

DAIANE TEIXEIRA DA SILVA

**Respostas fisiológicas de indivíduos jovens de
Tibouchina pulchra Cogn. expostos à
contaminação atmosférica no entorno de uma
refinaria de petróleo em Cubatão, SP**

Dissertação apresentada ao Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de MESTRE em BIODIVERSIDADE VEGETAL E MEIO AMBIENTE, na Área de Concentração de Plantas Vasculares em Análises Ambientais.

SÃO PAULO

2012

DAIANE TEIXEIRA DA SILVA

**Respostas fisiológicas de indivíduos jovens de
Tibouchina pulchra Cogn. expostos à
contaminação atmosférica no entorno de uma
refinaria de petróleo em Cubatão, SP**

Dissertação apresentada ao Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de MESTRE em BIODIVERSIDADE VEGETAL E MEIO AMBIENTE, na Área de Concentração de Plantas Vasculares em Análises Ambientais.

ORIENTADORA: DRA. REGINA MARIA RE MORAES

Ficha Catalográfica elaborada pelo **NÚCLEO DE BIBLIOTECA E MEMÓRIA**

Silva, Daiane Teixeira da

S586r Respostas fisiológicas de indivíduos jovens de *Tibouchina pulchra* Cogn. expostos à contaminação atmosférica no entorno de uma refinaria de petróleo em Cubatão, SP / Daiane Teixeira da Silva -- São Paulo, 2012.
129 p. il.

Dissertação (Mestrado) -- Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2012
Bibliografia.

1. Melastomataceae. 2. Cubatão, SP. 3. Fotossíntese. I. Título

CDU: 582.564

*Aos amores da minha vida:
Elaine, José e Amanda, por todo amor, compreensão e dedicação.
E à todos aqueles que são a mudança que querem ver no mundo.*

Dedico

“Eu acredito demais na sorte. E tenho constatado que, quanto mais duro eu trabalho, mais sorte eu tenho”.

Thomas Jefferson

Agradecimentos

À FAPESP, Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão da Bolsa de mestrado, o que permitiu a realização deste trabalho de pesquisa (processo nº 2009/12413-2) e de tantos outros.

À Petrobrás, pelo apoio financeiro ao projeto.

Ao CEPEMA/USP, pelo uso irrestrito das instalações.

À coordenação e funcionários da Pós Graduação em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente, pela oportunidade.

À minha orientadora, Dra. Regina Maria de Moraes por toda dedicação, esforço, confiança, amizade, profissionalismo, por sempre sanar as minhas dúvidas, por “botar a mão na massa”, entre tantas outras coisas, desde a iniciação científica. Agradeço por estes anos de convivência, que só acrescentaram à mim, não somente na questão profissional, como também, pessoal. Sou muito grata a você.

À Dra. Marisa Domingos pela coordenação do projeto no qual eu pude desenvolver o meu trabalho, por estar disposta à esclarecer minhas dúvidas, compartilhar ideias e me emprestar suas bibliografias. À Dra. Mirian Rinaldi, por todas as contribuições durante estes anos de estudo. Pela acessibilidade e por idas a campo tão divertidas, em meio a tanto trabalho. Foi muito agradável trabalhar com vocês.

Aos integrantes do “Projeto Cubatão”: Jéssica ‘Jessbers’, Marisia Esposito, Pedro ‘Sato’, Ricardo ‘Ricks’ e Simone ‘Sifsil’. Trabalhar com vocês foi muito fácil, as idas a campo sempre muito divertidas e o trabalho em equipe sempre funcionou muito bem! Sozinha eu não conseguiria, por exemplo, plantar tanta *Tibouchina pulchra*. Muito obrigada!

Aos motoristas que participaram das viagens, em especial: Miguel e Renato. Que além de trabalharem muito fizeram de cada viagem à campo uma nova história para contar.

À Simone, devo agradecer por ter passado tudo isso comigo, do início ao fim! Isso que é amiga. Obrigada por dias tão divertidos em meio a tanto trabalho, fosse no campo, no laboratório, nas disciplinas e agora no fim. Você é muito parceira e tem um potencial enorme. Obrigada pelo companheirismo, discussão de resultados e discussões da vida!

Ao Ricardo, pelos congressos, shows, risadas, presepadas, disciplinas e trabalho árduo. Obrigada, principalmente, por ter liberado a capela, reagentes e o seu tempo para que as análises de nutrientes fossem realizadas a tempo.

Às amigas que a iniciação científica me deu e a pós graduação conservou: Aninha, Celle. Fazer disciplina nunca foi tão divertido. Vocês duas são muito especiais.

À Marcelle e à Majoi, que me fazem crescer a cada conversa, a cada conselho, a cada bronca! Com vocês eu cresci e ainda crescerei muito. Um obrigado é minúsculo perto do que eu devo à vocês.

À Lu Font, Samantha e Thiara, nem preciso dizer o quanto são especiais para mim.

À todos os funcionários, pós-graduandos e estagiários do Núcleo de Pesquisas em Ecologia, que tornaram a rotina de trabalho mais agradável. Em especial: Andressa, Anne, Barbara, Gisele, Jéssica Cassimiro, Larissa, Luciane Fontana, Majoi, Mariane, Murilo Tanus, Pati Paoli, Paulinha, Samantha, Thiago, Dra. Patrícia Bulbovas, Dra. Maria Tereza Grombone, Dra. Carla Ferragut.

Às panteras: Amariles, Dorinha, Marli e Val, por este humor fantástico e a competência no campo.

Ao Marco Felipe Rackza 'Djow', que mesmo estando lá na Flórida contribuiu bastante, principalmente com a pesquisa de papers e conversas "iluminadas" até altas horas. Ao Diego Mafra e Renata Trigo, amigos de longa data que souberam entender a minha ausência sem deixar que a mesma pudesse interferir nos laços. Às minhas queridas: Aniele Somogy, Fernanda Lima, Fernanda Lacerda, Mônica e Camila Lopes, por entenderem a minha ausência e ainda assim insistirem em me chamar para sair.

Ao presente que a graduação me deu: Muri e Paulinha. Vocês me fazem ver o sentido da amizade: reclamar de qualquer coisa a qualquer hora. Obrigada por entrarem no clima de manha e drama da pisciana nata que sou.

Aos amigos do alojamento, àqueles que passaram àqueles que ficaram. Por todos os momentos de descontração, troca de experiências e até mesmo por tirarem o meu foco em diversos momentos. Em especial eu agradeço aos que estiveram ao meu lado e levarei para a vida toda: Guilherme, Julyana, Luanda, Majoi, Michel, Pedro, Simone e Thiara. Com vocês a diversão é garantida e a cantoria também. Os momentos que passei no alojamento foram importantíssimos para o meu crescimento pessoal, devo isso à vocês. E ao Pedro um agradecimento adicional: obrigada pelo Abstract!!!

Ao Luciano Zandoná, por este último ano. Você foi chave importante para a realização de coisas importantes. Obrigada por tudo, principalmente por entender esta fase tão corrida. Obrigada por sempre ter uma palavra de conforto para os meus momentos de

desespero. Obrigada pelas compreensões e pelas fotos tão lindas juntamente com a energia positiva que você tem.

Bernadete, Eliana e Marlene, mãezonas que conheci nos últimos meses, obrigada por todo apoio e facilidades que me concederam. Agradeço também, aos novos e já importantíssimos para esta fase tão corrida: Andrea, Cristina (s), Dalma, Valmir e Reinaldo, foi um prazer imenso conhece-los.

À minha família, a razão do meu esforço, a minha fortaleza, o meu exemplo, o meu tudo! Obrigada por serem quem vocês são, contribuírem para eu ser quem eu sou, amo vocês mais que tudo. Obrigada por entenderem minha ausência, o meu humor (ou falta dele), os meus choros e acima de tudo, por estarem ao meu lado dando força e me fazendo acreditar que tudo vai dar certo!

E por último, e mais importante, agradeço a Deus, pois sempre atendeu às minhas preces e através das minhas meditações me concedeu tranquilidade para seguir em frente, tomando decisões e aceitando as circunstâncias.

LISTA DE ABREVIATURAS

- ACP – análise de componentes principais
- Amax – assimilação máxima de carbono sob radiação fotossinteticamente ativa saturante
- Asat – assimilação de carbono sob radiação fotossinteticamente ativa saturante
- Centro- ponto amostral localizado em área urbana
- CEPEMA- Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CM1– ponto amostral na Rodovia Caminho do Mar a 104 m
- CM5 – ponto amostral na Rodovia Caminho do Mar a 429 m
- CO₂ – gás carbônico
- COV – composto orgânico volátil
- CTA- câmaras de topo aberto
- E – transpiração
- EiUA – eficiência intrínseca do uso da água (Asat/g_s)
- ERO – espécies reativas de oxigênio
- F_v/F_m – eficiência quântica potencial do fotossistema II
- g_s – condutância estomática
- H₂O₂ - peróxido de hidrogênio
- HPA – hidrocarboneto policíclico aromático
- I_c – irradiância de compensação
- I_s – irradiância de saturação
- MP- material particulado
- NO – monóxido de nitrogênio
- NO- óxido de nitrogênio
- NO₂ – dióxido de nitrogênio
- O₂ – oxigênio
- O₃ – ozônio
- PAN- nitrato de peroxiacetila
- RP- Rio Pilões
- RQA – rendimento quântico aparente
- Rubisco - ribulose-1,5-bisfosfato carboxilase/oxigenase
- SO₂- dióxido de enxofre
- VRPP- Valor de Referência para a Proteção da Produtividade Agrícola, VRPP, valor acumulado de O₃ acima de 40 ppb

ÍNDICE

<i>Resumo</i>	i
<i>Abstract</i>	ii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	8
3. MATERIAL E MÉTODOS	9
3.1. <i>Área de Estudo</i>	9
3.2. <i>Cultivo e exposição</i>	13
3.3. <i>Parâmetros analisados</i>	16
3.3.2. <i>Trocas gasosas e curvas de resposta à luz</i>	17
3.3.3. <i>Eficiência quântica potencial do fotossistema II (Fv/Fm)</i>	19
3.3.4. <i>Crescimento</i>	19
3.3.5. <i>Acúmulo foliar de nitrogênio e enxofre</i>	20
3.4. <i>Análise estatística e apresentação dos resultados</i>	22
4. RESULTADOS	23
4.1. EXPERIMENTO DE EXPOSIÇÃO A CONDIÇÕES AMBIENTAIS	23
4.1.1. <i>Condições meteorológicas e qualidade do ar</i>	23
4.1.2. <i>Fotossíntese</i>	32
4.1.3. <i>Crescimento</i>	41
4.1.4. <i>Análise dos componentes principais (ACP)</i>	55
4.2. EXPERIMENTO DE EXPOSIÇÃO A CONDIÇÕES SEMI-CONTROLADAS	57
4.2.1. <i>Condições meteorológicas e qualidade do ar</i>	57
4.2.2. <i>Fotossíntese</i>	60
4.2.3. <i>Crescimento</i>	70
4.2.4. <i>Acúmulo foliar de nitrogênio e enxofre</i>	79
4.2.5. <i>Análise dos componentes principais (ACP)</i>	81

5. <i>DISCUSSÃO</i>	83
5.1. EXPERIMENTO DE EXPOSIÇÃO A CONDIÇÕES AMBIENTAIS	83
5.2. EXPERIMENTO DE EXPOSIÇÃO SOB CONDIÇÕES SEMI-CONTROLADAS	95
6. <i>CONCLUSÃO</i>	103
7. <i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	104

Resumo - As grandes concentrações de poluentes aéreos emitidos pelo complexo industrial de Cubatão, SP/Brasil, têm causado severos danos à Floresta Atlântica naquela região desde a década de 1950, quando foi inaugurada a Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão (RPBC). Devido a utilização de um sistema de produção de energia com queima de óleo em caldeiras, a refinaria referida emitia à atmosfera cerca de 16 ton/ano de SO₂. A fim de reduzir o impacto ambiental, a RPBC decidiu trocar este sistema por uma usina termoelétrica (UTE) movida a gás natural. Desta forma, a fim de avaliar a influência deste novo combustível nos espécimes vegetais da floresta adjacente, indivíduos de *Tibouchina pulchra*, espécie nativa da região, foram distribuídos em diferentes áreas no entorno da refinaria (CM1, CM5, CEPEMA, Centro) e uma área mais afastada (RP), longe das emissões. Um experimento adicional foi conduzido em câmaras de topo aberto supridas com ar filtrado (AF) e ar ambiente (NF), estas estiveram localizadas no CEPEMA. Ao longo das etapas de modificação do sistema (A: 4 caldeiras a óleo, B: UTE mais 3 caldeiras óleo e 1 a gás, C: UTE mais 1 caldeira a óleo e 1 a gás), lotes de plantas (n=12) foram distribuídos entre os pontos amostrais ou tratamento, permaneceram expostos por 12 semanas e então foram avaliados parâmetros de fotossíntese e de crescimento. Ao final da etapa C do experimento em campo, observou-se aumento nos valores de assimilação líquida de carbono (Asat) e condutância estomática (gs), e com isso maiores valores de eficiência intrínseca do uso da água (EiUA) foram observados nas plantas mantidas no CM5 e CEPEMA, entretanto, a análise dos componentes principais indicou que os parâmetros de maior explicabilidade na etapa A (biomassa seca total e razão raiz/parte aérea) não apresentaram aumento significativo na etapa C, sugerindo que os poluentes continuam atuando. No experimento em câmaras de topo aberto quando houve mudança no combustível (etapa D) foi observada significativa redução da Asat, menores valores da razão Fv/Fm e aceleração da senescência foliar nas plantas mantidas no NF ao final da exposição. A partir do início de funcionamento da UTE, observou-se redução significativa das concentrações de SO₂, devido ao desligamento das primeiras caldeiras, concomitantemente houve aumento significativo das concentrações de NO₂, que além de ser um poluente oxidante é um dos precursores do O₃, poluente altamente oxidativo. Os resultados mostram que embora a redução de SO₂ tenha sido significativa para os indivíduos expostos no início da mudança, outros poluentes pareceram estar atuando sobre a fisiologia das plantas nas seguintes etapas.

Abstract – The high concentrations of air pollutants emitted by the industrial complex of Cubatão (São Paulo, Brazil) have caused strong damages to the Atlantic Forest areas of this region, since the 1950's, when the refinery Presidente Bernardes de Cubatão (RPBC) was inaugurated. Using a system of energy production with oil burning in boilers, the refinery used to emit ca. 16 ton/year of SO₂ into the atmosphere. In order to reduce the environmental impact, the RPBC decide to exchange the system for a power plant (PP) fuelled by natural gas . Thus, in order to evaluate the influence of this new fuel in the plant specimens of the adjacent forest, individuals of *Tibouchina pulchra* (a native species) were analyzed. They were distributed in different areas in the surroundings of the refinery (CM1, CM5, CEPEMA, Centro), and in a further area (RP) away from the emissions. An additional experiment was conducted in open top chambers supplied with either filtrated air (AF) or non-filtered air (NF) – both located in CEPEMA. During the steps of fuel exchange (A: 4 oil boilers, B: PP + 3 oil boilers and 1 gas boiler, C: PP + 1 oil boiler and 1 gas boiler), plant lots (n=12) were distributed between the sampling areas or treatment, being kept by 12 weeks; then, the photosynthesis and growth parameters were evaluated. At the end of the C stage of the field experiment, it was observed increases in the values of light-saturated net assimilation (Asat) and stomatal conductance (gs). With this, higher values of intrinsic water use efficiency were observed in plants kept at CM5 and CEPEMA; on the other hand, the principal component analysis indicated that the parameters of higher explicability on stage A (total dry biomass, and root/ shoot ratio) did not present significant increase in C stage, suggesting the pollutants are still acting. In the experiment of open top chambers, at the time when the fuel was exchanged (stage D), it was observed significant reduction of Asat, lower values of Fv/Fm ratio, and acceleration of leaf senescence, in the plants kept at NF, at the end of the exposure. Since the beginning of the UTE functioning, there has been observed significant reduction in the SO₂ concentrations, due to the turning off of the first boilers. Concomitantly, there has been significant increase in the NO₂ concentrations – which is an oxidative pollutant and a precursor of O₃ (a highly oxidative pollutant). The results suggest that: although the reduction of SO₂ was significant for the individuals exposed at the beginning of the fuel exchange, other pollutants may have acted over the plants' physiology in the sequent stages.

1. INTRODUÇÃO

Atividades antrópicas têm modificado significativamente a composição da atmosfera global. Muitos dos constituintes atmosféricos podem influenciar o desempenho das safras agrícolas tanto direta, afetando crescimento e qualidade, quanto indiretamente, alterando a habilidade da planta resistir a estresses bióticos e abióticos (Weigel & Bender 2009), ocasionando grandes perdas econômicas. Além dos cultivos, os poluentes também podem afetar espécies nativas pertencentes a diferentes grupos funcionais e a vegetação como um todo, resultando em alterações em comunidades e ecossistemas (Freedman 1995, Agrawal & Agrawal 1999).

