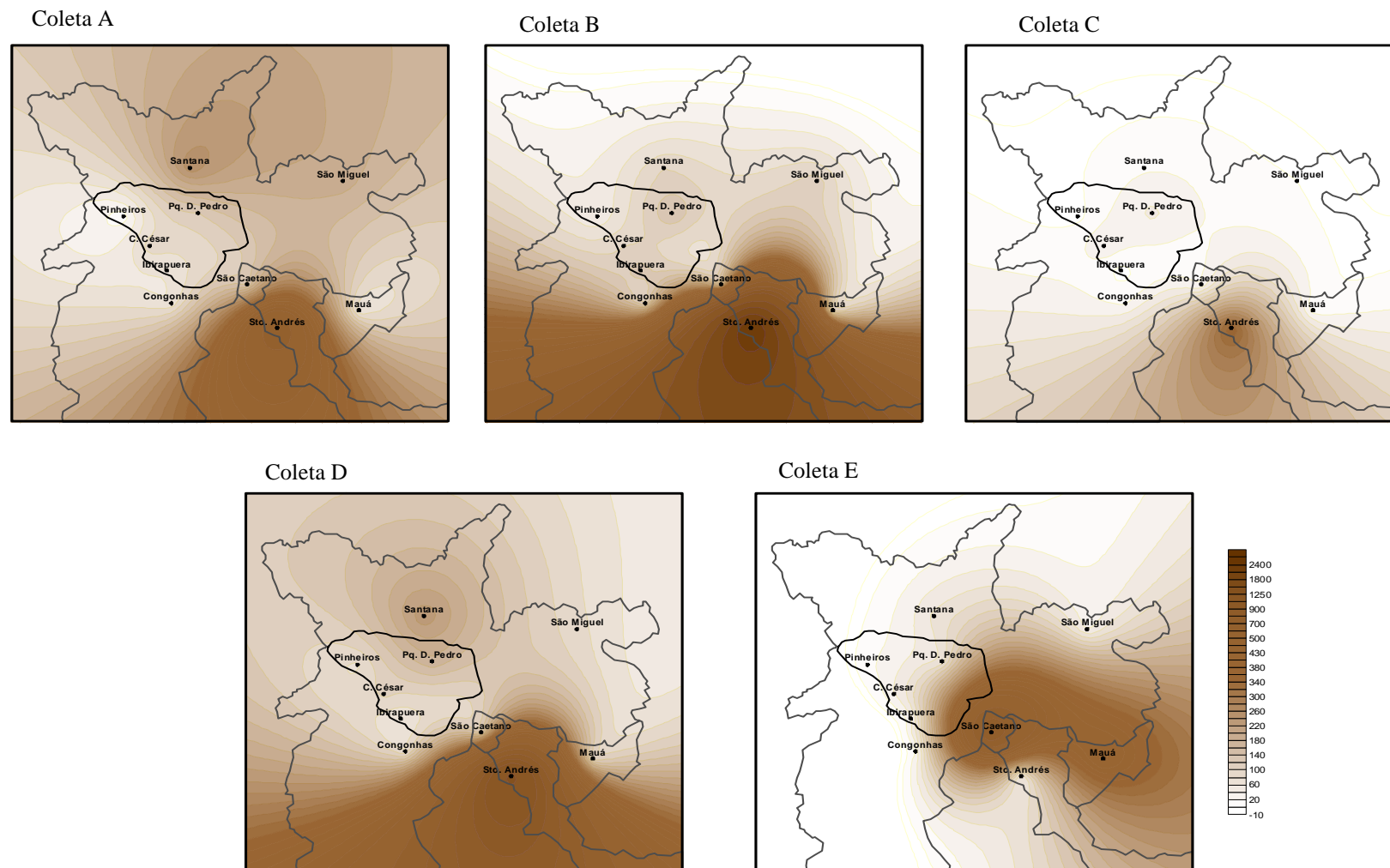
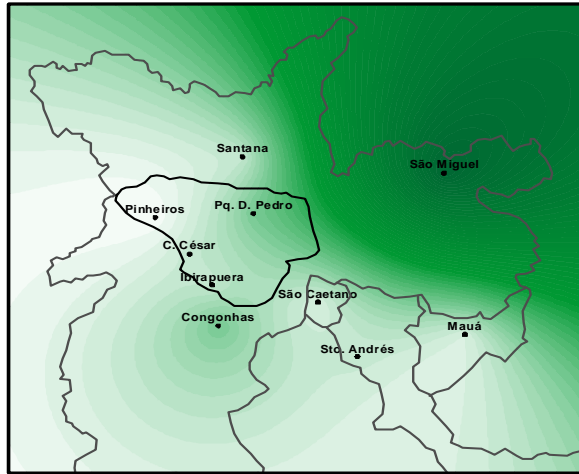
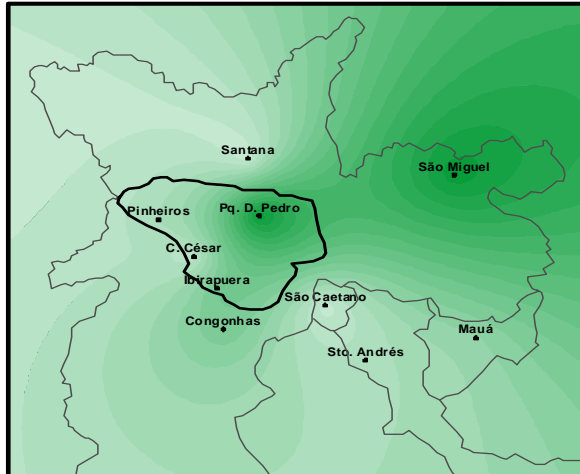


FIGURA 4.28 - Mapa de distribuição para Cd

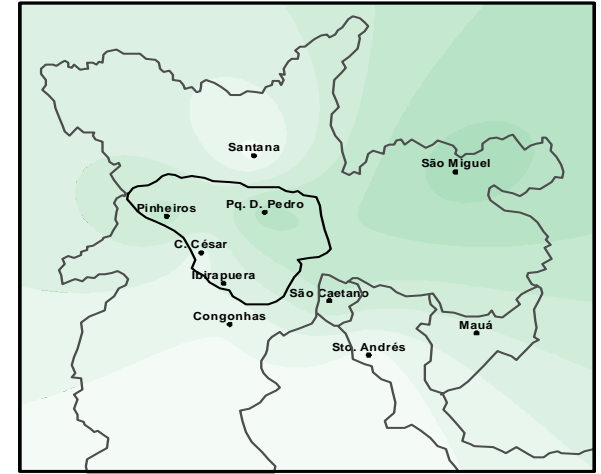
Coleta A



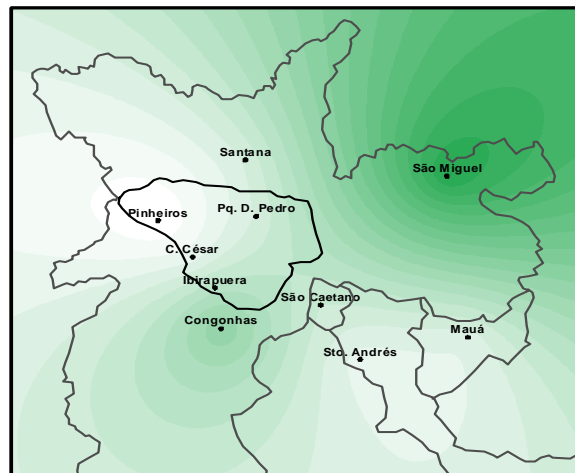
Coleta B



Coleta C



Coleta D



Coleta E

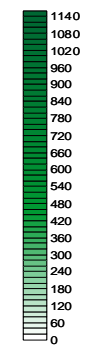
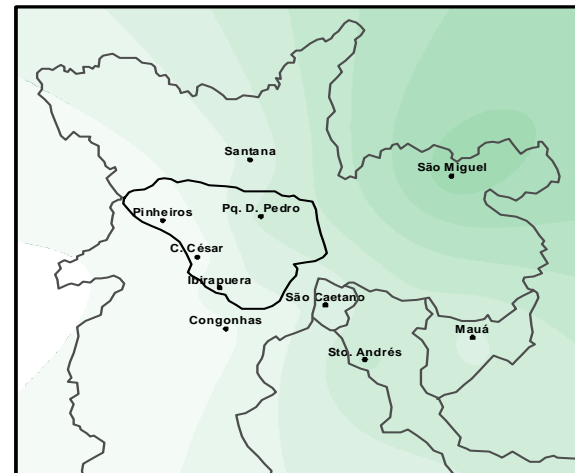