A exposição de um organismo à poluição pode causar inúmeros efeitos no mesmo. De acordo com a Resolução CONAMA nº 3, de 28/06/1990, “poluente atmosférico consiste em 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 flora e prejudicial à segurança ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”.

Com relação à origem, os poluentes podem ser classificados em dois tipos: primários e secundários. Os poluentes primários são aqueles emitidos diretamente das fontes de poluição, como por exemplo, monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de nitrogênio (NO), material particulado (MP), fluoretos, hidrocarbonetos (HC) e metais. Já os poluentes secundários são aqueles formados pela interação entre poluentes primários ou entre estes e os constituintes naturais da atmosfera. Exemplos destes são: O₃ (ozônio), PAN (nitrato de peroxiacetila), NO₂ (dióxido de nitrogênio), H₂SO₄ (ácido sulfúrico), H₂NO₃ (ácido nítrico) e H₂O₂ (peróxido de hidrogênio) (Krupa 1997, CETESB 2011).

Em contraste com a situação na Europa e América do Norte, emissões de poluentes atmosféricos têm aumentado nas últimas duas décadas em muitos países em desenvolvimento, particularmente em regiões da Ásia, África e América Latina, onde a rápida industrialização e o crescimento populacional necessitam de grande demanda de energia, mas existem escassos controles de emissão (Emberson 2003). Isso resulta em um aumento dramático das emissões de poluentes atmosféricos, tornando a poluição

atmosférica urbana um dos principais problemas ambientais nos países em desenvolvimento (Baird 2002, Marshall 2003).

No Brasil, a região de Cubatão apresentou rápido e incontrolado desenvolvimento industrial, principalmente entre as décadas de 1950 e 1970. Neste período várias indústrias se instalaram, culminando atualmente numa grande concentração de indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas e de fertilizantes, totalizando 110 unidades de produção e cerca de 260 fontes de emissão de poluentes aéreos (CETESB 2011). A escolha dessa região para a implantação de um complexo industrial foi devido à proximidade do porto de Santos e da Grande São Paulo, à disponibilidade de energia e mão-de-obra baratas, combinadas com seu relevo plano. Mas a região apresenta condições desfavoráveis à dispersão de contaminantes atmosféricos, com isso, estão presentes em sua atmosfera poluentes como NO_x, SO_x, HC, MP, NH₃ (amônia), COVs (compostos orgânicos voláteis), Cl (cloro), flúor (F) e PAN (nitrato de peroxiacetila) (Jaeschke 1997, Klumpp *et al.* 1998, 2000, Domingos *et al.* 1998, CETESB, 2011).

Em 1984, as indústrias lançavam diariamente no ar quase 1.000 toneladas de poluentes, produzindo níveis de contaminação atmosférica absolutamente críticos. Cubatão então ganhou fama internacional de “cidade mais poluída do mundo” e ficou conhecida como o “Vale da Morte” (Alonso & Godinho 1992). Neste período, reivindicações foram divulgadas em diferentes publicações descrevendo a ocorrência de danos à Mata Atlântica nas encostas da Serra do Mar na vizinhança do complexo industrial. Estes danos foram em parte responsáveis pelos severos episódios de deslizamentos que ocorreram em diversos níveis nas encostas da Serra. A partir de então, foram implementados programas de controle da poluição industrial e várias medidas de controle foram tomadas, resultando em reduções gradativas da contaminação atmosférica na região (Alonso & Godinho 1992, Gutberlet 1996).

O impacto dos poluentes na vegetação da Serra do Mar foi bastante estudado na década de 1990 por grupos de pesquisa do Instituto de Botânica de São Paulo, da CETESB e das universidades alemãs de Essen e Kassel. Utilizou-se o método de biomonitoramento empregando-se diferentes espécies com capacidade bioindicadora conhecida, tais como *Nicotiana tabacum* ‘Bel W3’ (tabaco), híbridos de *Petúnia*, *Urtica urens* (urtiga), híbridos de *Gladiolus* (palma-de-santa-rita) e *Lolium multiflorum ssp. italicum* (azevém) (Klumpp *et al.* 1994, 1996a b, Domingos *et al.* 1998, Domingos *et al.* 2009). Também foram utilizadas

espécies nativas, como *Tibouchina pulchra* (manacá-da-serra), *Miconia pyrifolia* (jacatirão), *Cecropia glazioui* (embaúba), *Psidium guajava* (goiabeira) e *Psidium cattleianum* (araça) (Domingos *et al.* 1998, 2003, Klumpp *et al.* 1998, 2002, Furlan *et al.* 1999, 2004, 2007, Moraes *et al.* 2000a, b, 2002, 2003, Szabo *et al.* 2003). Embora na atualidade este cenário esteja amenizado, a região ainda é conhecida por seus problemas ambientais, pois ainda possui inúmeras fontes emissoras de poluentes.

Uma das indústrias mais antigas da região é a Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão (RPBC). Pertencente ao grupo Petrobrás S.A., foi inaugurada no início da década de 1950 e continua em atividade. Os principais poluentes encontrados na área de influência da refinaria são: SO₂, NO₂, NO, HC, CO, COVs e MP (CETESB 2011). Estes compostos estão presentes no ar em concentrações elevadas, capazes de alterar diversos processos fisiológicos e metabólicos em espécies vegetais do entorno (Klumpp *et al.* 1994, Pompéia 1997, Domingos *et al.* 1998, Klumpp *et al.* 2000a, Moraes *et al.* 2003, Szabo *et al.* 2003, Furlan *et al.* 2004, Furlan *et al.* 2007, entre outros).

Os principais efeitos causados pelos poluentes em espécimes vegetais incluem alterações em membranas, alterações na partição de fotoassimilados, redução da fotossíntese, crescimento e produtividade, surgimento de injúrias foliares em espécies sensíveis, aumento da vulnerabilidade a patógenos, entre outras (Iriti & Faoro 2007, Dizengremel *et al.* 2008). No entanto, a magnitude do dano e o tipo de resposta dependem de características físicas e químicas de cada poluente, de sua concentração, da duração da exposição, das condições climáticas e de características da espécie estudada, que as tornam sensível, resistente ou tolerante (Krupa *et al.* 2001, Klumpp *et al.* 2006). A resposta pode, inclusive, variar dentro de uma mesma espécie, em diferentes variedades ou frequências gênicas. Características como hábito, forma de crescimento, idade, fase de atividade e vigor geral da planta também são importantes. Entre os fatores abióticos destacam-se temperatura, umidade, radiação solar, velocidade dos ventos e condições edáficas, sendo que alguns destes fatores podem variar em intensidade e duração em escalas de tempo que vão de horas a dias, estação ou anos (Larcher 2000, Schützendübel & Polle 2002, Manning 2003).

A primeira via de contato entre a planta e poluentes gasosos, como NO_x, SO₂ e O₃, são os órgãos assimiladores, principalmente a folha. Nela a absorção do poluente se dá via cutícula ou estômato, assim como é absorvido o CO₂, apresentando taxa de absorção

proporcional ao gradiente de concentração do poluente fora e dentro da folha (Larcher 2000). Devido à grande suscetibilidade das folhas à ação dos poluentes atmosféricos, vários parâmetros foliares podem ser utilizados para qualificar e quantificar a influência desses poluentes sobre as plantas, como: injúrias foliares, crescimento, fotossíntese, conteúdo de clorofila e acúmulo de poluentes no tecido foliar (Prado Filho 1993), entre outros.

O NO_2 atmosférico, quando absorvido em baixas concentrações pode ser metabolizado e apresentar um efeito nutricional, principalmente em plantas crescendo sobre solos deficientes em nitrogênio (Mansfield 2003). Quando em contato com a água nas paredes celulares, são formados os ácidos nítrico e nitroso, os quais são dissociados e transformados em nitrato e nitrito que por sua vez, ativam as enzimas nitrito e nitrato redutases estimulando a síntese de aminoácidos e proteínas. No entanto, sob altas concentrações, a dissociação em íons promove a liberação de prótons e, conseqüentemente, a acidificação do meio. O dano por acidificação só ocorrerá se a concentração desses poluentes ultrapassarem a capacidade de tamponamento da planta, uma vez que estas possuem mecanismos para a manutenção do pH (Larcher 2000). Embora os efeitos diretos do NO_2 nas plantas ainda sejam pouco conhecidos, sabe-se que quando a demanda nutricional por nitrogênio é excedida, há um custo metabólico resultante do combate à ação do nitrito, que é tóxico (Wellburn 1990).

Apesar de ser um elemento essencial, o enxofre pode ser muito tóxico às plantas e pode aumentar o efeito tóxico do NO_2 , pois inibe a ação da nitrito redutase, portanto, impedindo a assimilação destes óxidos. A maior parte do enxofre assimilado pelas plantas é absorvida do solo pelas raízes, na forma de sulfato. Porém, as plantas podem acumular o enxofre como resultado da absorção foliar de óxidos de enxofre existentes no ar. O SO_2 contido na atmosfera, o mais abundante entre os óxidos de enxofre, é absorvido prontamente pelas plantas através dos estômatos (Manninen & Huttunen 2000). Além competir com o sítio de carboxilação da RuPB carboxilase (Larcher 2000), quando em contato com as paredes celulares, o SO_2 é primeiramente dissolvido em água e forma o H_2SO_3 . Este último por sua vez é dissociado em H^+ e HSO_3^- . Os íons Mg^{2+} presentes na molécula de clorofila são substituídos pelo H^+ e então a clorofila se torna inativada para a fotossíntese, pois ela é modificada à feofitina (Bhardwaj *et al.* 2011). O SO_2 absorvido pelas plantas provoca muitos efeitos bem conhecidos como alterações no movimento de

estômatos, inibição de várias etapas da fotossíntese e da atividade de diversas enzimas (Deepak & Agrawal 2001).

Vários poluentes têm efeito oxidante, sendo que o O_3 é o oxidante mais forte. Entretanto, NO_2 e SO_2 , dependendo de suas concentrações absorvidas, também podem causar a produção de espécies reativas de oxigênio (ERO) (Mudd 1996, Pell *et al.* 1997), como o radical superóxido (O_2^{\bullet}), radical hidroxila (OH^{\bullet}) e radical hidroperoxila (HO_2^{\bullet}); além de espécies não-radicais, tais como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e oxigênio singlete (1O_2) (Mittler 2002).

As ERO são inerentes à vida aeróbica (Halliwell 2006) e participam do ciclo de vida dos vegetais atuando como mensageiros secundários, sinalizando mudanças no ambiente, na defesa à patógenos, na expressão gênica, na morte celular programada, no desenvolvimento e no crescimento (Mittler 2002, Foyer & Noctor 2005). No entanto, devido à sua reatividade, quando em excesso, as ERO apresentam ação deletéria oxidando moléculas biológicas como proteínas, aminoácidos, lipídeos, ácidos nucleicos e levando à produção de outras ERO (Halliwell 2007, Halliwell & Gutteridge 2007). Dessa forma, é essencial que a planta mantenha um controle sobre sua produção de ERO de modo que os efeitos deletérios sejam minimizados (Halliwell 2007). Assim, para neutralizá-las, as plantas possuem um sistema antioxidante cuja eficiência, determinada pela sua capacidade de oxirredução (Dizengremel *et al.* 2008), pode limitar os danos causados pela oxidação das biomoléculas.

A deposição particulada é formada por uma mistura de poluentes contendo partículas de vários tamanhos, origens e composições químicas. Pode afetar a vegetação e as plantas direta ou indiretamente, pela deposição na superfície foliar ou pela deposição no solo, alterando suas propriedades químicas ou diminuindo a radiação que chega à superfície da folha (Grantz *et al.* 2003).

Dentre todos os possíveis constituintes do MP, os metais pesados são encontrados com muita frequência. A absorção de metais pesados pelas plantas geralmente se dá através das raízes, que os retiram do solo onde foram depositados por via seca ou úmida. Uma pequena porção pode entrar pelas folhas, mas essa entrada geralmente é muito limitada. O processo de incorporação de metais pelas raízes se dá pelo transporte ativo, contra um gradiente de concentração (Larcher 2000). Uma fração de metais disponíveis é absorvida na forma iônica por difusão passiva, através das membranas celulares das raízes onde é

imobilizada no vacúolo. A seguir, os metais móveis atravessam as membranas das células xilemáticas para que possam ser transportados para várias partes da planta (Chang Cockerham 1994, Freedman 1995). Os metais pesados podem ser tóxicos às plantas, devido, principalmente, à sua interferência no transporte eletrônico da respiração e da fotossíntese e da inativação de enzimas vitais e, como consequência do baixo nível energético, há uma diminuição da absorção dos nutrientes minerais e crescimento (Larcher 2000).

A fotossíntese é um processo particularmente suscetível à poluição atmosférica. Sua redução pode ocorrer devido à diminuição da condutância estomática, do transporte de elétrons e/ou do decréscimo da carboxilação (Krupa *et al.* 2001, Farage & Long 1999). Restrições em qualquer uma das etapas da fotossíntese repercutirão no transporte de energia pelo aparato fotossintético, podendo provocar fotoinibição (Long & Naidu 2002). A redução do carbono no ciclo de Calvin-Benson é a principal via de utilização da energia luminosa. Quando algum fator de estresse, como a poluição, reduz a capacidade da planta assimilar CO₂, esta é exposta a um excedente de energia de excitação e com isso tem-se uma redução na síntese de ATP e NADPH para suprir o Ciclo de Calvin. Nessa situação há redução na eficiência de conversão da energia luminosa em energia química, em razão do excesso de energia luminosa fornecida ao fotossistema II (Castagna *et al.* 2001, Moraes *et al.* 2004). A avaliação de parâmetros relacionados à fluorescência da clorofila *a* permite distinguir as vias fotoquímicas das não fotoquímicas, assim, seu estudo em conjunto com a medição das trocas gasosas de CO₂ e H₂O possibilita a detecção de respostas das plantas a diversos fatores de estresse, dentre os quais os efeitos de poluentes.

As respostas induzidas pela poluição atmosférica em espécies vegetais podem ser usadas no biomonitoramento da qualidade do ar. O biomonitoramento possibilita a delimitação de áreas sob concentrações fitotóxicas, a detecção de níveis de poluição crônica e a avaliação dos riscos impostos às espécies e à vegetação. O biomonitoramento não substitui os métodos físico-químicos, mas fornece informações complementares à tais medidas e possibilita uma ampliação significativa da área de abrangência de monitoramento, que geralmente é restrito devido ao alto custo (Arndt & Schweizer, 1991). Além disso, as respostas dos organismos bioindicadores resultam não só da concentração do poluente no ar, mas da interação desta com as condições climáticas e com as características biológicas de cada espécie, por isso conferem significado biológico ao monitoramento físico-

químico (Manning 2003), evidenciando o estresse a que as plantas e a vegetação foram expostas (Smith *et al.* 2003).

Uma espécie bioindicadora é aquela que exhibe alterações quando exposta a um determinado poluente, ou mistura de poluentes. Ela age como um sensor químico que detecta a presença do poluente no ar (Manning 2003).

Segundo dados da CETESB (2011), anualmente a Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão (RPBC) emitiu à atmosfera cerca de 16 ton/ano de SO₂. Desta forma, a RPBC objetivou modificar seu modo de obtenção de energia. O sistema arcaico em que a produção de energia se baseava na combustão de óleo em caldeiras foi substituído, ao longo de algumas etapas, pela instalação da Termelétrica Euzébio Rocha (UTE) movida a gás natural, um combustível bem mais limpo do que o óleo, com o objetivo de reduzir o impacto ambiental oriundo das emissões de SO₂. Entre as principais características intrínsecas do gás natural estão os baixos índices de emissão de poluentes, em comparação a outros combustíveis fósseis, rápida dispersão em caso de vazamentos, os baixos índices de odor e de contaminantes. Ainda, em relação a outros combustíveis fósseis, o gás natural apresenta maior flexibilidade, tanto em termos de transporte como de aproveitamento (ANEEL, 2002).

Para avaliar os efeitos dessa mudança nas repostas de espécies vegetais, foi realizado o biomonitoramento ativo da qualidade do ar no entorno da RBPC, em diferentes fases do processo de mudança dos combustíveis das caldeiras, utilizando-se a espécie arbórea *Tibouchina pulchra* Cogn.

2. OBJETIVOS

Face ao exposto, o presente estudo foi proposto para testar a hipótese de que haveria um ganho ambiental na região após a troca de combustível. Visto que, após esta troca de caldeiras haveria redução, principalmente, das emissões de óxidos de enxofre (SO_x) os quais estão entre os principais causadores do problema de poluição atmosférica na região.

Sendo assim, objetivo do presente estudo foi avaliar se a troca do combustível utilizado na Refinaria Presidente Bernardes em Cubatão (SP) alteraria a fotossíntese e o crescimento de plantas jovens de *Tibouchina pulchra* Cogn. expostas no seu entorno.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Área de Estudo

A área de estudo está inserida no município de Cubatão, SP (latitudes: 23°45'-23°55'S e longitudes: 46°21'-46°30'W), localizado na planície litorânea do estado de São Paulo. Ocupa área de 162 km² e está localizado a cerca de 40 km da cidade de São Paulo e 12 km de Santos (Alonso & Godinho 1992, CETESB 2011). Situado no sopé da Serra do Mar, é contornado por colinas e montanhas em forma de U, cobertas pela Floresta Atlântica. Apresenta clima tropical super-úmido sem estiagem, temperatura média anual de 23 °C com nebulosidade, umidade relativa e precipitação altas (2600 mm anuais). A floresta Atlântica nessa região é secundária e apresenta redução de sua diversidade e simplificação de sua estrutura (Alonso & Godinho 1992, Leitão-Filho *et al.* 1993).

Vantagens como a proximidade do porto de Santos (facilidade para exportação/importação), possibilidade de obtenção de energia hidrelétrica, ampla rede de drenagem para abastecimento e lançamento de detritos, foram decisivas para os primeiros investimentos na região logo no começo do século XIX, iniciando assim a fase de industrialização a qual resultou na atual formação do complexo industrial de Cubatão (Troppmair & Ferreira 1987, Gutberlet 1996), que atualmente abriga indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas e de fertilizantes, totalizando 110 unidades de produção e cerca de 230 fontes de emissão de poluentes aéreos (CETESB 2011). Esse problema é agravado pela topografia acidentada, que dificulta a dispersão dos poluentes emitidos (figura 1).



Figura 1. Visão geral da localização de Cubatão ($23^{\circ}45' - 23^{\circ}55'S$ e $46^{\circ}21' - 46^{\circ}30'W$) na Baixada Santista. Fonte: Google Imagens.

Segundo Pompéia (1997), o padrão de circulação atmosférica na região é particularmente importante para se compreender os mecanismos de dispersão e transporte dos poluentes e sua deposição na floresta da encosta. A circulação de ventos na região de Cubatão é fortemente influenciada pela topografia local, desta forma, a qualidade do ar não é homogênea em toda sua área geográfica, sendo distinguíveis duas bacias aéreas principais: I: do Vale do Rio Mogi, que se estende de norte a nordeste da Vila Parisi e II: da área urbana de Cubatão, entre a montanha (Serra do Mar) e a região do manguezal. A primeira situa-se na região onde se encontram as indústrias de fertilizantes, sendo poluída principalmente por fluoretos e óxidos de nitrogênio. A segunda, na região em que se localiza a Refinaria Presidente Bernardes, onde há grande concentração de SO_2 , NO_x , HC, CO, MP, O_3 e PAN (Alonso & Godinho 1992, Domingos *et al.* 1998, Klumpp *et al.* 1998, 2000a, b, Moraes *et al.* 2002, CETESB 2011).

A área de interesse para o biomonitoramento do presente estudo foi restrita à segunda bacia aérea, em regiões próximas à refinaria. Para tanto foram definidos três

pontos localizados na direção predominante dos ventos que carregam os poluentes, considerando-se também a altitude e a proximidade com a refinaria e a inclusão de um local onde há monitoramento contínuo da qualidade do ar e de variáveis climáticas. O quinto ponto, considerado referência, corresponde a uma área afastada das emissões industriais, onde estudos já realizados atestam a melhor qualidade do ar na região (Klumpp *et al.* 1997, Jaeschke *et al.* 1997, Pompéia 1997, Domingos *et al.* 1998, Furlan 1998, Moraes *et al.* 2000, Klumpp *et al.* 2002) (tabela 1).

Tabela 1. Breve caracterização dos pontos amostrais escolhidos para o monitoramento da poluição aérea no entorno da Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão (RPBC).

Local	Localização	Detalhamento	Altitude aproximada (m)	Distância da RPBC (m)
CM1	Caminho do Mar	Situado em área próxima ao início das encostas das montanhas, em área da SABESP	104	806
CM5	Caminho do Mar	Próximo à calçada do Lorena, na altura do km 48	429	1841
CEPEMA	CEPEMA	Área pertencente à USP, próxima à RPBC	15	1805
Centro	CETESB	No centro de Cubatão em área da estação de monitoramento da CETESB	11	2102
RP	Vale do rio Pilões	Local de referencia, afastado das emissões do complexo industrial de Cubatão	43	6894

Os pontos CM1 e CM5, localizados na Rodovia Caminho do Mar, estão sob influência direta das emissões oriundas da refinaria. No âmbito do convênio Brasil x Alemanha na década de 1990, muitos estudos utilizaram o ponto amostral CM5 nos programas de biomonitoramento, considerando este ponto como “área poluída” influenciada pela refinaria. Centro e CEPEMA estão localizados em planícies com diferentes distâncias em relação à RPBC; o ponto Centro situa-se no centro da cidade de Cubatão, onde a CETESB realiza monitoramento contínuo da qualidade do ar e de variáveis climáticas. O ponto amostral CEPEMA foi instalado no Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente, área pertencente à Escola Politécnica da USP, próximo a Rodovia Cônego Domênico Rangoni. O ponto amostral RP foi o mais distante da RPBC, localizado no Núcleo Itutinga-Pilões do Parque Estadual da Serra do Mar (figura 2).

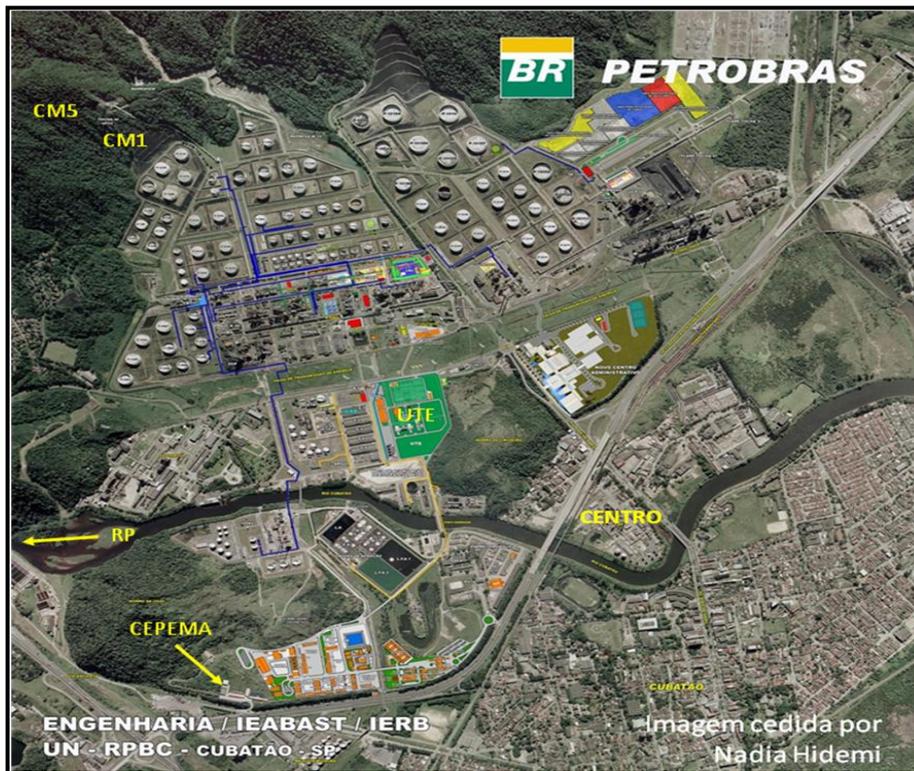


Figura 2: Localização dos pontos de exposição de plantas de *Tibouchina pulchra* no entorno da Refinaria Presidente Bernardes. Imagem cedida por Nádia Hidemi.

O estudo sob condições ambientais foi complementado com um experimento em câmaras de topo aberto (CTA) em condições semi-controladas. Foram utilizadas quatro câmaras duas com ar ambiente filtrado (AF) e duas com ar ambiente não filtrado (NF) (figura 3-A). O local utilizado para a instalação das CTA foi o CEPEMA. Sua escolha ocorreu devido a proximidade e assim forte influência da refinaria e também devido às facilidades operacionais (figura 3-B).

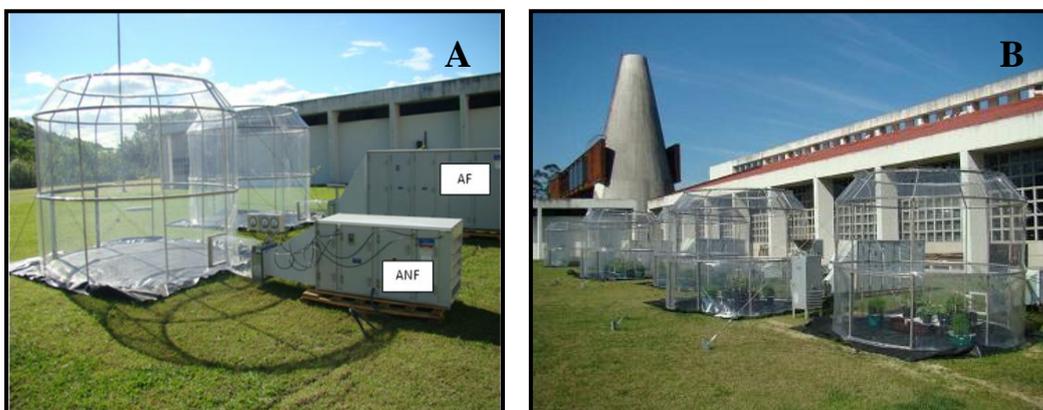


Figura 3. Câmaras de topo aberto (CTA) instaladas do CEPEMA. Fotos: Marisa Domingos.

As câmaras consistiam em armações de alumínio com as mesmas dimensões das padronizadas em estudos semelhantes realizados na Europa e possuíam motores que puxavam o ar do ambiente lançando-o no interior das câmaras de modo a criar um fluxo ascendente. Duas câmaras eram providas de filtros (Purafil, CA, USA) para a retirada de partículas e gases.

3.2. Cultivo e exposição

Espécie

Tibouchina pulchra Cogn. popularmente conhecida como manacá-da-serra, é uma espécie arbórea, secundária inicial, nativa da região e pertencente a família Melastomataceae (Aidar 2001). Apresenta ampla distribuição na Serra do Mar, sendo a espécie mais importante na definição da estrutura e fisionomia da Floresta Atlântica em Cubatão (Leitão Filho *et al.* 1993, Klumpp *et al.* 1997, Pompéia 1997).

Apresenta características adequadas ao biomonitoramento, como observado em estudos anteriores realizados em Cubatão (Domingos *et al.* 1998, Klumpp *et al.* 2000a, Moraes *et al.* 2000a, b, Domingos *et al.* 2003, Moraes *et al.* 2003, Szabo *et al.* 2003). Nesses estudos, verificou-se que a espécie é capaz de acumular elementos potencialmente fitotóxicos em suas folhas, podendo apresentar reduções na taxa de assimilação de carbono, taxa de crescimento relativo, distribuição de fotoassimilados das folhas para as outras partes da planta, entre outros. Devido sua ocorrência natural na região; alto potencial de dispersão; alto poder de germinação; rápido desenvolvimento e tolerância a poluição atmosférica, juntamente com outras espécies arbóreas e herbáceas, a espécie citada foi utilizada por Pompéia *et al.* (1989) para a realização de semeadura aérea para a recuperação da cobertura vegetal da Serra do Mar na região de Cubatão.

Além disso, é a espécie mais importante na definição da estrutura e fisionomia da floresta Atlântica em Cubatão (Leitão Filho *et al.* 1993, Klumpp *et al.* 1997, Pompéia 1997), possibilitando, por isso, que se possam fazer inferências sobre os riscos que os poluentes podem trazer à sua vegetação. Sua ampla distribuição, importância para aquela vegetação e a existência de inúmeros trabalhos de monitoramento da poluição aérea realizados com a espécie nesta área, foram motivos que conduziram sua escolha.

Cultivo e exposição

Trimestralmente, indivíduos jovens de *T. pulchra*, de mesma idade e origem, foram adquiridos de viveiristas no interior de São Paulo. Procurou-se selecionar indivíduos com características fenotípicas homogêneas, com cerca de 20 cm de altura e 8 folhas. Após a obtenção, estes eram transplantados em vasos plásticos, de 3 L de volume, contendo substrato comercial Plantmax® (Eucatex) e vermiculita fina, misturados na proporção de 3:1. Posteriormente, permaneceram por cerca de vinte dias em casa de vegetação com ar filtrado para recuperação do plantio (figura 4), recebendo dose única de 100 mL da solução nutritiva Hoagland, recomendada por Epstein (1975). Eram então numerados e levados aos respectivos pontos de monitoramento.



Figura 4. Etapa de pré-exposição de indivíduos jovens de *Tibouchina pulchra* Cogn. **A:** Tubete com muda a ser transplantada; **B:** muda transplantada; **C:** lote de plantas em recuperação pós-plantio em **D:** casa de vegetação.

Para o monitoramento, foram realizados dois experimentos que compreenderam quatro etapas do cronograma de funcionamento da Usina Termelétrica (UTE). Etapas de A e C foram monitoradas através do experimento em campo e o experimento nas CTA monitorou o final da etapa C e a etapa D (tabela 2).

Na etapa A, em atividade estavam 4 caldeiras, sendo que, duas destas queimavam óleo combustível (caldeira de média pressão) e as outras duas geravam energia a partir de uma mistura de óleo e gás natural (caldeiras de alta pressão). Na etapa B, a Usina Termelétrica foi ativada e então desligada uma caldeira que queimava óleo combustível. Nas etapas seguintes (C e D) caldeiras foram desligadas e ao final do experimento em câmaras de topo aberto apenas uma caldeira de alta pressão (óleo + gás) estava em atividade (tabela 2).

Ao longo de todo o estudo foram realizadas 12 exposições, 8 em condições ambientais (campo) e 4 em condições semi-controladas (CTA). Cada exposição teve duração de 3 meses, portanto, o período de biomonitoramento correspondeu a 32 meses.

Em ambos os experimentos, trimestralmente foram distribuídos 12 indivíduos jovens de *T. pulchra* por ponto de exposição e mensalmente foram realizadas as medidas de trocas gasosas e parâmetros de crescimento. No experimento em câmaras de topo aberto além das medidas instantâneas de trocas gasosas, curvas de resposta à luz e fluorescência da clorofila *a* também foram mensuradas.

Tabela 2. Etapas do processo de troca de combustível no modo de obtenção de energia da Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão-RPBC, ao longo das exposições dos dois experimentos deste estudo.

Etapas da UTE	Descrição	Exposição	Período
A	UTE desligada + 4 caldeiras ligadas (2 caldeiras alta e 2 caldeiras média pressão)	1 ○	abril - julho/2009
		2 ○	julho - /outubro/2009
		3 ○	novembro/2009 - fevereiro/2010
		4 ○	fevereiro - maio/2010
B	Início da UTE + 3 caldeiras ligadas (2 de alta e 1 de média pressão)	5 ○	maio/2010 - julho/2010
		6 ○	julho – outubro/2010
C	UTE + 2 caldeiras ligadas (1 de alta e 1 de média pressão)	7 ○	outubro/2010 – janeiro/2011
		8 ○	janeiro – abril/2011
		1 •	novembro/2010 a janeiro/2011
		2 •	janeiro a abril/2011
D	UTE + 1 caldeira de alta pressão ligada	3 •	maio a agosto/2011
		4 •	agosto a novembro/2011

○ experimento em condições ambientais • experimento em condições semi-controladas

O sistema de exposição das plantas foi adaptado a partir do modelo proposto por Ardnt & Schweizer (1992). Este modelo consiste em telados construídos com suportes de ferro cobertos com sombrite 50% e bancadas com cerca de 70 cm de altura, as quais são utilizadas como suporte para caixas de plástico que funcionam como reservatório de água para as plantas. Sobre cada caixa foram colocadas telas de arame galvanizado onde ficavam apoiados os vasos. Estas grades foram recobertas com filme plástico escuro a fim de evitar a proliferação de larvas nas caixas. A irrigação constante das plantas foi feita pelo método de

capilaridade, que consiste no constante contato entre a água do reservatório e o substrato da planta através de cordas de náilon inseridas na base do vaso (VDI 2003). A disposição dos suportes foi estabelecida com bússola (face norte) a fim de padronizar o nível de receptividade de luz solar incidente. O mesmo foi aplicado nas câmaras de topo aberto, exceto pela posição nas caixas, que foram mantidas no chão e para o suporte do sombrite foram utilizados canos de PVC (figura 5).



Figura 5. Instalação dos suportes de plantas de *Tibouchina pulchra*. **A:** exposição em condições ambientais (campo), caixas de água sobre suporte metálico. **B:** exposição em condições semi-controladas, caixas de água posicionadas diretamente no chão.