FIGURA 4.29 - Mapa de distribuição para Co

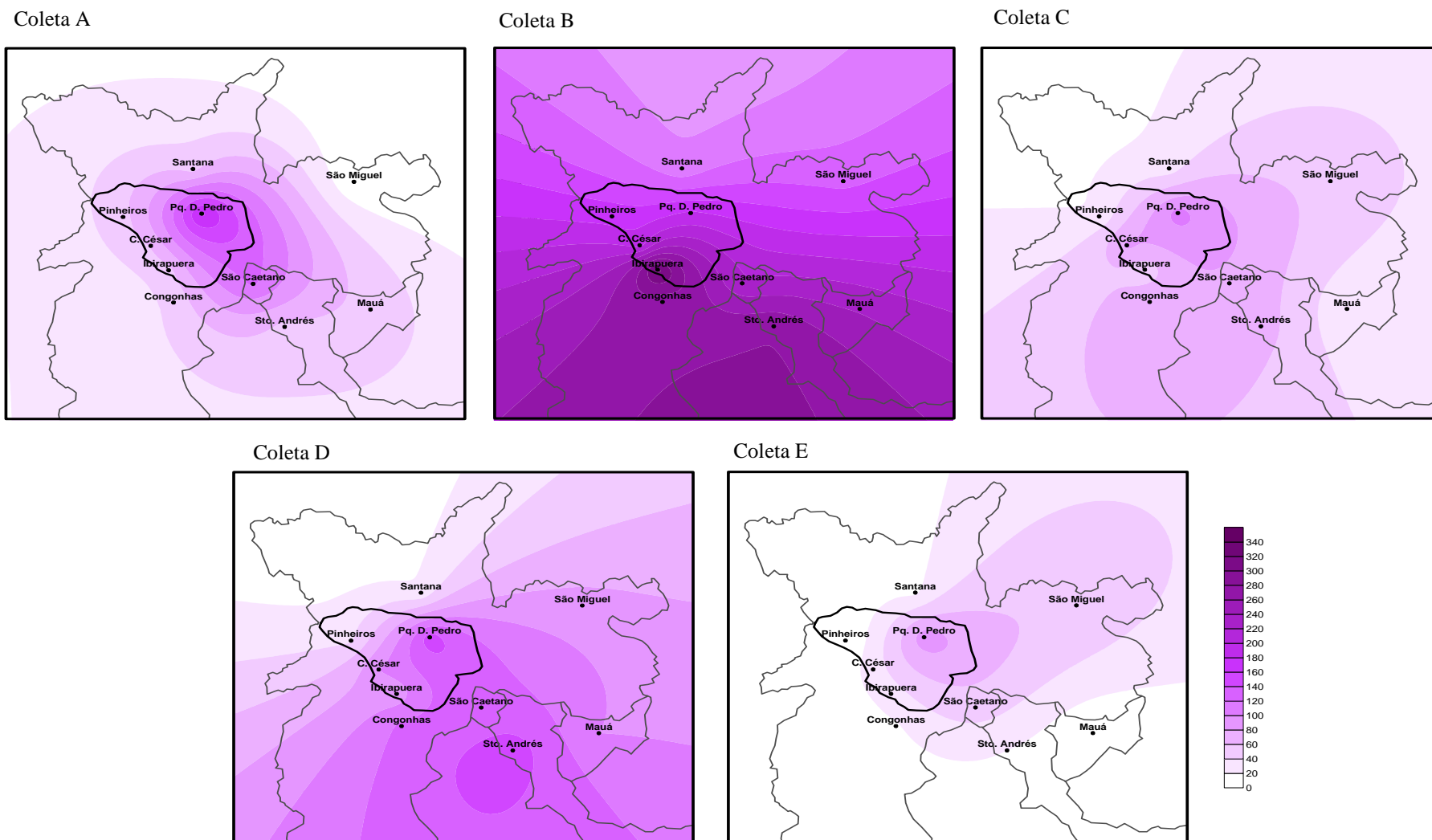
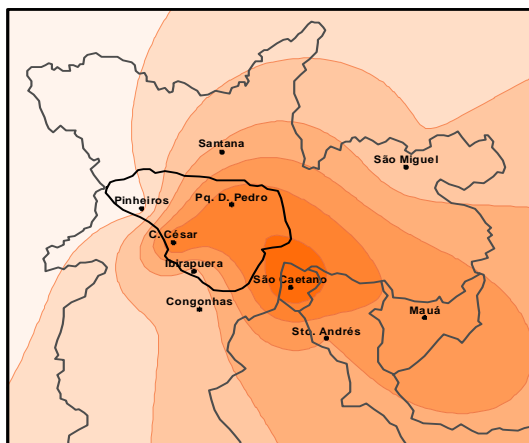
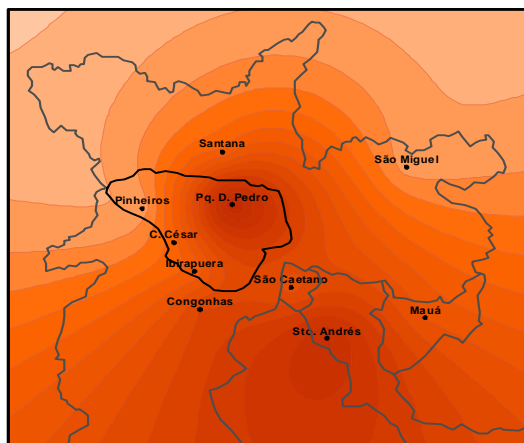


FIGURA 4.30 - Mapa de distribuição para Cr

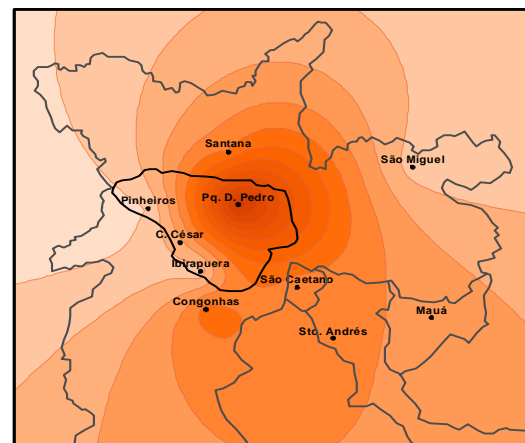
Coleta A



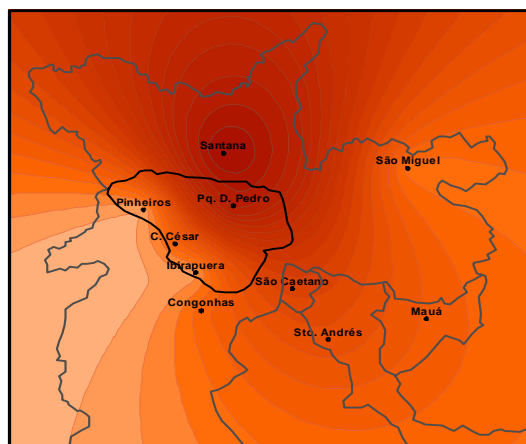
Coleta B



Coleta C



Coleta D



Coleta E

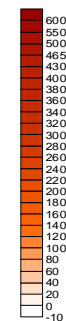
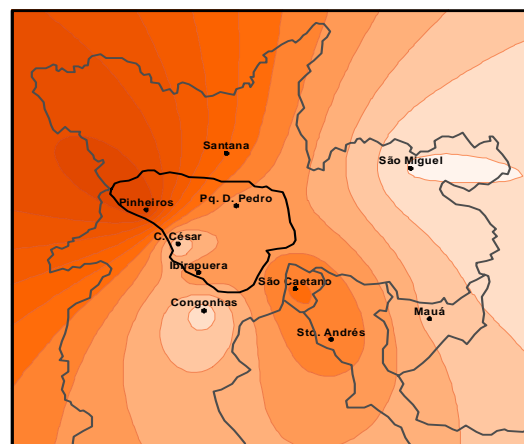
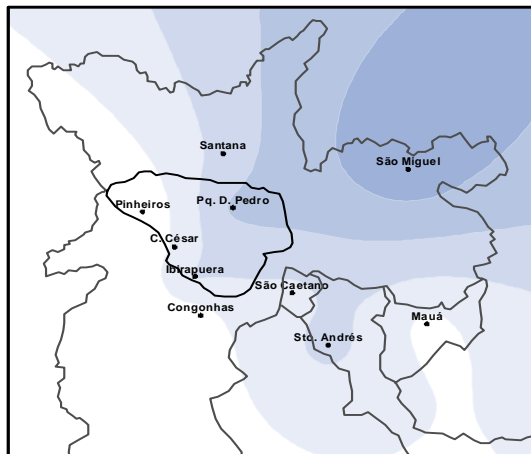
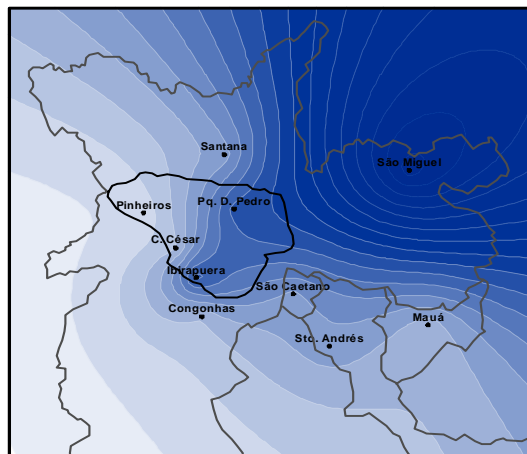


FIGURA 4.31 - Mapa de distribuição para Cu

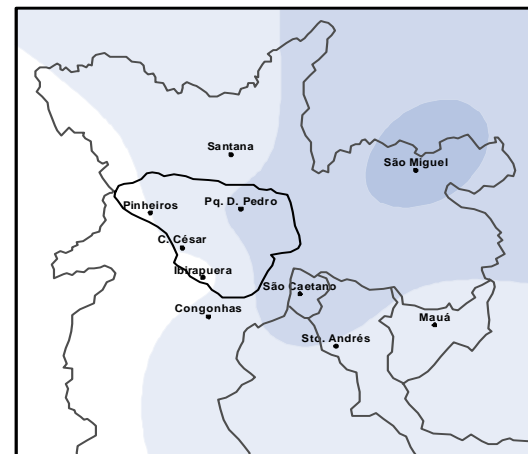
Coleta A



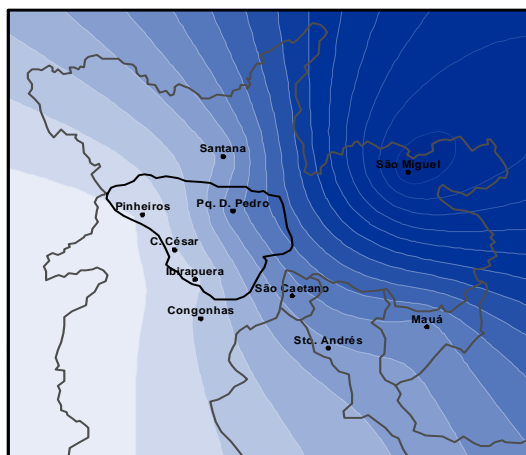
Coleta B



Coleta C



Coleta D



Coleta E

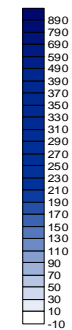
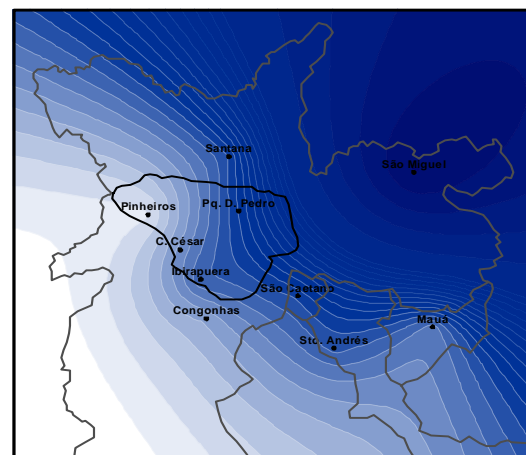
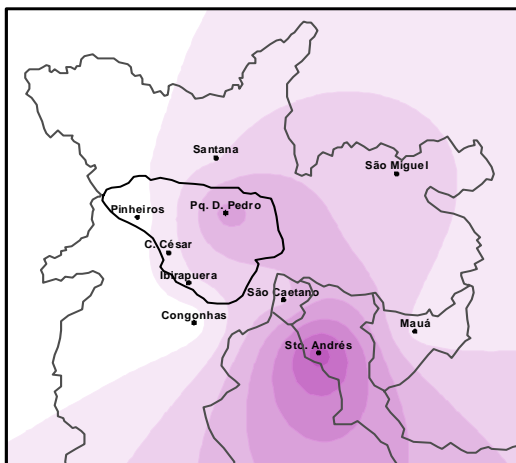
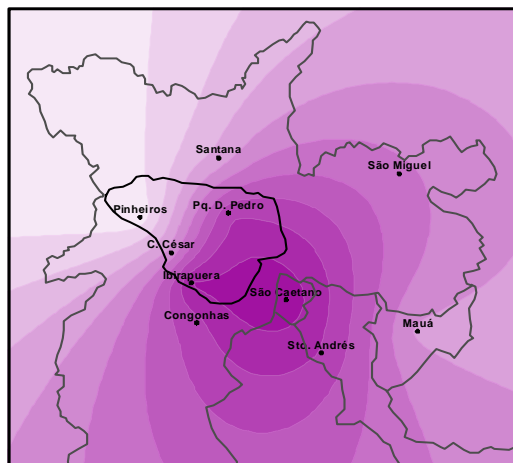