3.3. Parâmetros analisados

3.3.1. Condições Meteorológicas

Valores de temperatura (°C) e umidade relativa do ar (%) foram obtidos do banco de dados online da CETESB (<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/32-qualar>) e os valores de precipitação foram cedidos pela EMAE (Empresa Metropolitana de Águas e Energia S/A). Estes valores referem-se às condições da cidade de Cubatão, não aos pontos utilizados no estudo, portanto, adicionalmente foram realizadas medidas descontínuas de temperatura e umidade relativa do ar, a fim de caracterizar os pontos amostrais do presente estudo quanto às diferenças de temperatura e umidade relativa do ar. Para o experimento em condições ambientais, valores das concentrações horárias dos poluentes (NO, NO₂, O₃, SO₂ e MP₁₀) também foram obtidos do banco online de dados da CETESB. A partir destes valores foram

realizados cálculos de médias, máximas e valores acumulados (Valor de Referência para a Proteção da Produtividade Agrícola, VRPP, valor acumulado de O₃ acima de 40 ppb, segundo Fuhrer *et al.* 1997 e CETESB 2011) e determinadas as ultrapassagens de padrões de qualidade do ar para cada período.

Os valores de temperatura e umidade do ar do período de exposição das CTA também foram obtidos do banco online de dados da CETESB e os valores de precipitação foram cedidos pela EMAE (Empresa Metropolitana de águas e Energia S/A). No interior das câmaras de topo aberto foram obtidos os valores de temperatura e umidade relativa do ar através de medidas descontínuas utilizando um termohigrômetro. Nestas câmaras também foram monitoradas as concentrações de ozônio e de óxidos de nitrogênio por meio de analisadores contínuos (APOA-360CE, HORIBA®) previamente calibrados e acoplados a computador (APNA-360E HORIBA®) para registro automático das medidas. A partir desses valores foram calculadas as concentrações médias desses poluentes em cada período de exposição.

3.3.2. Trocas gasosas e curvas de resposta à luz

Mensalmente foram realizadas, na folha totalmente expandida do terceiro nó do ápice para a base, medidas instantâneas das taxas de assimilação líquida de carbono (Asat, $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), condutância estomática (gs, $\text{mol H}_2\text{O m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) e transpiração (E, $\text{mmol H}_2\text{O m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) sob concentração de CO₂ ambiente e radiação fotossinteticamente ativa saturante ($700 \mu\text{mol de fótons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), previamente determinada a partir de curvas de resposta à luz, em ambos os experimentos. A partir dos valores de Asat e gs foram calculados os valores de eficiência intrínseca do uso da água (EiUA) através da razão Asat/gs.

Estas variáveis foram mensuradas em 6 indivíduos por ponto amostral (ou tratamento) no período da manhã, entre 9 e 11 h, com o uso de um analisador de gases por infravermelho com fonte opcional de luz (LCPro+, ADC®, UK) em área foliar de 6,25 cm² equivalente ao tamanho da câmara do analisador (figura 6). O princípio da análise de gases por infravermelho reside na capacidade de moléculas heteroatômicas, como o CO₂, absorverem energia na região do infravermelho em uma proporção relacionada à concentração do gás. Para a determinação dos valores, o limbo foliar permanecia na câmara foliar por dois minutos, para a aclimação da folha às condições microclimáticas existentes dentro da mesma, eram então registradas por planta seis medidas com intervalo de 10

segundos. Este período de aclimatação é baseado em recomendações publicadas no manual equipamento.

No início do experimento em campo (exposições de 1 a 3), foram realizadas duas medidas por exposição. A partir da exposição 4 e no experimento em CTA, foram realizadas 3 medidas por exposição, com 4 semanas de intervalo entre as mesmas. Com 24 h de antecedência, as plantas (n=6) eram retiradas dos locais de exposição e conduzidas ao local das medidas (CEPEMA), para que as mesmas estivessem aclimatadas a uma mesma condição climática.

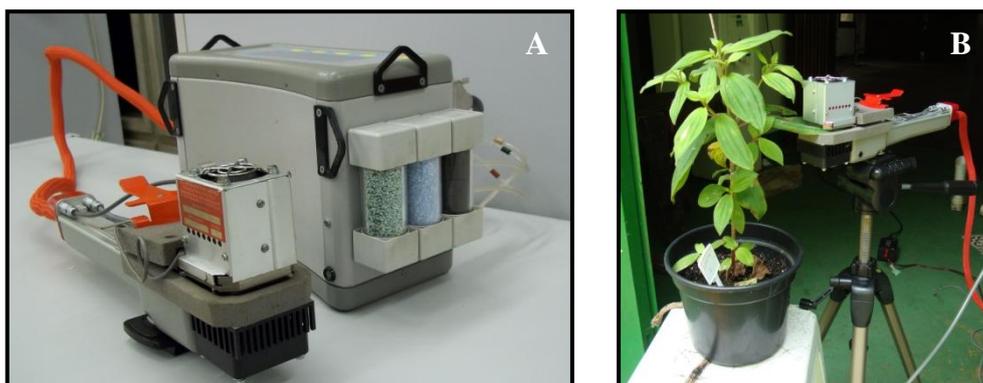


Figura 6. A: analisador de gases por infravermelho - LCPro+ (ADC, UK). B: Momento da medição dos parâmetros de trocas gasosas em um indivíduo de *Tibouchina pulchra*.

Com o mesmo equipamento nas plantas mentidas nas câmaras de topo aberto no horário entre 9:00 e 11:00 h foram realizadas curvas da taxa de assimilação líquida de carbono em resposta à densidade de fluxo de fótons fotossinteticamente ativos com a seguinte sequencia de valores: 1800, 1300, 1100, 900, 600, 400, 200, 100, 75, 40 e 0 μmol fótons $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$. As curvas foram ajustadas com o modelo: $A = A_{\text{max}} [1 - e^{-k(RFA - I_c)}]$.

Onde: A_{max} = assimilação máxima de carbono; K = constante de Euler (2,72), que é a inclinação da reta; RFA = radiação fotossinteticamente ativa e I_c = irradiância de compensação, ponto de compensação de luz (corresponde ao valor de RFA em que A é igual a 0 μmol fótons $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

A irradiância de saturação (I_s) foi calculada a partir da equação acima com a substituição de A por A_{max} 0,9. O rendimento quântico aparente (RQA, número de moléculas de CO_2 assimiladas por fóton recebido) foi obtido com a equação: $RQA = A_{\text{max}} \cdot K \cdot e^{K \cdot I_c}$.

3.3.3. Eficiência quântica potencial do fotossistema II (Fv/Fm)

A determinação do curso diário da razão fluorescência variável/fluorescência máxima (Fv/Fm) foi realizada somente nas plantas expostas durante o experimento em condições semi-controladas com o uso de um fluorômetro (PAM 2500, Walz®, Germany) capaz de monitorar o sinal de fluorescência emitido pelas folhas, permitindo inferências sobre o aparato fotossintético da planta (figura 7). Este parâmetro foi avaliado nas mesmas plantas em que foram avaliados os parâmetros de trocas gasosas, contudo obedecendo aos seguintes horários: 5:30 h, 9:30 h, 11:30 h, 13,30 h, 15,30 h e 18:30 h.

A eficiência quântica potencial do fotossistema II foi avaliada nas folhas das mesmas plantas utilizadas na determinação das trocas gasosas (n=6). Para isso, porções das folhas eram adaptadas ao escuro por 30 minutos e então recebiam pulsos de luz saturante para a obtenção dos valores da razão Fv/Fm, onde $F_v = F_m - F_0$, F_m é a fluorescência máxima e F_0 é a fluorescência mínima (Schreiber *et al.* 1986, Van Kooten & Snel 1990).

A adaptação ao escuro permite avaliar o desempenho das reações fotoquímicas quando as moléculas participantes do transporte eletrônico nos tilacóides estavam oxidadas e aptas para o aproveitamento máximo de energia. Para a adaptação dos tecidos foliares ao escuro foram utilizados cliques foliares de metal (*leafclips*) fabricados pela Walz.



Figura 7. Fluorômetro modelo PAM 2500 **A:** Fluorômetro acoplado a um computador para registro dos valores. **B:** Determinação da razão Fv/Fm em folha previamente aclimatada ao escuro.

3.3.4. Crescimento

No experimento em campo, a avaliação do crescimento foi iniciada somente na segunda exposição, portando, não constam valores referentes à exposição 1 (abril a julho/2009), quando já estavam sendo determinados os valores de trocas gasosas.

Foram realizadas medidas de altura (do solo até a gema apical), diâmetro do caule à altura do solo, número de folhas e de ramos em todas as plantas, antes destas serem transportadas e distribuídas entre as áreas de estudo (figura 8). Em um lote adicional de 6 plantas, foram determinados os valores iniciais de massa da matéria seca de folhas, caules, raízes e planta inteira.

Ao longo de todas as exposições, quando foram mensurados os parâmetros fisiológicos foram realizadas medidas de crescimento em todas as plantas distribuídas entre os pontos amostrais e tratamentos. Ao final das 12 semanas de exposição foram determinados os valores de massa seca de folhas, caules e raízes, após essas estruturas terem permanecido em estufa a cerca de 70 °C, até que a massa seca constante fosse obtida.

A partir destes resultados foi calculada a razão raiz/parte aérea e as taxas de crescimento relativo (TCR) de todos os parâmetros avaliados, com base na equação proposta Benincasa (1988): $TCR = [(Ln2 - Ln1) / t2 - t1]$

Onde: Ln2 e Ln1 = logaritmo natural do valor final e inicial

t2 e t1 = tempo final e tempo inicial em dias de exposição ($mg\ mg^{-1}\ dia^{-1}$ ou $cm\ cm^{-1}\ dia^{-1}$)

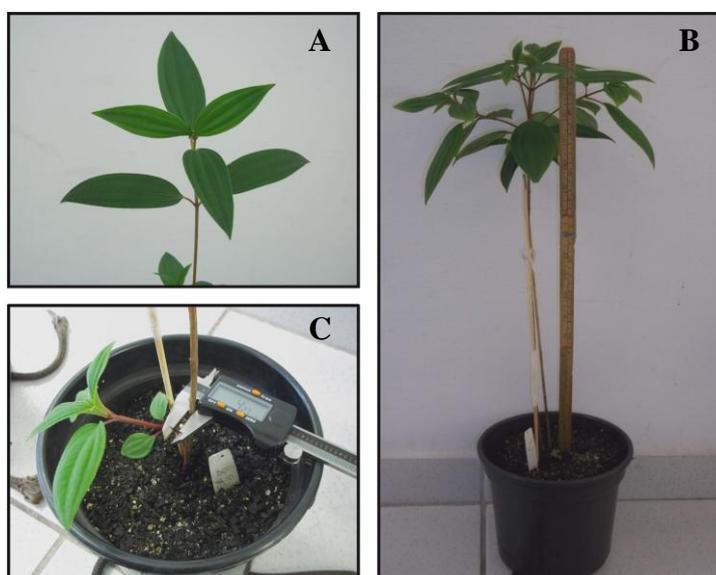


Figura 8. Parâmetros biométricos analisados. **A:** Número de folhas; **B:** Altura; **C:** Diâmetro da base do caule.

3.3.5. Acúmulo foliar de nitrogênio e enxofre

Ao final das 12 semanas de exposição e após a determinação da massa seca, folhas que permaneceram na estufa foram moídas em moinho de bola de ágata com a finalidade de preparar amostras para as análises de concentrações de nitrogênio e enxofre. Para a

determinação do nitrogênio foi seguido o método proposto por Bataglia *et al.* (1983) e para enxofre o método de Zagatto *et al.* (1981) e Malavolta *et al.* (1997).

Para a determinação das concentrações de nitrogênio (N), 0,27g de amostra seca e moída foi digerida em solução sulfúrica contendo 350 mL peróxido de hidrogênio 30%, 14g de sulfato de lítio, 0,42 de selênio em pó e 420 mL de ácido sulfúrico em blocos digestores com aumento gradual da temperatura até que a mesma alcançasse 350 °C.

Após a digestão, a concentração de nitrogênio foi avaliada pelo método de Kjeldahl. Neste método, um erlenmeyer é preparado contendo 10 mL de ácido bórico 10% + 2 gotas de indicador (verde de branco cresal e vermelho de metila). Em um tubo contendo a amostra digerida, previamente acoplado a um sistema de destilação, são adicionados 15 mL de hidróxido de sódio. Neste método a amônia é destilada até que o volume do ácido bórico aumente o quántuplo de seu volume inicial. O destilado é titulado com HCl padronizado (0,05N) e a concentração do N é determinada pela fórmula:

$$\mathbf{N(mg) = \frac{N_{HCl} \times V(mL) \times 14}{g \text{ amostra}}}$$

Onde: N(mg)= massa do Nitrogênio em mg; N_{HCl} = normalidade do HCl (0,05N);

V (mL)= volume do titulado; g amostra= quantidade de amostra seca e moída utilizada

Para a determinação das concentrações de enxofre (S), 0,25g de amostra seca e moída foi digerida em solução nítrico-perclórica. As amostras foram pré-digeridas por 12 h com a adição de 2,5 ml ácido nítrico concentrado, após este período permaneceram em blocos digestores à 160 °C por cerca de 20 min. 0,70 ml de ácido perclórico foi adicionado à amostra que permaneceu à 210 °C até a evaporação do ácido perclórico. Após resfriados foram avolumados à 50 ml e a leitura foi realizada pelo método de turbidimetria proposto por Malavolta *et al.* (1997).

3.4. Análise estatística e apresentação dos resultados

As análises estatísticas foram realizadas com auxílio do programa SigmaPlot 10.0 (SYSTAT Software Inc.®) e o nível de significância adotado nas análises foi de $p \leq 0,05$. Foram realizadas comparações de valores entre os pontos amostrais (ou entre tratamentos, no caso das câmaras de topo aberto) numa mesma exposição e depois entre as exposições realizadas e ainda entre as etapas de funcionamento da UTE.

Foram realizadas análises de variância não-paramétricas, pois nem sempre a distribuição dos dados era normal. No experimento em campo quando a análise de variância não-paramétrica (teste de Kruskal-Wallis) identificava diferenças significativas, estas eram discriminadas por teste de comparações múltiplas (Teste de Dunn). Diferenças entre os tratamentos nas exposições em CTA foram apontadas pelo teste não paramétrico que avalia dois grupos, Rank Sum. Como foram utilizados testes não paramétricos, os resultados obtidos foram apresentados em medianas e não médias.

Optou-se pela apresentação dos valores de trocas gasosas em gráficos do tipo box-plot, pois esse tipo de gráfico possibilita a melhor visualização do conjunto de dados. Nesse tipo de gráfico, a linha que divide os retângulos (boxes) indica a mediana dos dados; os retângulos delimitam os 25% de dados acima e abaixo da mediana (percentis de 25 a 75); as barras de erro mostram os valores menores situados entre os percentis de 10 e 25 ou maiores entre os de 75 e 90; os símbolos (●) apontam os outliers (valores extremos abaixo do percentil de 5 ou acima do de 95). Essa apresentação possibilita representar a distribuição de um conjunto de dados com base na mediana, podendo-se avaliar a simetria dos dados, sua dispersão e a existência ou não de outliers.

Com o objetivo de identificar as principais tendências nas variações de respostas biológicas dos indivíduos jovens de *Tibouchina pulchra* expostos durante as mudanças no modo de obtenção de energia da RPBC, foi empregada a ordenação das unidades amostrais por meio da Análise dos Componentes Principais (ACP). No experimento em campo a ACP ordenou as etapas em função das variáveis biológicas e no experimento nas câmaras as exposições foram ordenadas. Em ambos os experimentos as ordenações ocorreram a partir de matrizes de covariância, com os dados transformados por Log +1. A transformação foi realizada com o intuito de normalizar as diferenças nas escalas dos valores das variáveis.

4. RESULTADOS

4.1. EXPERIMENTO DE EXPOSIÇÃO SOB CONDIÇÕES AMBIENTAIS

4.1.1. Condições meteorológicas e qualidade do ar

As médias de temperatura e de umidade relativa do ar registrados na região de Cubatão durante todo o período do experimento foram de, respectivamente, 24 °C e 87,6 %. Os menores valores de temperatura foram observados na primeira (abril-julho/2009), quinta (maio-julho/2010) e sexta exposições (julho-outubro/2010), quando a temperatura mínima registrada foi 11,7 °C. Nestes períodos foram registrados os valores mais baixos de umidade relativa (25-31 %) (tabela 3).

Os menores volumes de precipitação ocorreram nas exposições 1, 5 e 6, que correspondem ao inverno, quando houve maior sequência de dias de estiagem. Os valores mais altos foram registrados nas exposições 3, 7 e 8 (figura 9).