FIGURA 4.32 - Mapa de distribuição para Ni

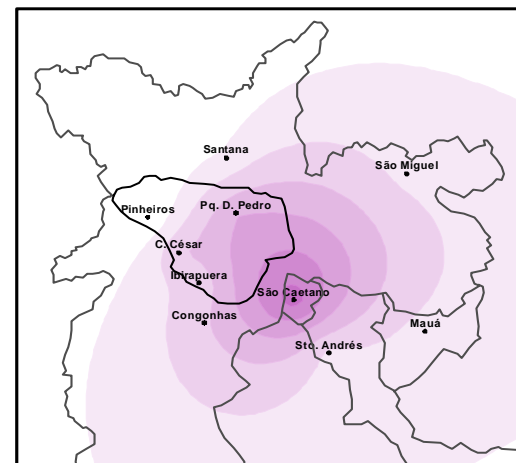
Coleta A



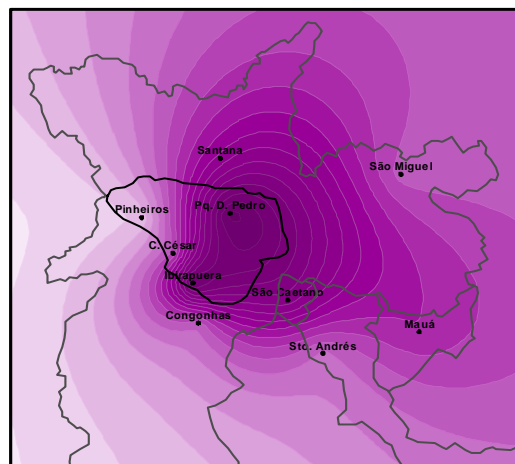
Coleta B



Coleta C



Coleta D



Coleta E

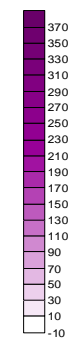
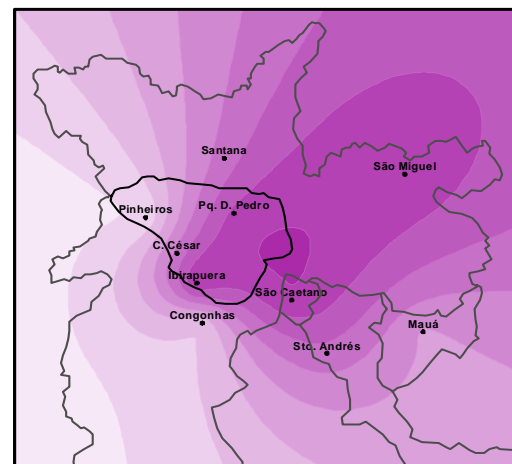
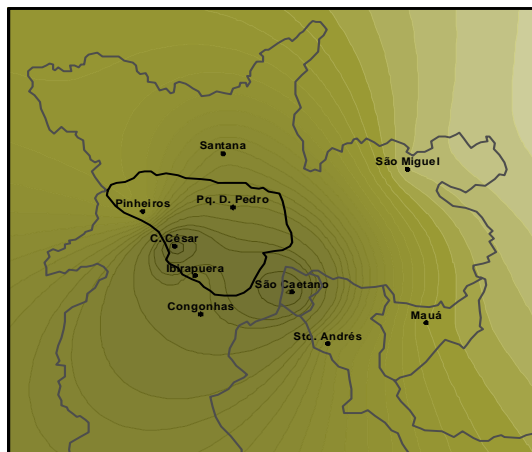
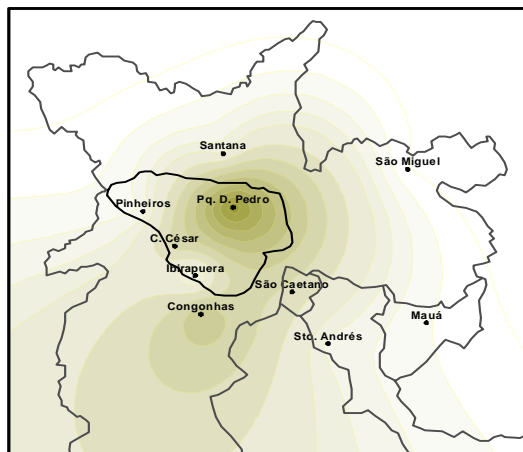


FIGURA 4.33 - Mapa de distribuição para Pb

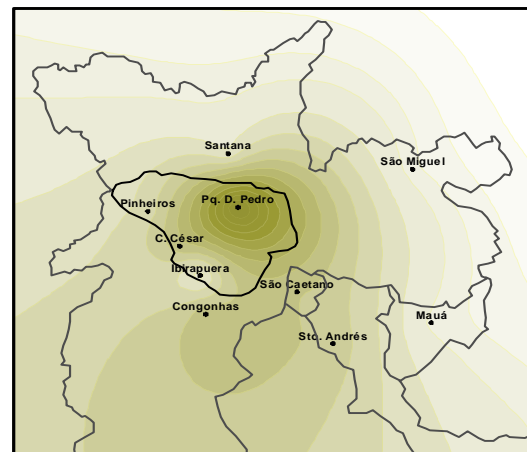
Coleta A



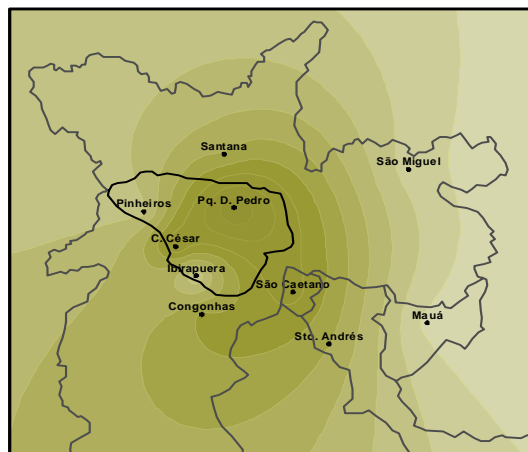
Coleta B



Coleta C



Coleta D



Coleta E

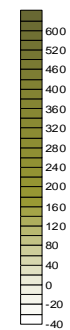
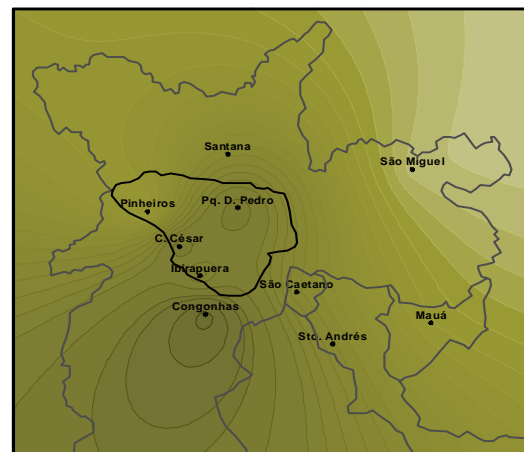
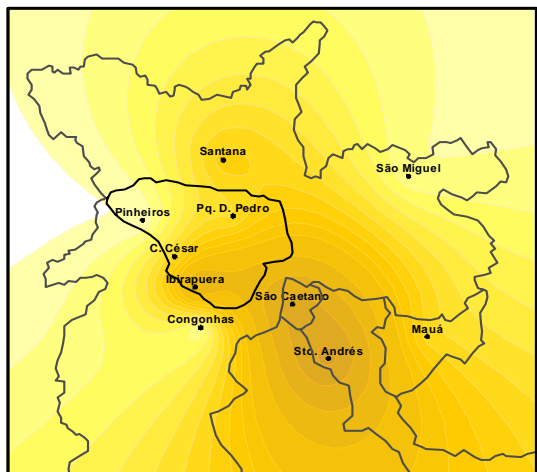
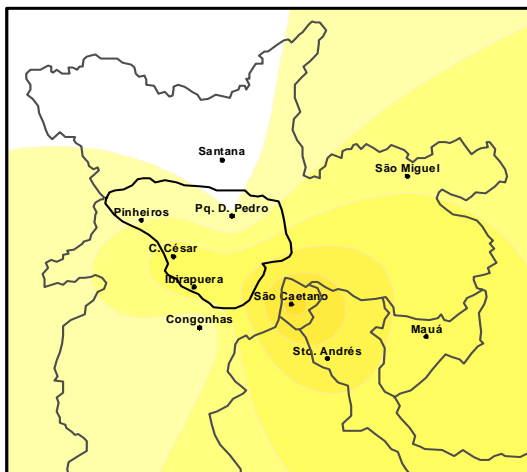


FIGURA 4.34 - Mapa de distribuição para Sb

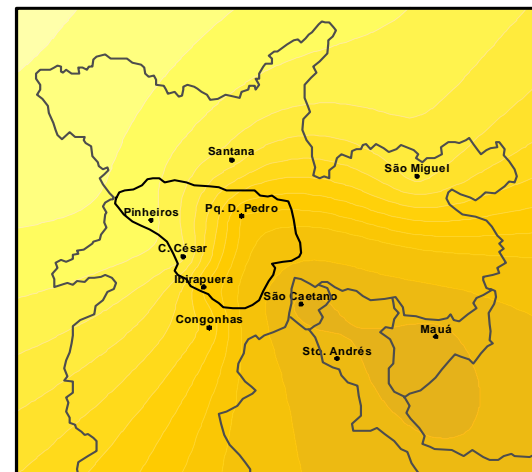
Coleta A



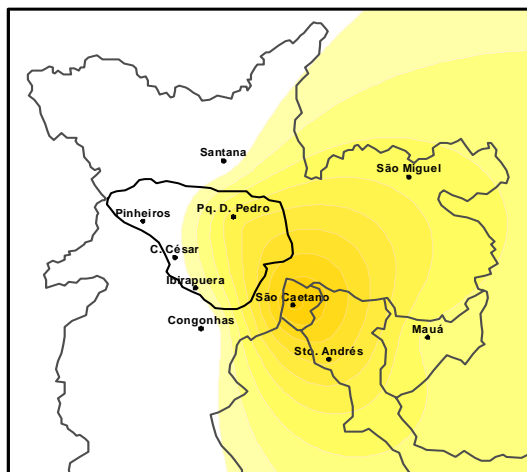
Coleta B



Coleta C



Coleta D



Coleta E

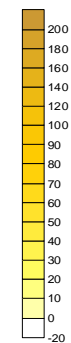
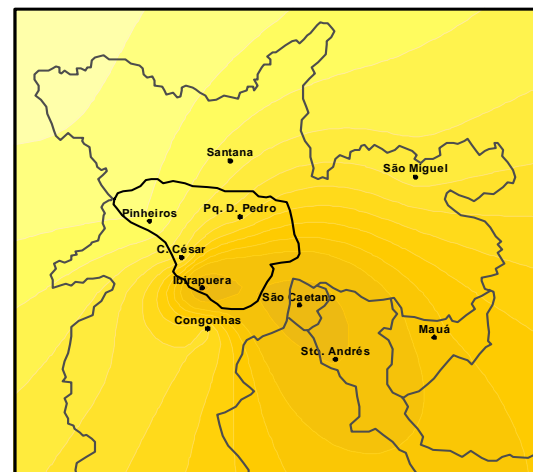
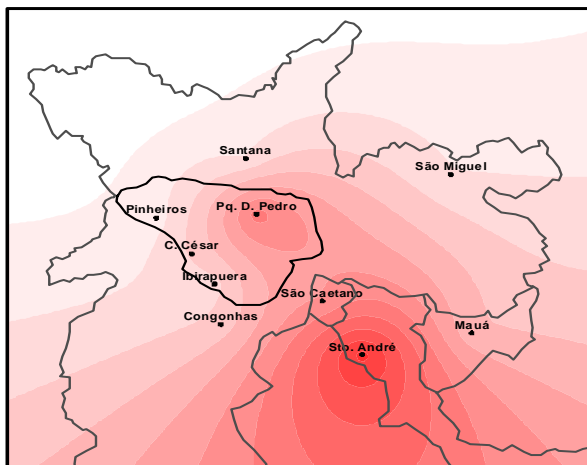
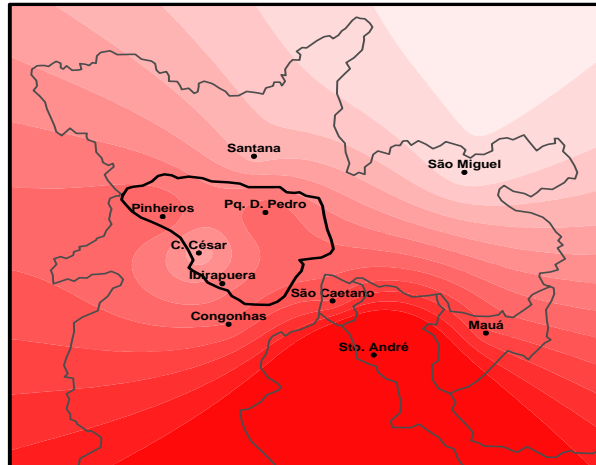


FIGURA 4.35 - Mapa de distribuição para V

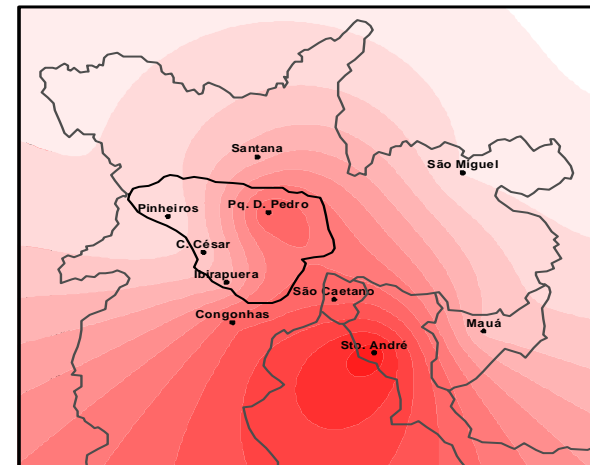
Coleta A



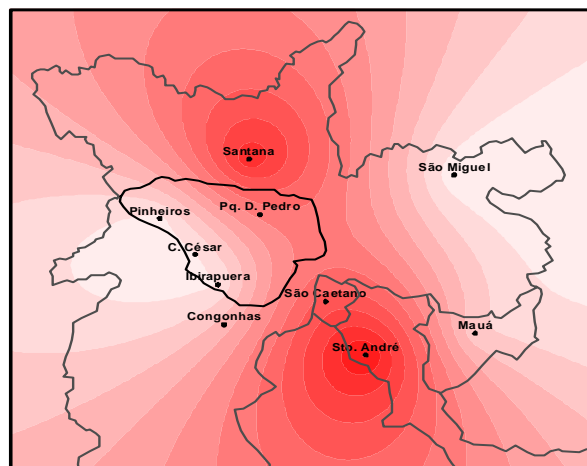
Coleta B



Coleta C



Coleta D



Coleta E

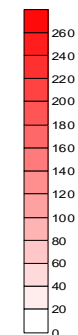
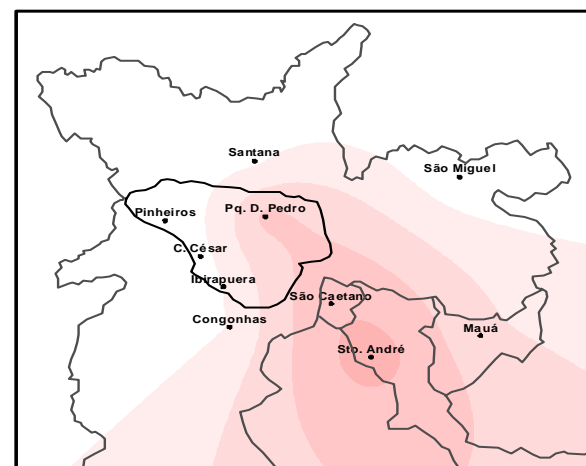


FIGURA 4.36 - Mapa de distribuição para Zn

Conforme já foi observado, o maior enriquecimento de todos os elementos foi observado em Jun/2002, no inverno (período seco).

O elemento Ba está mais concentrado em Congonhas e Parque D. Pedro II (centro da cidade) e deve estar associado a fontes veiculares (Figura 4.27). Nessas estações, a média aritmética anual para o poluente MP_{10} foi ultrapassada em 2002 (Figura 2.3), sendo registrada em Congonhas a maior média aritmética, ultrapassando em quase 50% o padrão anual, de $50 \mu g m^{-3}$. Conforme já discutido, Ba e Ca devem ser oriundos de emissões veiculares, no caso, os veículos a diesel. Na Estação de Congonhas, principalmente, que fica próxima à Avenida dos Bandeirantes, há um intenso tráfego de caminhões, que vão para o porto de Santos. Os veículos a diesel, em 2002, foram responsáveis pela emissão de cerca de 30% do MP (Tabela 2.2).