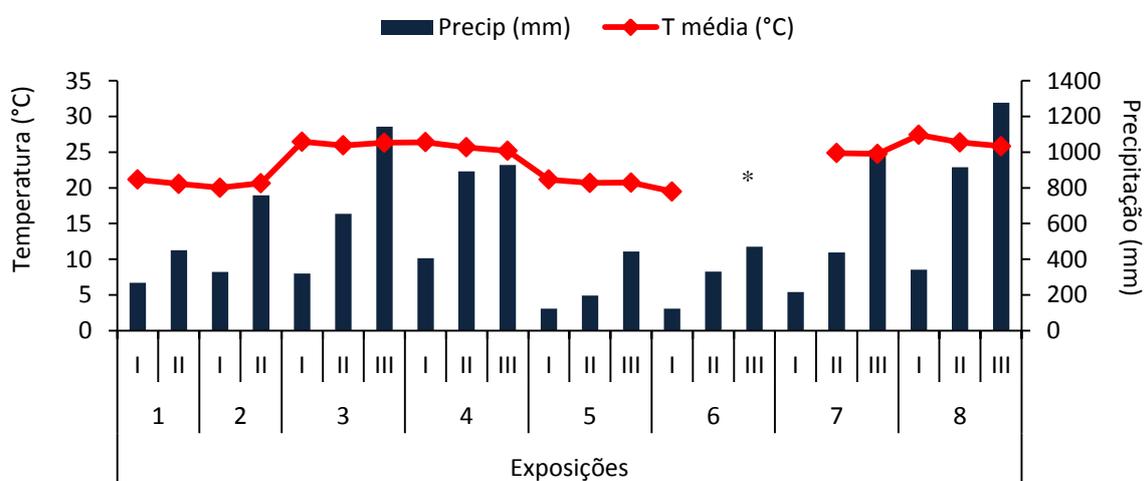


Figura 9: Médias mensais de temperatura (graus Celsius) e valores acumulados de precipitação (mm) em Cubatão ao longo do período de estudo. Exposição 1: abr.-jul./2009; exposição 2: jul.-out./2009; exposição 3: nov./2009-fev./2010; exposição 4: fev.-mai./2010; exposição 5: mai/jul./2010; exposição 6: jul.-out./2010; exposição 7: out./2010-jan./2011 e exposição 8: jan-abr/2011. I, II, III: períodos de coleta de dados bióticos. * não determinado

Tabela 3. Médias diárias de temperatura (T, graus Celsius) e umidade relativa do ar (UR, %) e precipitação acumulada obtidas em Cubatão, SP, no período do estudo. Exposição 1: abr.-jul./2009; exposição 2: jul.-out./2009; exposição 3: nov./2009-fev./2010; exposição 4: fev.-mai./2010; exposição 5: mai.-jul./2010; exposição 6: jul.-out./2010; exposição 7: out./2010-jan./2011 e exposição 8: jan-abr/2011. Etapas da UTE: **A:** UTE desligada + 4 caldeiras à óleo; **B:** UTE + 3 caldeiras; **C:** UTE + 2 caldeiras à óleo.

		Exposições							
		A				B	C		
		1	2	3	4	5	6	7	8
T °C	Média	20,9	20,3	26,2	25,7	20,9	19,5	24,8	26,5
	Máxima	34,5	35,8	40,5	40,0	35,3	36,1	35,2	36,9
	Mínima	11,7	12,8	19,0	16,8	11,7	11,7	19,0	20,0
UR %	Média	86	90	87	85	88	87	92	89
	Máxima	100	100	100	100	100	100	100	100
	Mínima	31	33	37	36	27	25	23	37
Precip mm	Acumulada	451	759	1142	928	443	470	1012	1277

A tabela 4 mostra a variação de temperatura e umidade relativa entre os pontos amostrais escolhidos para o monitoramento da poluição aérea. Vale ressaltar que os valores incluídos nessa tabela foram obtidos através de medidas descontínuas realizadas manualmente em horários entre 10:00 e 12:00h. Observa-se que as regiões do CEPEMA e Centro apresentam temperaturas um pouco mais elevadas e umidades um pouco mais baixas que as demais.

Tabela 4. Médias de temperatura (T, graus Celsius) e umidade relativa do ar (UR, %) registrados ao longo do estudo nas áreas de estudo no entorno da RPBC.

	CM1	CM5	CEPEMA	Centro	RP
T °C	26	25	30	30	27
UR %	73	74	62	65	72

No período de estudo, as concentrações mais altas de O₃, NO e NO₂ foram registrados nas exposições 4, 5 e 6, respectivamente (tabela 5).

No tocante ao NO, houve diferença significativa entre todas as exposições, sendo a etapa B (momento da troca das caldeiras e início de funcionamento da UTE) a etapa com maior concentração atmosférica de NO, 486 µg m⁻³ (figura 10 e tabela 5).

Ainda que as concentrações de NO₂ verificadas na região não tenham ultrapassado os padrões primário e secundário de qualidade do ar, respectivamente 320 µg m⁻³ h⁻¹ e 190 µg m⁻³ h⁻¹, Resolução CONAMA 03/1990, verificou-se um aumento significativo de máximas

horárias a partir da exposição 6, que corresponde à fase C do cronograma de funcionamento da UTE (figura 11 e tabela 5).

O O₃ por sua vez, apresentou 45 episódios de ultrapassagem do padrão de qualidade do ar (160 µg m⁻³ h⁻¹), os quais ocorreram com maior frequência na exposição 4 (etapa A). Na etapa A, devido às altas concentrações de O₃ foram registrados os maiores valores acumulados de VRPP (6.440 e 12.759 µg m⁻³, respectivamente, exposições 3 e 4) (figura 12 e tabela 5).

A figura 13 mostra a variação das concentrações de SO₂ ao longo do estudo. As maiores concentrações médias foram obtidas nas etapas A e B (exposições de 1 a 5). Nas últimas exposições (7 e 8 - etapa C) houve redução significativa das concentrações médias. Ao longo do estudo não foram observadas ultrapassagens do padrão da qualidade do ar para este poluente (PQAr) (tabela 5).

As concentrações de partículas inaláveis (MP₁₀) não ultrapassaram o PQAr em nenhuma das exposições. As menores concentrações médias e máximas foram observadas na 3ª exposição, quando houve grande volume de chuva. Na etapa C (exposições 6 e 7) os resultados indicam aumento das concentrações de MP₁₀ (tabela 5 e figura 14).

EXPERIMENTO DE EXPOSIÇÃO SOB CONDIÇÕES AMBIENTAIS

Tabela 5. Concentração média, máxima e número de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar de VRPP: monóxido de nitrogênio (NO – $\mu\text{g m}^{-3}$), dióxido de nitrogênio (NO₂ - $\mu\text{g m}^{-3}$), ozônio (O₃ - $\mu\text{g m}^{-3}$), dióxido de nitrogênio (SO₂ - $\mu\text{g m}^{-3}$) e material particulado (MP₁₀ - $\mu\text{g m}^{-3}$) verificada na cidade de Cubatão ao longo do período de estudo. Exposição 1: abr.-jul./2009; exposição 2: jul.-out./2009; exposição 3: nov./2009-fev./2010; exposição 4: fev.-mai./2010; exposição 5: mai.-jul./2010; exposição 6: jul.-out./2010; exposição 7: out./2010-jan./2011 e exposição 8: jan-abr/2011.

Etapas da UTE: **A:** UTE desligada + 4 caldeiras a óleo; **B:** UTE + 3 caldeiras à óleo; **C:** UTE + 2 caldeiras (1 alta e 1 média pressão).

		Exposições							
		A				B		C	
		1	2	3	4	5	6	7	8
NO	Média	43,2	29,9	26,7	30,6	42,4	30,3	24,9	27,2
	Máxima	367	301	198	221	486	344	211	173
	Ultrapassagens	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	Nd
NO ₂	Média	30,1	16,6	10,5	7,0	7,0	30,9	30,3	30,9
	Máxima	62	78	64	30	25	189	126	133
	Ultrapassagens	0	0	0	0	0	0	0	0
O ₃ *	Média	21,7	22,4	27,7	38,7	36,8	45,4	47,9	23,7
	Máxima	144	133	262	279	164	189	191	251
	Ultrapassagens	0	0	16	45	1	3	4	16
	VRPP	945	1337	6440	12759	2720	6084	5987	5256
SO ₂ *	Média	17,9	13,5	17,7	18,1	17,2	12,3	9,6	9,8
	Máxima	269	313	339	339	326	319	281	160
	Ultrapassagens	0	0	0	0	0	0	0	0
MP ₁₀ *	Média	31,2	30,5	28,8	31,4	34,2	42,6	30,5	35,9
	Máxima	161	180	137	245	178	363	279	213
	Ultrapassagens	0	0	0	0	0	0	0	0

nd: não determinado, pois não há padrão de qualidade do ar para este poluente

* respectivos padrões não devem ser excedidos mais que uma vez ao ano

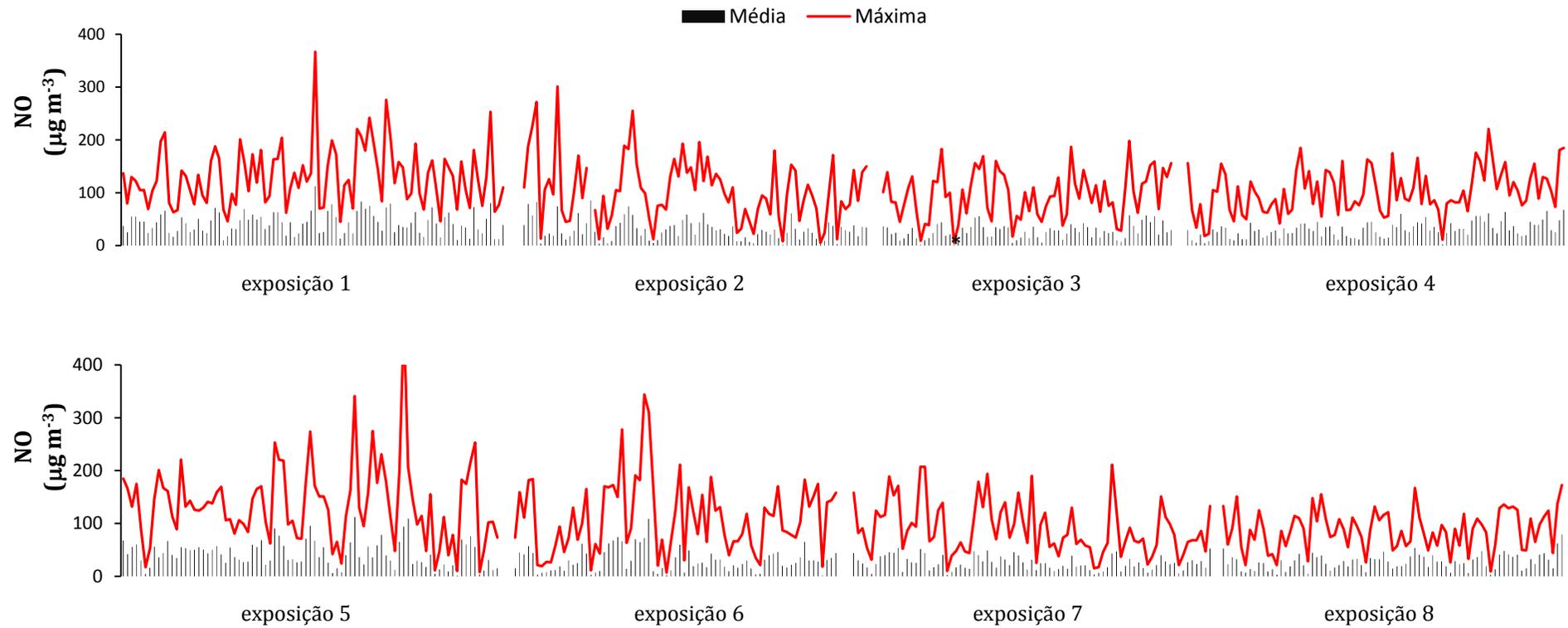


Figura 10. Variação das concentrações médias e máximas diárias de monóxido de nitrogênio (NO – µg m⁻³), em Cubatão ao longo do período de estudo. Exposição 1: abr.-jul./2009; exposição 2: jul.-out./2009; exposição 3: nov./2009-fev./2010; exposição 4: fev.-mai./2010; exposição 5: mai.- jul./2010; exposição 6: jul.-out./2010; exposição 7: out./2010-jan./2011 e exposição 8: jan.-abr./2011.

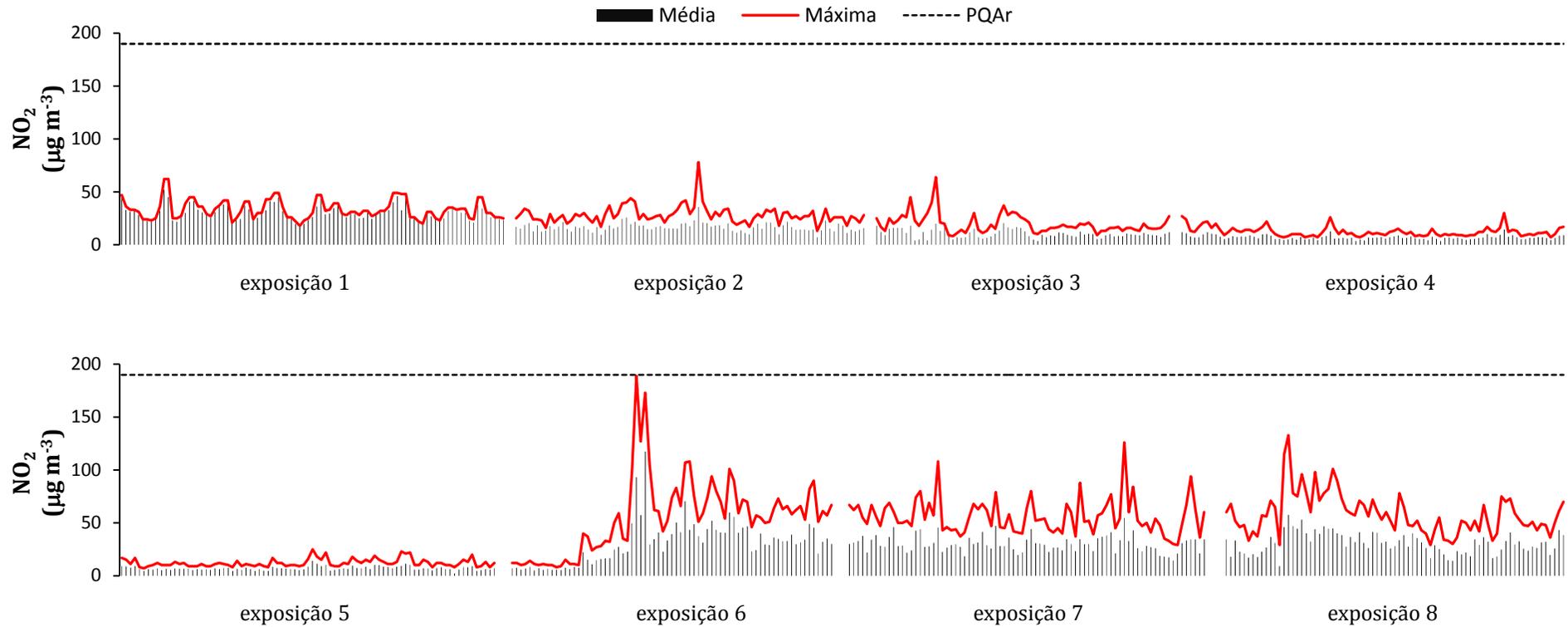


Figura 11. Variação das concentrações médias e máximas diárias de dióxido de nitrogênio ($\text{NO}_2 - \mu\text{g m}^{-3}$), em Cubatão ao longo do período de estudo. Exposição 1: abr.-jul./2009; exposição 2: jul.-out./2009; exposição 3: nov./2009-fev./2010; exposição 4: fev.-mai./2010; exposição 5: mai.-jul./2010; exposição 6: jul.-out./2010; exposição 7: out./2010-jan./2011 e exposição 8: jan.-abr./2011. Padrão da Qualidade do Ar (PQAr): média de $190 \mu\text{g m}^{-3}$ em 1 hora.