Para o Co e para o Ni, houve um grande enriquecimento em São Miguel Paulista (SM), muito maior do que em outros locais de monitoramento (Figuras 4.29 e 4.32). Nesta área, existe uma indústria de processamento de metais, que produz cerca de 16.000 ton/ano de Ni e 600 ton/ano de Co, o que indica estarem o Co e o Ni associados a atividades industriais. Com os resultados obtidos para o Ni e para o Co foi feito um gráfico (Figura 4.37) que mostra uma perfeita correlação em as variações das concentrações destes dois elementos, confirmando que ambos apresentam a mesma fonte de emissão.

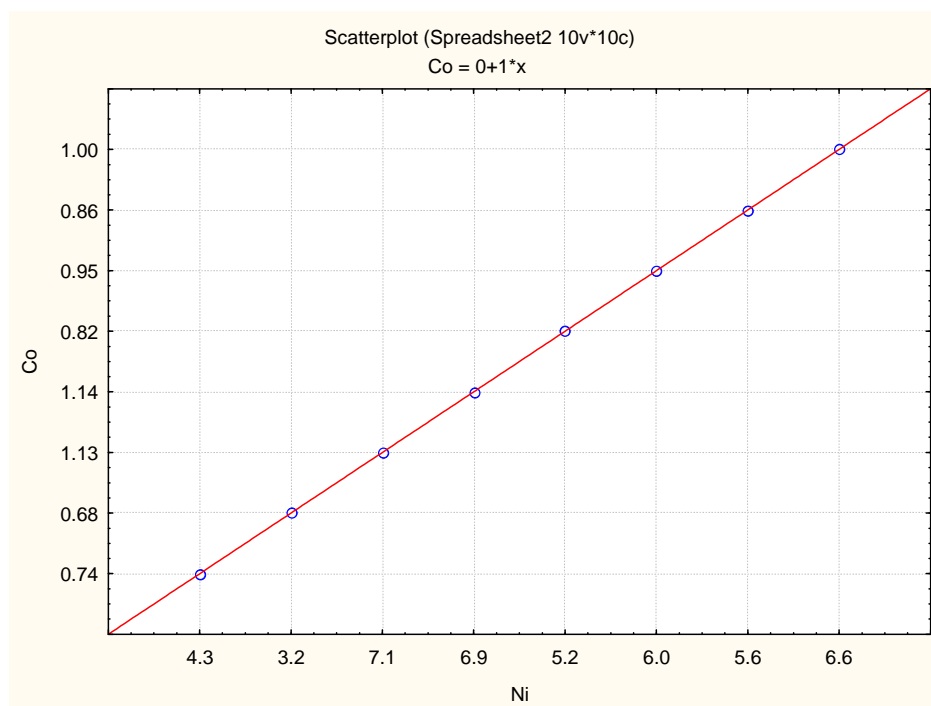


FIGURA 4.37 - Correlação entre as variações de concentração de Co e Ni

O Cr mostrou a mesma variação sazonal, mas mostrou-se disperso ao longo da região (Figura 4.30). A maior concentração foi observada no parque do Ibirapuera, o maior parque da cidade. Por outro lado, altas concentrações foram também obtidas em Santo André e Congonhas, respectivamente, uma região industrial e um local próximo a grandes avenidas, mostrando que sua fonte não é evidente, e que Cr pode estar relacionado tanto a fontes veiculares como industriais.

A maior concentração de Zn foi observada em Santo André (Figura 4.36), uma região industrial, mas este elemento foi observado também na área central da cidade, mostrando que Zn pode estar associado a fontes veiculares e industriais.

As mais altas concentrações de Cu foram observadas no Parque D. Pedro II (DP), que fica cercado de avenidas de tráfego bastante pesado e em Santo André (SA) (figura 4.31), que também apresenta grande atividade industrial, indicando duas possíveis fontes: automóveis e atividade metalúrgica característica na região.

O V é considerado tóxico e está associado à presença emissões industriais. A concentração deste elemento tem crescido durante os últimos anos em ambientes onde há intensa atividade industrial. Pode-se verificar pelas figuras 4.20 e 4.35 que altos níveis de V e foram observados em Santo André (SA), São Caetano (SC) e Mauá (MA), que são regiões de grande atividade industrial, especialmente metalúrgica.

Os mais altos teores de Cd foram observados nos mesmos locais (figura 4.28), e este elemento também pode estar associado ao mesmo tipo de fonte, predominantemente industrial.

Essas conclusões são corroboradas pela análise estatística, que mostrou uma correlação entre os elementos Cd, Cu, Zn e V.

Altas concentrações de Sb foram encontradas nas plantas expostas no Parque Dom Pedro II (DP), Cerqueira César (CC) e Congonhas (CC), regiões com alta densidade de tráfego, o que sugere que sua emissão pode estar associada a fontes veiculares (Fig. 4.34).

Observa-se que o Pb (figura 4.33) ainda se encontra espalhado pela região metropolitana, ainda que a gasolina contendo chumbo como aditivo (chumbo tetraetila) não seja mais utilizada no Brasil desde 1992, apesar de o chumbo

ainda ser utilizado em combustíveis de aviões e helicópteros (São Paulo tem um intenso tráfego de helicópteros, menor apenas que o de Nova York), o que poderia explicar o comportamento observado.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O biomonitoramento utilizando *Tillandsia usneoides* se mostrou uma ferramenta adequada para a avaliação da poluição atmosférica por metais na cidade de São Paulo. Em relação a métodos convencionais, apresenta a vantagem de baixo custo e possibilidade de uso em grandes áreas, o que é de particular importância em uma cidade tão grande como São Paulo, com poucas informações sobre a poluição por metais.

O trabalho gerou informações relevantes sobre a presença de metais na atmosfera da região metropolitana de São Paulo, com mapas de distribuição dos contaminantes e identificação de potenciais fontes emissoras dos mesmos.

A técnica de análise por ativação neutrônica se mostrou particularmente adequada para a análise da *Tillandsia usneoides* como biomonitor de contaminação atmosférica, por ser suficientemente sensível para fornecer resultados confiáveis para os elementos presentes em baixas concentrações nos biomonitores. Os elementos Pb, Cd, Cu, Ni e V, que são importantes do ponto de vista da poluição atmosférica, foram determinados por ICP-MS. Isso por que as características nucleares desses elementos não são favoráveis ao uso da técnica de análise por ativação com nêutrons. No caso específico do vanádio, que é determinado por isótopo de meia-vida curta, a sua determinação foi impossibilitada devido a problemas para a irradiação da amostra nas estações pneumáticas do LAN.

Elementos relacionados ao tráfego, como Zn, Sb e Ba, apresentaram altas concentrações na plantas expostas em locais próximos a avenidas com trânsito pesado e podem ser relacionados a fontes veiculares. Para Cd, V, Zn, Ni e Co, os

maiores teores foram observados em zonas industriais e podem ser associados à presença de fontes de emissão antrópicas. Os resultados obtidos mostraram uma concentração significativamente alta de Co e Ni nas plantas expostas em uma área industrial (São Miguel), onde existe uma indústria de processamento de metal, que produz cerca de 600 ton/ano de Co e 16.000 ton/ano de Ni. Cobre e cromo se apresentaram igualmente distribuídos em regiões industriais e em locais próximos a avenidas com tráfego intenso, sugerindo que estes elementos podem ser associados tanto a fontes veiculares como industriais. De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que elementos terras raras, Fe, Rb e Sc são originários do solo. Já quanto ao Pb, verifica-se que este elemento se encontra espalhado por toda a área estudada, ainda que não se utilize mais gasolina contendo chumbo como aditivo. Entretanto, gasolina contendo chumbo continua a ser utilizada em aviões e helicópteros, o que poderia explicar esses resultados.

Um monitor biológico, combinado com uma técnica analítica que forneça informações das concentrações de uma variada gama de elementos, mostrou ser uma poderosa ferramenta para detecção e identificação de fontes de poluição metálica atmosférica. Levando em conta as propriedades acumuladoras de metais da *Tillandsia usneoides*, pode-se propor essa espécie como biomonitora da qualidade do ar em relação a metais em áreas urbanizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, M.F.; ORSINI, C.; MAENHAUT, W. (1994) **Relation between aerosol sources and meteorological parameters of inhalable atmospheric particles in São Paulo city, Brazil**. *Atmos. Environ.*, v. 28, p. 2307-2315.

AMADO FILHO, G.M.; ANDRADE, L.R.; FARINA, M.; MALM, O. (2002) **Hg localisation in *Tillandsia usneoides* L. (Bromeliaceae), an atmospheric biomonitor**. *Atmos. Environ.*, v. 36, p. 881-887.

ARNDT, U.; NOBEL, W. SCHWEIZER, B (1987) *Bioindikatoren*. Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart. *opus* DE TEMMERMAN, L.D.; BELL, J.N.B.; GARREC, J.P.; KLUMP. A.; KRAUSE, G.H.M.; TONNEIJCK. (2004) **Biomonitoring of air pollutants with plants - considerations for the future**. In: *Urban Air Pollution, Bioindication and Environmental Awareness*, Eds. Klumpp, A., Ansell, W & Klumpp, G. Cuvillier Verlag, Gottingen, p. 337-373.

ARNDT U.; SCHWEIGER B. (1991) **The use of bioindicators for environmental monitoring in tropical and subtropical countries**. In: *Ellenberg et al. Biological monitoring. Signals from the environment*. Vieweg. Eschborn, p. 199-298.

ARTAXO, P., ORSINI C. (1987) **Pixe and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil**. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* v. 22(1-3), p. 259-263.

BENZING, D.H.; BERMUDEZ, D. (1991) **Epiphytic bromeliads as air quality monitors in South Florida**. *Selbyana*, v. 21, p. 46-53.

BODE, P. (1996) **Instrumental organization aspects of neutron activation analysis laboratory**. Delft University of Technology, Delft: The Netherlands, Ph Thesis, p.147.

BRIGHINA, L.; RAVANELLI, M.; MINELLI, A.; ERCOLLI, L. (1997) **The use of an epiphyte (*Tillandsia caput-medusae* morren) as bioindicator of air pollution in Costa Rica**. Sci. Total Environ., v. 198, p. 175-180.

CALASANS, C.F.; MALM, O. (1997) **Elemental mercury contamination survey in a chlor-alkali plant by the use of transplanted Spanish moss, *Tillandsia usneoides* (L.)**. Sci. Total Environ., v. 208, p. 165-177.

CARNEIRO, R.M.A. (2004) **Bioindicadores vegetais de poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde da comunidade**. Dissertação (Mestrado) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

CARRERAS, H.A.; PIGNATA, M.L. (2002) **Biomonitoring of heavy metals and air quality in Cordoba city, Argentina, using transplanted lichens**. Environ. Pollution, v. 117, p. 77-87.

CASTANHO, A.D.A.; ARTAXO, P. (2001) **Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study**. Atmos. Environ., v. 35, p. 4889-4902.

CETESB, 2003. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo - 2002**. Série Relatórios.

CETESB, 2005. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo - 2004**. Série Relatórios.

CISLAGJI, C.; NIMIS, P.L. (1997) **Lichens, air pollution and lung cancer**. Nature 387, 463-464, *opus cit.* DE TEMMERMAN, L.D.; BELL, J.N.B.; GARREC, J.P.; KLUMP, A.; KRAUSE, G.H.M.; TONNEIJCK. (2004) **Biomonitoring of air pollutants with plants - considerations for the future**. In: Urban Air Pollution,

Bioindication and Environmental Awareness, Eds. Klumpp, A., Ansell, W & Klumpp, G. Cuvillier Verlag, Gottingen, p. 337-373.

COCCARO, D.M.B.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M.B.A.; MARCELLI, M.P. (1999) **Evaluation of trace elements in different species of lichens by neutron activation analysis**. J. Radioanal. Nucl. Chem., v. 244 (1), p. 141-145.

COCCARO, D.M.B. (2001) **Estudo da determinação de elementos traço em líquens para monitoração ambiental**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

CONCEIÇÃO, G.M.S.; MIRAGLIA, S.G.E.K.; KISHI, H.S.; SALDIVA, P.H.N.; SINGER, J.M. (2001) **Air pollution and child mortality: a time-series study in São Paulo, Brazil**. Environ. Health Perspectives, v. 109(3), p. 347-350.

CONTI, M.E.; CECCHETTI, G. (2001) **Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review**. Environ. Pollution, v. 114, p. 471-492.

CUNY, D.; VAN HALUWYN, C.; PESCH, R. (2001) **Biomonitoring of trace elements in air and soil compartments along the major motorway in France**. Water Air and Soil Pollution, v. 125, p. 273-289.

CURRIE, L.A. (1968) **Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination, Application to Radiochemistry**, Anal. Chem., v.40, n.3, p.586-593.

DE TEMMERMAN, L.D.; BELL, J.N.B.; GARREC, J.P.; KLUMP. A.; KRAUSE, G.H.M.; TONNEIJCK. (2004) **Biomonitoring of air pollutants with plants - considerations for the future**. In: Urban Air Pollution, Bioindication and Environmental Awareness, Eds. Klumpp, A., Ansell, W & Klumpp, G. Cuvillier Verlag, Gottingen, p. 337-373.

FERNANDEZ, J.A.; REY, A.; CARBALLEIRA, A. (2000a) **An extended study of heavy metal deposition in Galicia (NW Spain) based on moss analysis.** Sci. Total Environ., v. 254, p. 31-44.

FERNANDEZ, J.A.; ABOAL, J.R.; CARBALLEIRA, A. (2000b) **Use of native and transplanted mosses as complementary techniques for biomonitoring mercury around an industrial facility.** Sci. Total Environ. v. 256, p. 151-161.

FERREIRA, M.I.; DOMINGOS, M.; GOMES, H.A.; SALDIVA, P.H.N.; ASSUNÇÃO, J.V. (2006) **Evaluation of mutagenic potential of contaminated atmosphere at Ibirapuera Park, São Paulo, Brazil, using the Tradescantia stamen-hair assay.** Environ. Pollution, (in press).

FIGUEIREDO, A.M.G.; SAIKI, M.; TICIANELLI, R.B.; DOMINGOS, M., ALVES, E.S., MARKERT, B. (2001) **Determination of trace elements in *Tillandsia usneoides* by neutron activation analysis for environmental biomonitoring.** J. Radioanal. Nucl. Chem., v. 249(2), p. 391-395.

FIGUEIREDO, A.M.G.; ALCALÁ, A.L.; TICIANELLI, R.B.; DOMINGOS, M., SAIKI, M. (2004) **The use of *Tillandsia usneoides* L. as bioindicator of air pollution in São Paulo, Brazil.** J. Radioanal. Nucl. Chem., v. 259(1), p. 59-63.

FIGUEIREDO, A.M.G.; NOGUEIRA, C.A.; MARKERT, B.; HEIDENREICH, H.; FRÄNZLE, S.; LIEPELT, G.; SAIKI, M.; DOMINGOS, M.; MILIAN, F.M.; HERPIN, U. (2006) **The use of an epiphyte (*Tillandsia usneoides*) as bioindicator of air pollution in São Paulo, Brazil.** 8th Highway and Urban Environment Symposium, 12-14 June 2006, Nicosia, Chipre. Book of Abstracts, p. 39.