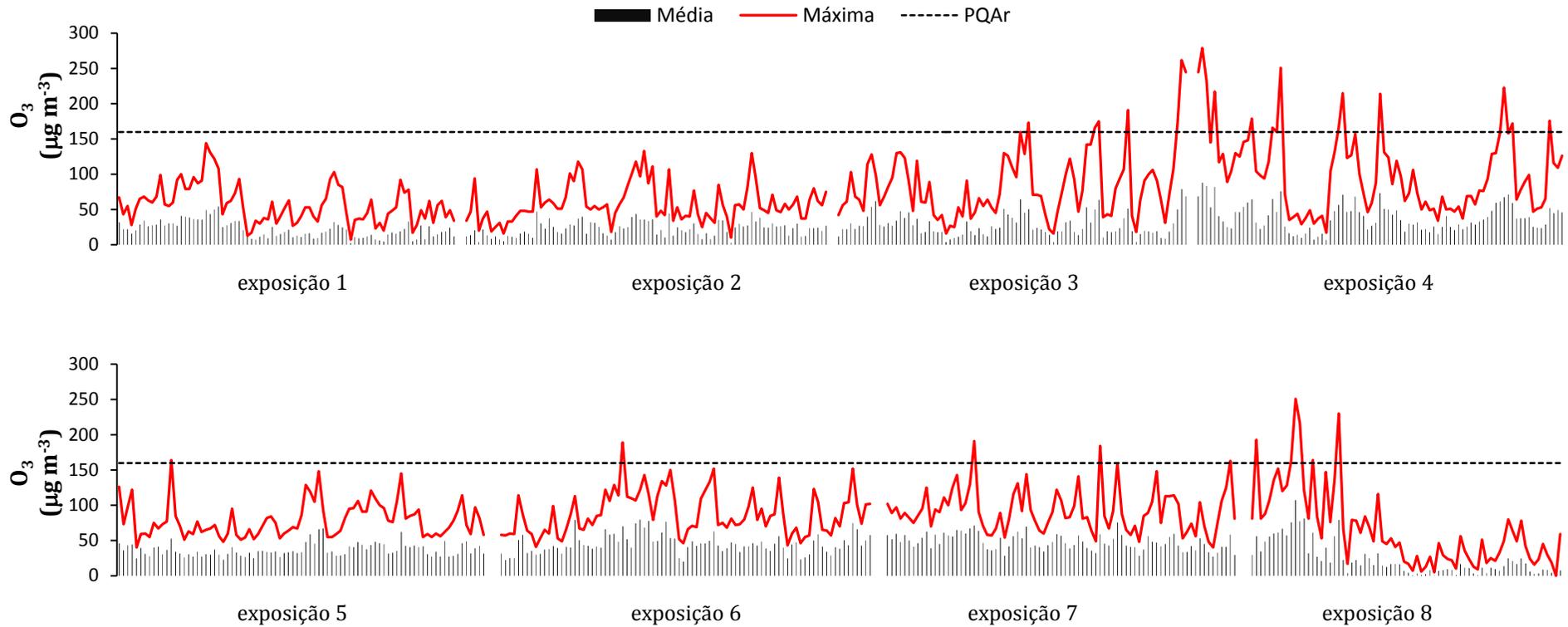


Figura 12. Variação das concentrações médias e máximas diárias de ozônio ($O_3 - \mu g m^{-3}$), em Cubatão ao longo do período de estudo. Exposição 1: abr.-jul./2009; exposição 2: jul.-out./2009; exposição 3: nov./2009-fev./2010; exposição 4: fev.-mai./2010; exposição 5: mai.-jul./2010; exposição 6: jul.-out./2010; exposição 7: out./2010-jan./2011 e exposição 8: jan.-abr./2011. Padrão da Qualidade do Ar (PQAr): média de $160 \mu g.m^{-3}$ em 1 hora.

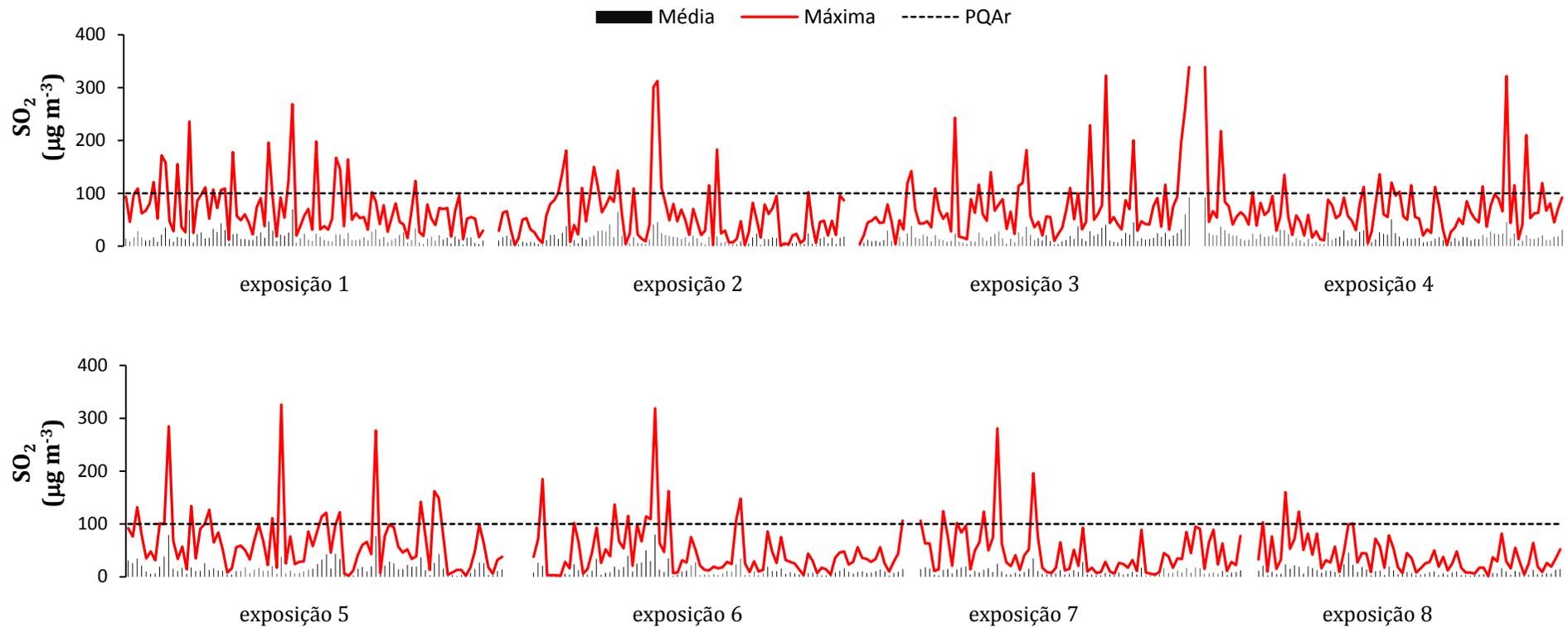


Figura 13. Variação das concentrações médias e máximas diárias de dióxido de enxofre (SO₂ – µg m⁻³), em Cubatão ao longo do período de estudo. Exposição 1: abr.-jul./2009; exposição 2: jul.-out./2009; exposição 3: nov./2009-fev./2010; exposição 4: fev.-mai./2010; exposição 5: mai.-jul./2010; exposição 6: jul.-out./2010; exposição 7: out./2010-jan./2011 e exposição 8: jan.-abr./2011. Padrão da Qualidade do Ar (PQAr): média de 100 µg.m⁻³ em 24 horas.

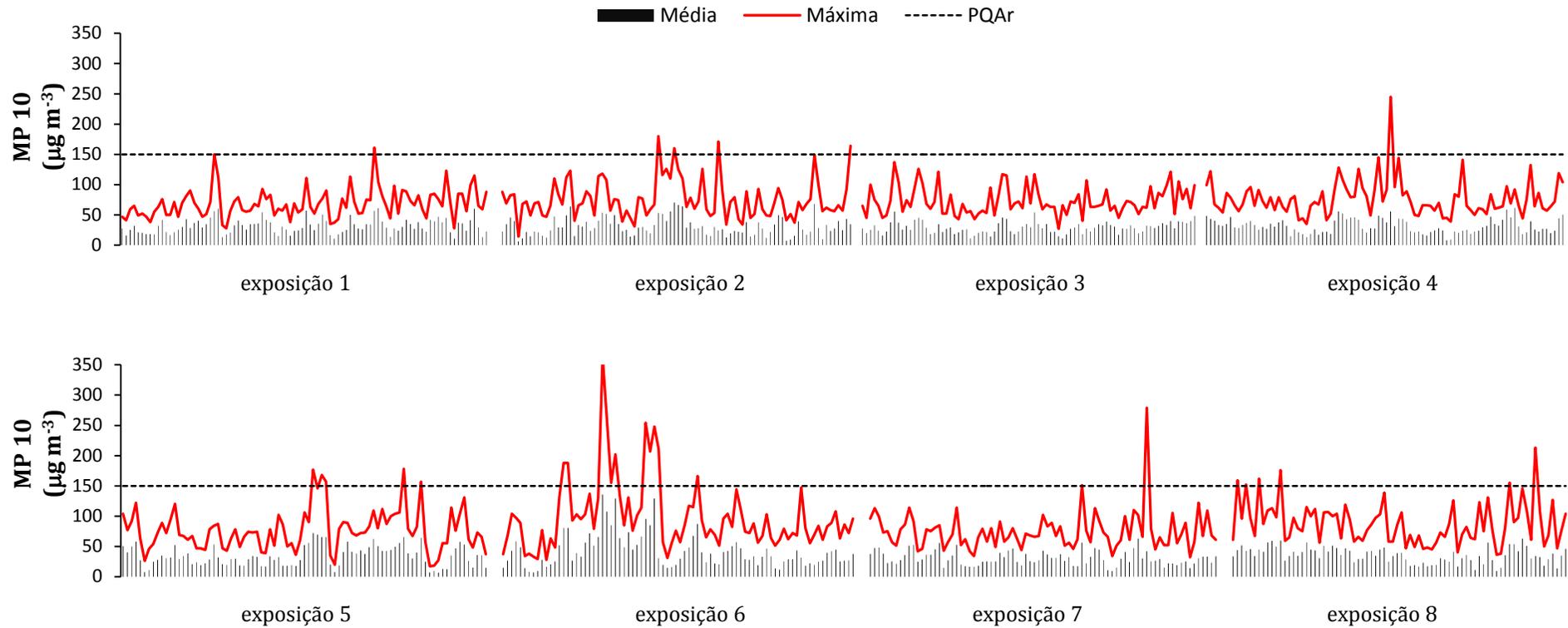


Figura 14. Variação das concentrações médias e máximas diárias de partículas inaláveis ($MP_{10} - \mu g m^{-3}$), em Cubatão ao longo do período de estudo. Exposição 1: abr.-jul./2009; exposição 2: jul.-out./2009; exposição 3: nov./2009-fev./2010; exposição 4: fev.-mai./2010; exposição 5: mai.-jul./2010; exposição 6: jul.-out./2010; exposição 7: out./2010-jan./2011 e exposição 8: jan.-abr./2011. Padrão da Qualidade do Ar (PQAr): média de $150 \mu g.m^{-3}$ em 24 horas.

4.1.2. Fotossíntese

Assimilação líquida de Carbono (Asat)

A assimilação do carbono variou entre áreas e exposições ao longo de todo o estudo (figura 15). Em geral, Asat foi mais baixa nas medidas realizadas após 12 semanas de exposição, isso foi verificado nas exposições 2, 3, 5, 7 e 8. Nas exposições 2, 3, 4 e 5 Asat foi mais alta após 8 semanas de permanência em campo.

Apenas em três momentos não houve diferenças entre as medianas de Asat obtidas nas várias áreas: na 1^a, 5^a e 7^a exposições após 8 semanas em campo (figuras 15). Em geral, as taxas de Asat variaram nas plantas expostas nas diferentes áreas sem apresentar tendências definidas. Entretanto, as plantas expostas em RP foram as que apresentaram Asat mais alta mais vezes, em 8 exposições, foram também as que apresentaram menor Asat menos vezes (5 exposições). O contrário ocorreu com as plantas expostas em CM5, com menor Asat 6 vezes e maior, 5 vezes (figura 15).

De modo geral, na 5^o exposição foram registrados os maiores valores de Asat, período que correspondeu ao início das atividades da UTE e ao desligamento da primeira caldeira.

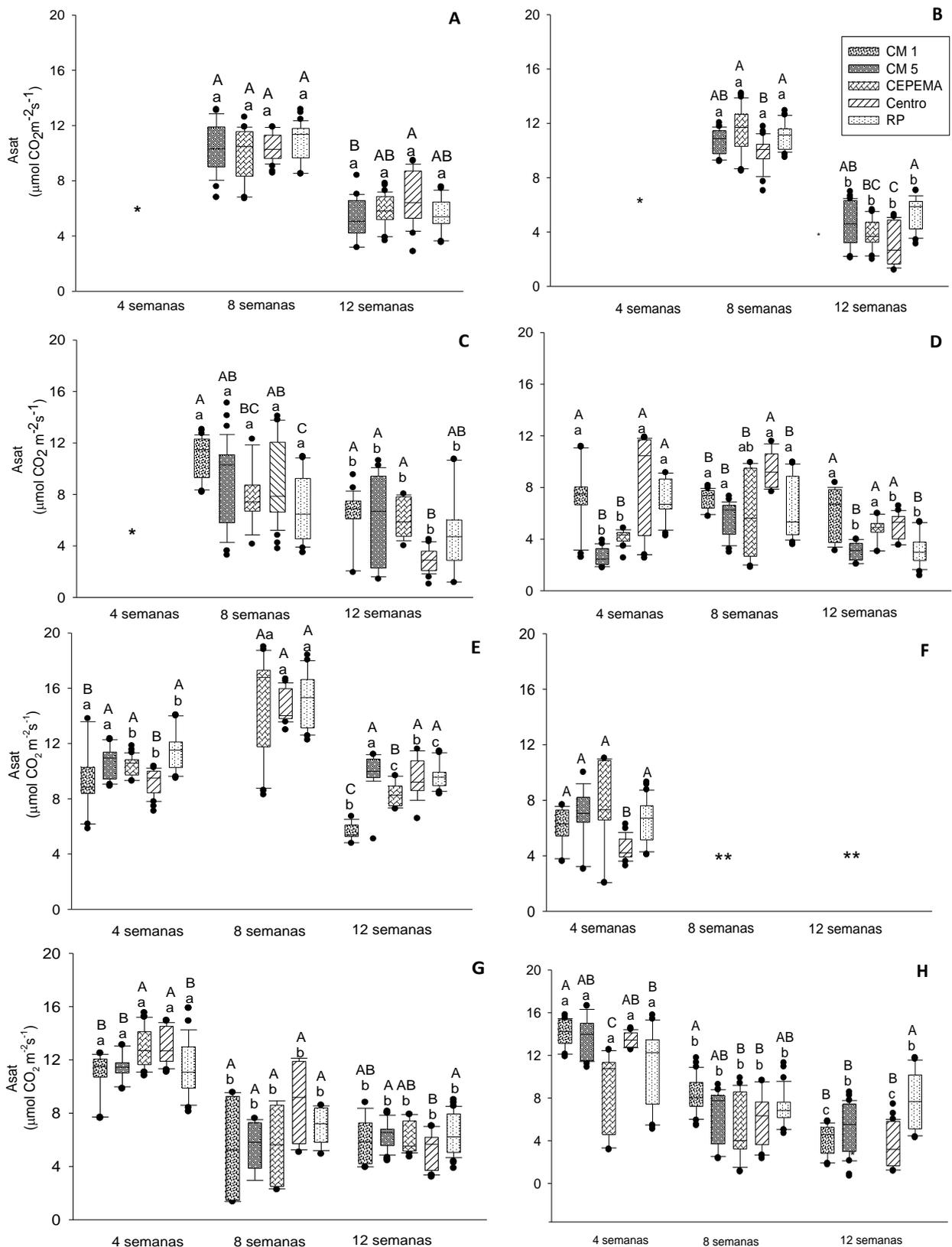


Figura 15. Assimilação líquida de carbono a radiação fotossinteticamente ativa saturante (Asat - $\mu\text{mol CO}_2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas no entorno da RPBC. Letras diferentes representam diferenças significativas ($p < 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas de estudo em uma mesma exposição. Letras minúsculas comparam uma mesma área em todas as exposições ($n = 12$). **A:** exposição 1 (abr.-jul./2009); **B:** exposição 2 (jul.-out./2009); **C:** exposição 3 (nov./2009-fev./2010); **D:** exposição 4 (fev.-mai./2010); **E:** exposição 5 (mai.-jul./2010); **F:** exposição 6 (jul.-out./2010); **G:** exposição 7 (out./2010-jan./2011) e **H:** exposição 8 (jan.-abr./2011). * Ponto amostral incluído posteriormente ** não determinado

Quando comparados os valores referentes às três etapas da UTE, apenas na etapa B, início de funcionamento da UTE, foram discriminadas diferenças entre os diferentes pontos amostrais. Neste período, os maiores e menores valores de Asat foram obtidos em plantas mantidas, respectivamente, no RP e CM1 (figura 16).

Na etapa B foram registrados os maiores valores de Asat de todo o experimento. Plantas mantidas no CM1 não apresentaram alterações no padrão assimilatório enquanto que as plantas do CM5 e CEPEMA apresentaram mudança positiva significativa ao final do experimento (figura 16).