FLORES, F.E.V. (1987) **O uso de plantas como bioindicadores de poluição no ambiente urbano-industrial: experiências em Porto Alegre, RS, Brasil.** Tubinger Geogr Studien, v. 96, p. 79-86.

FUGA, A.; VASCONCELLOS, M.B.A.; SAIKI, M.; SIQUEIRA, O.S.; HONDA, N.H. (2002) **Análise de espécies de líquens para uso na biomonitoração de**

poluentes atmosféricos. In: VI ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES DE TÉCNICAS NUCLEARES - VI ENAN, 2002, Rio de Janeiro. Anais do VI ENAN. Rio de Janeiro: Development & Design: Fábrica de Imagens, v.1, p.475-478.

FUGA, A. (2006) **Uso de líquens epifíticos no biomonitoramento da poluição atmosférica da região metropolitana de São Paulo.** Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

GONÇALVES, F.L.T.; COELHO, M.S.; LATORRE, M.R.D. (2006) **Urban impact analysis on respiratory disease variability at São Paulo city.** 8th Highway and Urban Environment Symposium, 12-14 June 2006, Nicosia, Chipre. Book of Abstracts, p. 110.

HUSK, G.J.; WEISHAMPEL, J.F.; SCHLESINGER, H. (2004) **Mineral dynamics in Spanish moss, *Tillandsia usneoides* L. (Bromeliaceae), from Central Florida, USA.** Sci. Total Environ., v. 321, p. 165-172.

LIN, C.A. (2004) **Poluição fatal,** Boletim da Agência Fapesp, 09/08/2004, www.agenciafapesp.br/boletim).

MACINTIRE, W.H.; HARDIN, L.J.; HESTER, W. (1952) **Measurements of atmospheric fluorine analysis of rain waters and Spanish moss exposures.** Ind. Eng. Chem., v. 44, p. 1365-1370.

MARKERT, B. (1995). **Sample preparation (cleaning, drying, homogeization) for trace element analysis in plant matrices.** Sci. Total Environ., v. 176, p. 45-61.

MARTINS, C.M.; LATORRE, M.R.D.O.; CARDOSO, M.R.A.; GONÇALVES, F.L.T.; SALDIVA, P.H.N.; BRAGA, A.L.F. (2002). **Poluição atmosférica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil.** Revista de Saúde Pública, v. 36(1), p. 88-94.

MIRANDA, R.M.; ANDRADE, M.F.; WOROBIEC, A.; VAN GRIEKEN, R. (2002) **Characterization of aerosols particles in the São Paulo Metropolitan Area.** Atmos. Environ., v. 36(2), p. 345-352.

MIRANDA, R.M.; ANDRADE, M.F. (2005) **Physicochemical characteristics of atmospheric aerosol during winter in the São Paulo Metropolitan area in Brazil.** Atmospheric Environment, v. 39, p. 6188-6193.

MONACI, F.; MONI, F.; LANCIOTTI, E.; GRECHI, D.; BARGAGLI, R. (2000) **Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead.** Environ. Pollution, v. 107, p. 321-327.

MORIARTY, F. (1999) **Ecotoxicology: The study of pollutants in ecosystems.** Academic Press, London, *opus cit.* CONTI, M.E.; CECCHETTI, G. (2001) **Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review.** Environ. Pollution, v. 114, p. 471-492.

NIMIS, P.L.; LAZZARIN, G.; LAZZARIN, A.; SKERT, N. (2000) **Biomonitoring of trace elements with lichens in Veneto (NE Italy).** Sci. Total Environ., v. 225, p. 97-111.

NYLANDER, W. (1886) **Les lichens du Jardin de Luxembourg.** Bull.Soc.Bot.Fr v. 13, p. 364-371.

ORSINI, C.Q., ARTAXO, P., TABANIKS, M.H. (1984) **Trace elements in the urban aerosols of São Paulo.** Ciênc. & Cult., v. 36, p. 823-828.

ORSINI, C.Q., TABANIKS, M.H., ARTAXO P., ANDRADE, M.F., KERR, A.S. (1986) **Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil.** Atmos. Environ., v. 20(11), p. 2259-2269.

PACHECO, A.M.G.; BARROS, L.I.C.; FREITAS, M.C.; REIS, M.A.; HIPOLITO, C.; OLIVEIRA, O.R. (2002) **An evaluation of olive-tree bark for the biological monitoring of airborne trace-elements at ground level.** Environ. Pollution, v. 120, p. 79-86.

PIGNATA, M.L.; GUDIÑO, G.L.; WANNAZ, E.D.; PLA, R.R.; GONZALEZ, C.M.; CARRERAS, H.A.; ORELLANA, L. (2002) **Atmospheric quality and distribution of heavy metal in Argentina employing *Tillandsia capillaris* as a biomonitor**. Environ. Pollution, v. 120, p. 59-68.

QUEVAUVILLER, Ph. (1995) **Conclusions of the workshop - improvements of trace element determinations in plant matrices**. Sci. Total Environ., v. 176, p. 141-148.

RUSTON A.G. (1921) **The plant as an index of smoke pollution**. Annals of Applied Biology, v. 7, p. 390-403.

SALDIVA, P.H.N. (2005) **Em busca do ar perdido**. Boletim da Agência Fapesp, 09/08/2005, (www.agenciafapesp.br/boletim).

SCHRIMPF, E. (1984) **Air pollution patterns in two cities in Colombia S.A. according to trace substance content of an epiphyti (*Tillandsia recurvata* L.)** Water Air Soil Pollution, v. 21, p. 279-315.

SCHULZ, H.; POPP, P.; HUHN, G.; STARK, H.J.; SCHUURMANN, G. (1999) **Biomonitoring of airborne inorganic and organic pollutants by means of pine tree barks. I Temporal and spatial variations**. Sci. Total Environ., v. 232, p. 49-58.

SUMITA, N.M.; SAIKI, M.; SALDIVA, P.H.N.; FIGUEIREDO, A.M.G. (2004) **Analysis of *Tradescantia pallida* plant exposed in different sites for biomonitoring purposes**. J. Radioanal. Nucl. Chem., v. 259 (1), p. 109-112.

WANNAZ, E.D.; CARRERAS, H.A.; PÉREZ, C.A.; PIGNATA, M.L. (2005) **Assessment of heavy metal accumulation in two species of *Tillandsia* in relation to atmospheric emission sources in Argentina**. Sci. Total Environ. (in press).

WAPPELHORST, O.; KUHN, I.; OEHLMANN J.; MARKERT B. (2000) **Deposition and disease: a moss monitoring project as an approach to ascertaining potential connections.** Sci. Total Environ., v. 249, p. 243-256.

WOLTERBEEK, H.T., Bode, P. (1995). **Strategies in sampling and sample handling in the context of large-scale plant biomonitoring surveys of trace element air pollution.** Sci. Total Environ., v. 176, p. 33-43.

ANEXO 1 – Trabalhos publicados e apresentados em congressos:

1. Figueiredo, A.M.G., Nogueira, C.A., Saiki, M., Milian, F.M., Domingos, M. **Assessment of atmospheric metallic pollution in São Paulo city, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor.** Environ. Pollut. (no prelo)
2. Apresentação do trabalho “*Assessment of atmospheric metallic pollution in São Paulo city, Brazil, employing Tillandsia usneoides L. as biomonitor*”, de autoria de Figueiredo, A.M.G., Nogueira, C.A., Saiki, M., Milian, F.M., Domingos, M. no 1st International Nuclear Chemistry Congress (1st-INCC), realizado em Kusadasi, Turquia, de 22 a 29 de maio de 2005.
3. Apresentação do trabalho “*The use of an epiphyte (Tillandsia usneoides L.) as bioindicator of heavy metal pollution in São Paulo, Brazil*” no *8th Highway and Urban Environment Symposium* realizado em Nicosia, Chipre, de 12 a 14 de junho de 2006. Este trabalho está sendo submetido para publicação em um volume especial do simpósio, pela Springer.