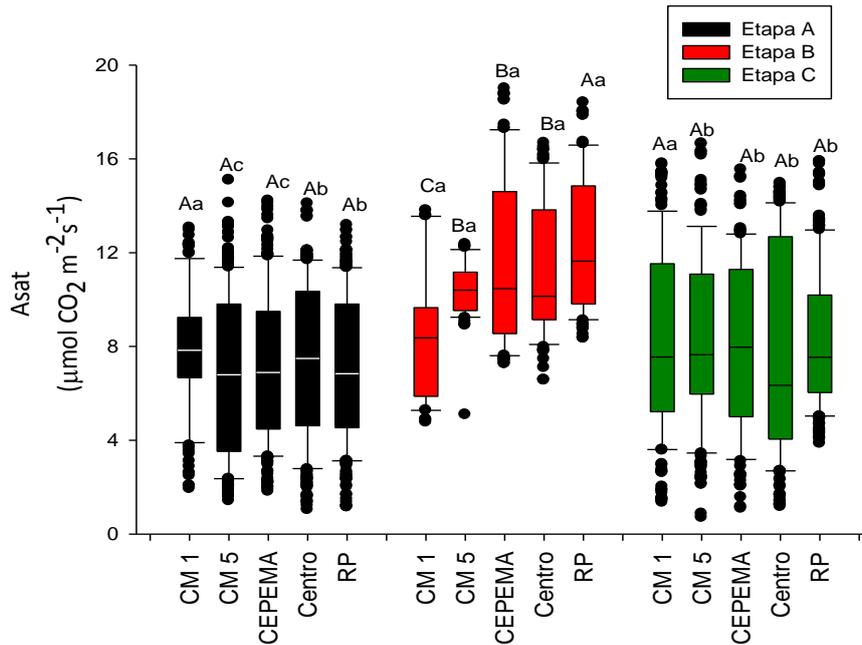


Figura 16. Assimilação líquida de carbono a radiação fotossinteticamente ativa saturante (Asat - $\mu\text{mol CO}_2\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas no entorno da RPBC. Letras diferentes representam diferenças significativas ($p < 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas de estudo em uma mesma etapa. Letras minúsculas comparam uma mesma área em todas as etapas.

Etapa A: exposições de 1 a 4; **Etapa B:** exposição 5 e **Etapa C:** exposições de 6 a 8.

Condutância estomática (gs)

Os valores mais altos de gs foram obtidos nas 5 primeiras exposições, sendo acentuadamente reduzidos nas exposições seguintes (7 e 8). Diferentemente dos valores de Asat com exceção das exposições 1 e 2, os valores de gs não apresentaram nenhum padrão de redução ao final das exposições (figuras 17).

Quando comparadas às demais localidades, plantas mantidas no RP apresentaram os menores valores de gs nas exposições de 1 a 4 em 5 das 9 medidas realizadas (etapa A da UTE). Após início de funcionamento da UTE, plantas do RP apresentaram menor gs apenas duas vezes no início da exposição 8 (figura 17).

Ainda que CM1 e CM5 estejam localizados em área bastante influenciada pelas emissões da refinaria (ambos localizados na Rodovia Caminho do Mar), plantas mantidas nesta região apresentaram respostas estomáticas diferentes. Com exceção das exposições 5 e 8, plantas expostas no CM1 sempre apresentaram valores de gs maiores que as plantas mantidas no CM5. Vale ressaltar que as condições climáticas destes dois pontos se diferenciam um pouco e são compatíveis com as respostas dos mesmos. O ponto CM5 está localizado em uma maior altitude, sendo assim, bastante vulnerável ao vento, enquanto que o CM1 está mais abrigado de ventos excessivos.

Os resultados de gs das plantas mantidas no CEPEMA e no Centro variaram sem apresentar alguma tendência mais evidente.

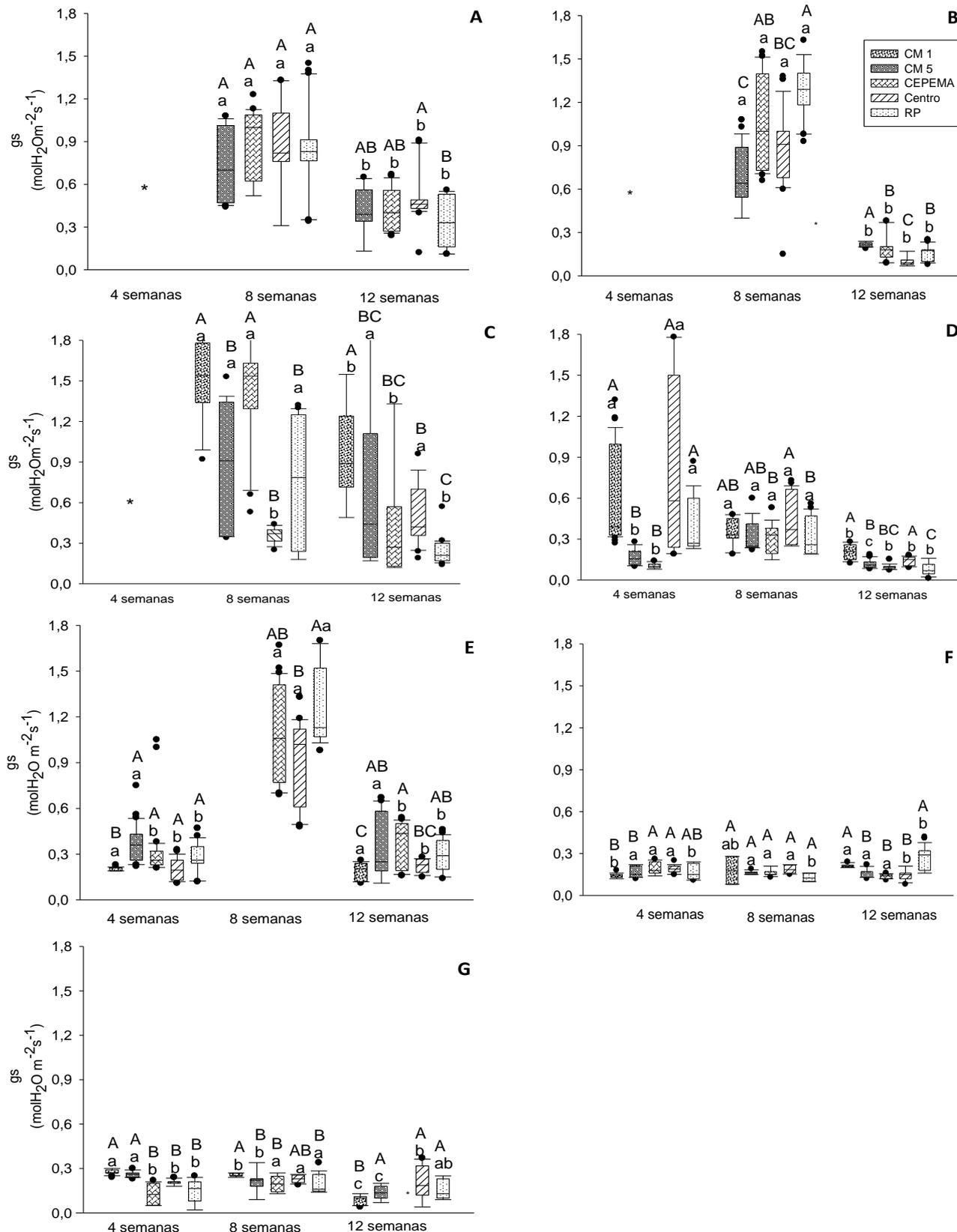


Figura 17. Condutância estômática ($gs - \text{molH}_2\text{O m}^{-2}\text{s}^{-1}$) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas no entorno da RPBC. Letras diferentes representam diferenças significativas ($p < 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas de estudo em uma mesma exposição. Letras minúsculas comparam uma mesma área em todas as exposições ($n = 12$). A: exposição 1 (abr.-jul./2009); B: exposição 2 (jul.-out./2009); C: exposição 3 (nov./2009-fev./2010); D: exposição 4 (fev.-mai./2010); E: exposição 5 (mai.-jul./2010); F: exposição 7 (out./2010-jan./2011) e G: exposição 8 (jan.-abr./2011). * Ponto amostral incluído posteriormente.

Quando comparados os valores de condutância estomática, não pareceu haver um padrão de resposta entre os pontos amostrais nas três etapas. Porém, quando comparadas as etapas, foi observada uma redução gradativa da etapa A para a C (figura 18). O padrão inverso de resposta foi encontrado nos valores de EUIA (eficiência intrínseca do uso da água), por se tratar de uma variável calculada a partir de valores de g_s , juntamente com valores de $Asat$, ao final do experimento foram observados aumentos significativos na eficiência do uso da água das plantas de *Tibouchina pulchra* expostas nas proximidades da RPBC (figura 19).

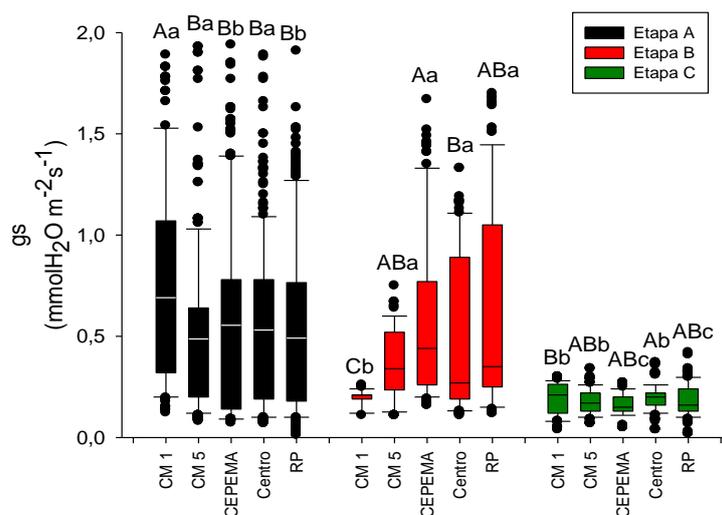


Figura 18. A: Condutância estomática ($g_s - \text{mol H}_2\text{O m}^{-2} \text{s}^{-1}$) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas no entorno da RPBC. Letras diferentes representam diferenças significativas ($p < 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas de estudo em uma mesma etapa. Letras minúsculas comparam uma mesma área em todas as etapas. **Etapa A:** exposições de 1 a 4; **Etapa B:** exposição 5 e **Etapa C:** exposições de 6 a 8.

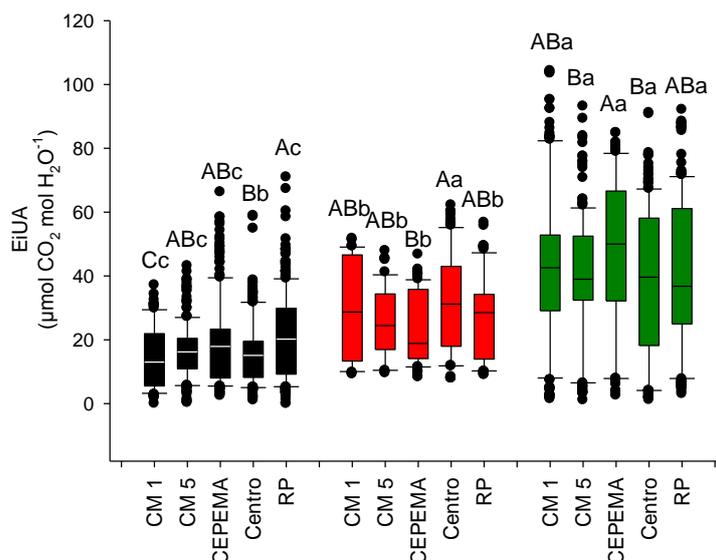


Figura 19. Eficiência intrínseca do uso da água (EiUA - $\mu\text{mol CO}_2 \text{ mol H}_2\text{O}^{-1}$) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas no entorno da RPBC. Letras diferentes representam diferenças significativas ($p < 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas de estudo em uma mesma etapa. Letras minúsculas comparam uma mesma área em todas as etapas. **Etapa A:** exposições de 1 a 4; **Etapa B:** exposição 5 e **Etapa C:** exposições de 6 a 8. Legenda igual a da figura 18.

Transpiração (E)

As taxas de transpiração (E) obtidas no experimento de campo apresentaram maiores valores durante a exposição 1 e na 8ª semana das exposições 2, 3 e 5. Embora tenham sido bastante variadas, as maiores alterações entre as medidas de E foram observadas nas exposições de 2 e 4, período em que a termelétrica ainda não estava em funcionamento. Foi observado também que as plantas não apresentavam o mesmo tipo de resposta nas diferentes medidas de uma mesma exposição. Em todo estudo, os maiores e menores valores de E foram, respectivamente, 3,42 mmol H₂O m⁻² s⁻¹ (Centro) e 0,70 mmol H₂O m⁻² s⁻¹ (RP) nas exposições 1 e 4, respectivamente (figura 20).

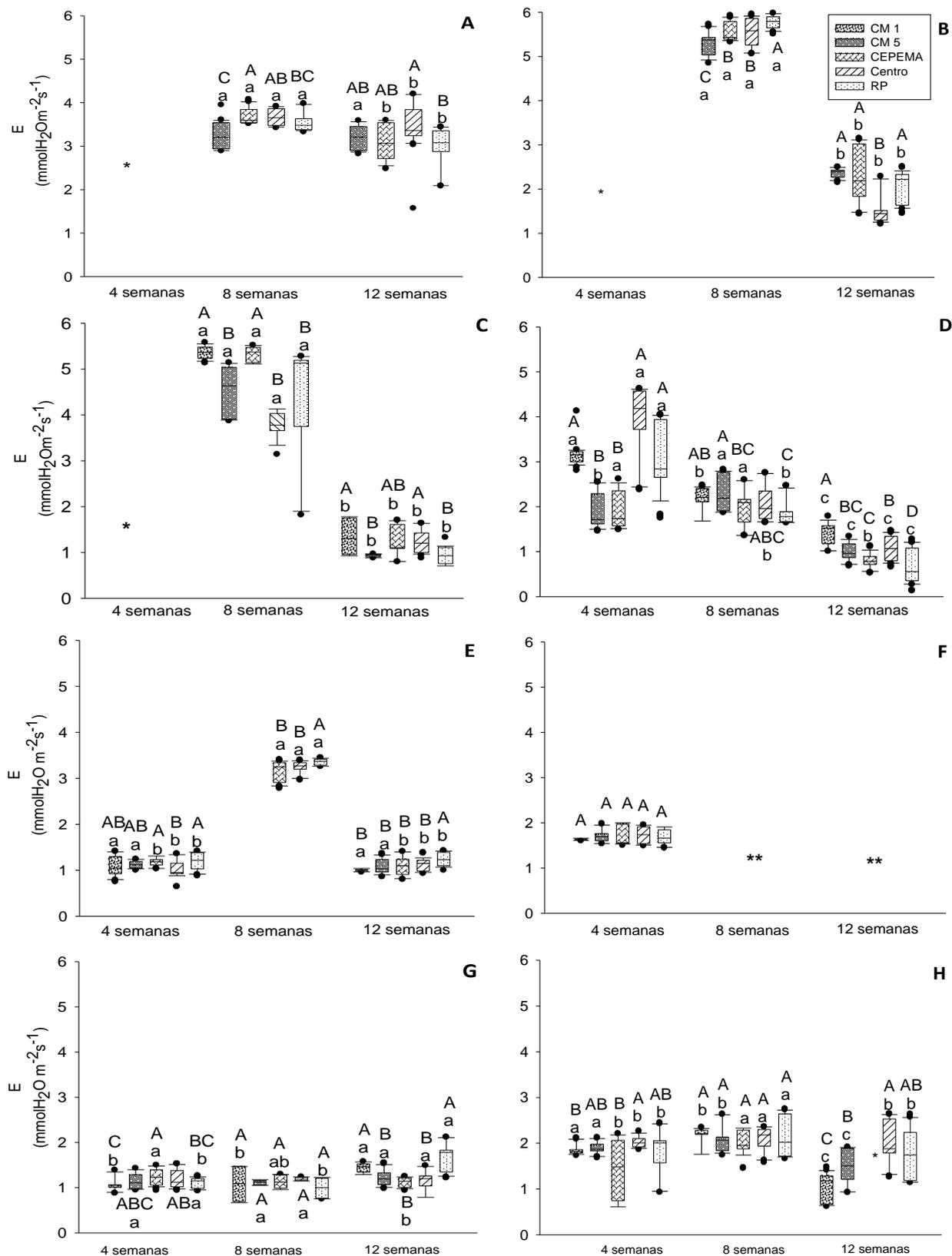


Figura 20. Transpiração ($E - \text{mmolH}_2\text{O m}^{-2}\text{s}^{-1}$) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas no entorno da RPBC. Letras diferentes representam diferenças significativas entorno da RPBC. Letras diferentes representam diferenças significativas ($p < 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas de estudo em uma mesma exposição. Letras minúsculas comparam uma mesma área em todas as exposições ($n = 12$). **A:** exposição 1 (abr.-jul./2009); **B:** exposição 2 (jul.-out./2009); **C:** exposição 3 (nov./2009-fev./2010); **D:** exposição 4 (fev.-mai./2010); **E:** exposição 5 (mai.-jul./2010); **F:** exposição 6 (jul.-out./2010); **G:** exposição 7 (out./2010-jan./2011) e **H:** exposição 8 (jan.-abr./2011). * Ponto amostral incluído posteriormente ** não determinado

Os maiores valores de transpiração (E) obtidos ao longo das três etapas foram observados na etapa A, com significativa redução nas demais. Os maiores valores de E foram obtidos em plantas mantidas no RP, enquanto que os menores foram registrados no Caminho do Mar, CM1 e CM5 (etapa B) e CEPEMA (etapa C) (figura 21).

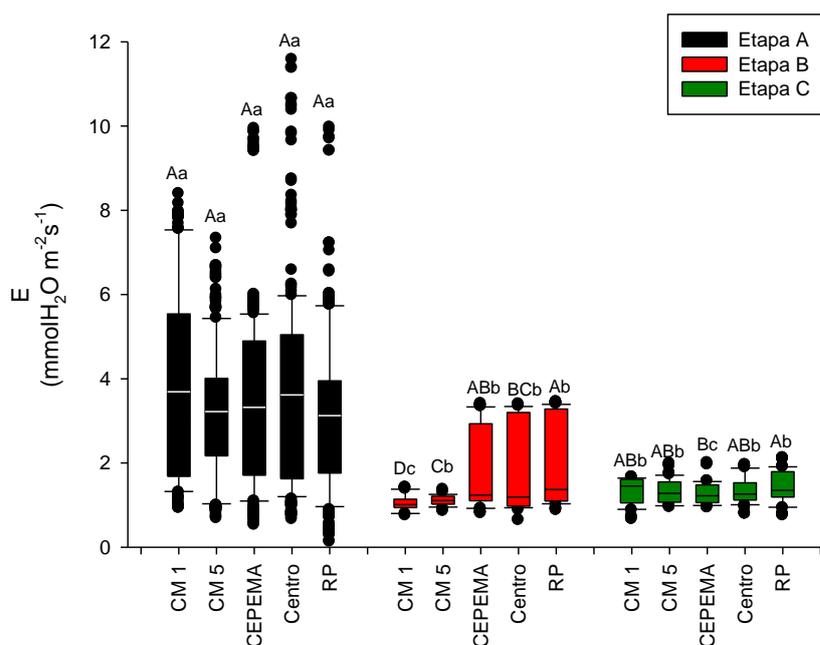


Figura 21. Transpiração ($E - \text{mmolH}_2\text{O m}^{-2}\text{s}^{-1}$) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas no entorno da RPBC P. Letras diferentes representam diferenças significativas ($P < 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas de estudo em uma mesma etapa. Letras minúsculas comparam uma mesma área em todas as etapas.

Etapa A: exposições de 1 a 4; **Etapa B:** exposição 5 e **Etapa C:** exposições de 6 a 8.

4.1.3. Crescimento

Os resultados de crescimento variaram nos diferentes locais e períodos e não foram encontradas diferenças estatísticas em algumas exposições (figuras 22 a 25).

A tabela 6 mostra que embora nem todas as exposições tenham apresentado diferenças significativas nos valores de diâmetro entre as áreas de estudo (exposições 3, 5 e 8), foi observado que, em geral, plantas expostas nos períodos correspondentes ao inverno, exposições 2, 5 e 6, apresentaram os menores incrementos em diâmetro. Ao passo que, plantas expostas no período com maior volume de chuva (exposições 3, 7 e 8) apresentaram os maiores diâmetros (tabela 6).

As plantas mantidas no CEPEMA apresentaram diâmetros significativamente maiores, exceto na terceira exposição quando não houve diferença entre os pontos, ainda assim os maiores valores mínimos foram obtidos por plantas mantidas neste local. Os valores de diâmetro foram reduzidos nas exposições 4, 5 e 6 (etapa em que a UTE entrou em funcionamento e houve o desligamento das primeiras caldeiras) e tornaram a subir nas exposições seguintes (tabela 6).

Plantas mantidas no CM5 apresentaram menor altura, com exceção das exposições 2 e 4, em que não houve diferenças entre os pontos amostrais. Plantas do CM1 foram semelhantes em altura às do CM5, exceção na oitava exposição. Estas duas áreas também foram as que apresentaram o menor número de folhas em quase todas exposições, com exceção nas exposições 2 e 6 (tabela 6).

Apenas nas exposições 3, 4 e 5 houve diferenças quanto ao número de ramos, que foi menor nas plantas do CM5 (exposição 3), Centro (exposição 4) e RP (exposições 4 e 5) (tabela 6).

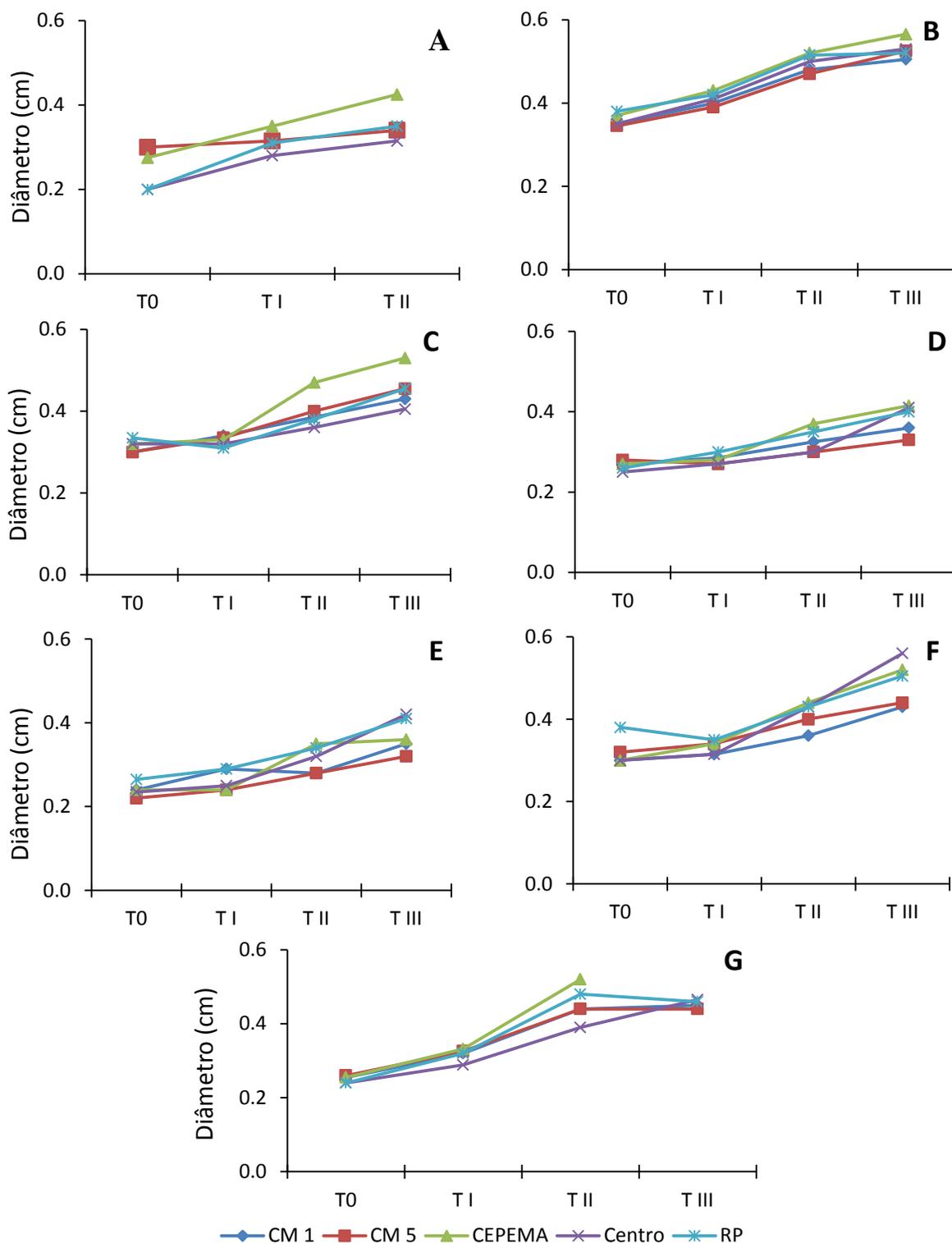


Figura 22. Valores medianos mensais de diâmetro em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em áreas no entorno da RPBC por 12 semanas. **A-** exposição 2 (jul.-out./2009); **B-** exposição 3 (nov./2009-fev./2010); **C-** exposição 4 (fev.-mai./2010); **D-** exposição 5 (mai.-jul./2010). **E-** exposição 6 (jul.-out./2010); **F-** exposição 7 (out./2010-jan./2011) e **G-** exposição 8 (jan.-abr./2011). T0, T1, T2 e T3: representam as medidas mensais de acompanhamento do desenvolvimento dos indivíduos expostos. Análise estatística apresentada na tabela 6.

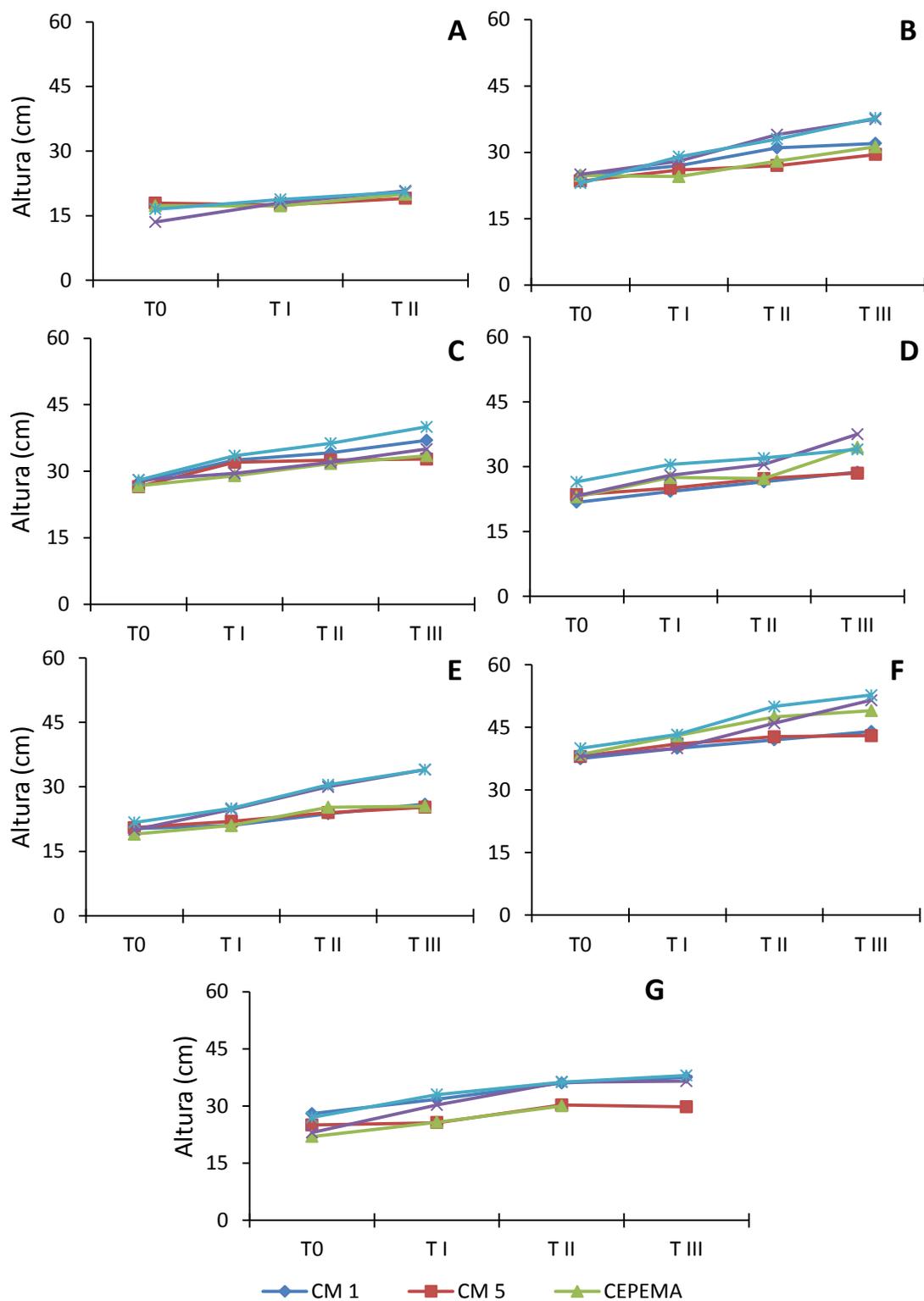


Figura 23. Valores medianos mensais de altura em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em áreas no entorno da RPBC por 12 semanas. A- exposição 2 (jul.-out./2009); B- exposição 3 (nov./2009-fev./2010); C- exposição 4 (fev.-mai./2010); D- exposição 5 (mai.-jul./2010). E- exposição 6 (jul.-out./2010); F- exposição 7 (out./2010-jan./2011) e G- exposição 8 (jan.-abr./2011). T0, T1, T2 e T3: representam as medidas mensais de acompanhamento do desenvolvimento dos indivíduos expostos. Análise estatística apresentada na tabela 6.

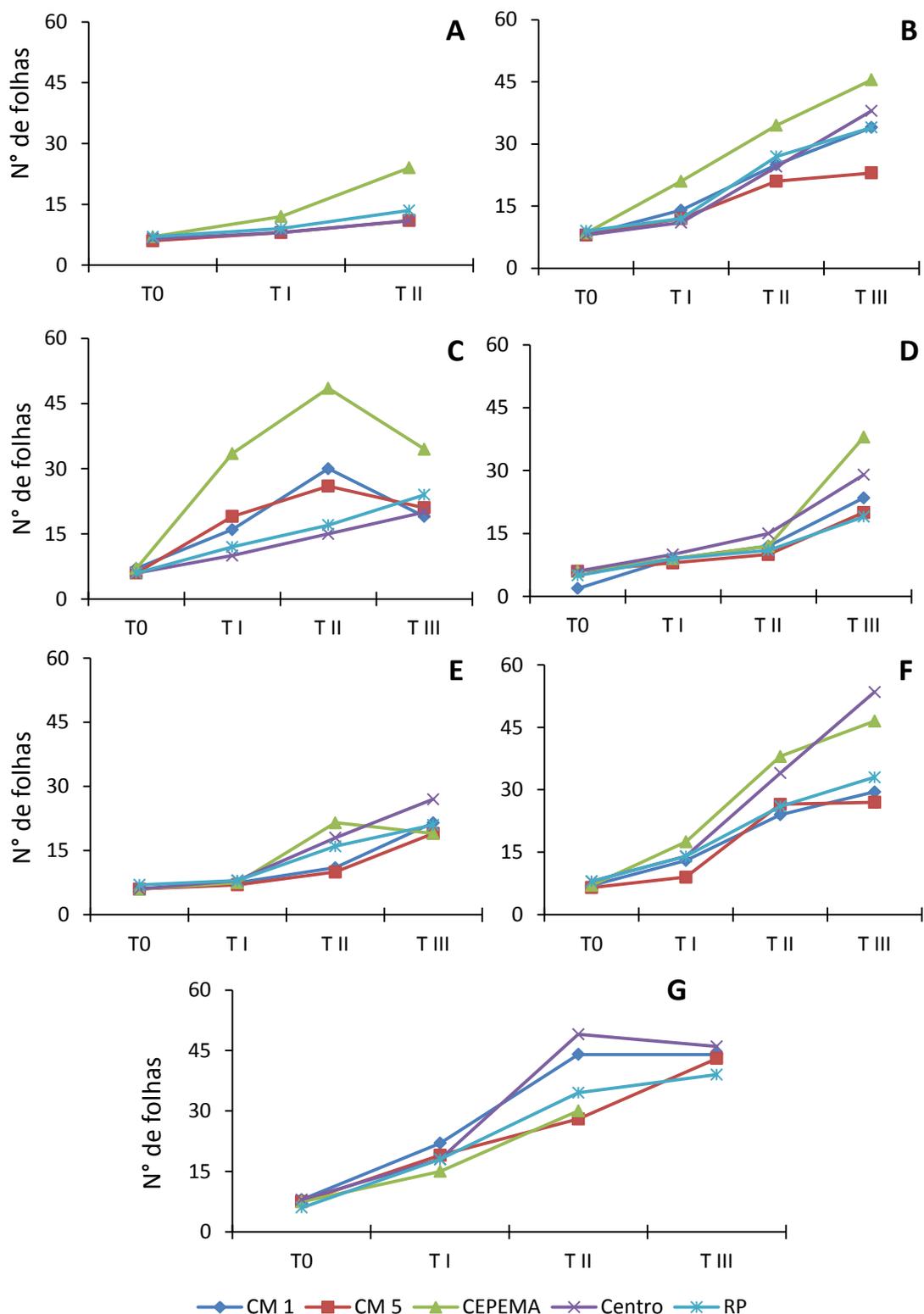


Figura 24. Valores medianos mensais de número de folhas em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em áreas no entorno da RPBC por 12 semanas. A- exposição 2 (jul.-out./2009); B- exposição 3 (nov./2009-fev./2010); C- exposição 4 (fev.-mai./2010); D- exposição 5 (mai.-jul./2010). E- exposição 6 (jul.-out./2010); F- exposição 7 (out./2010-jan./2011) e G- exposição 8 (jan.-abr./2011). T0, T1, T2 e T3: representam as medidas mensais de acompanhamento do desenvolvimento dos indivíduos expostos. Análise estatística apresentada na tabela 6.

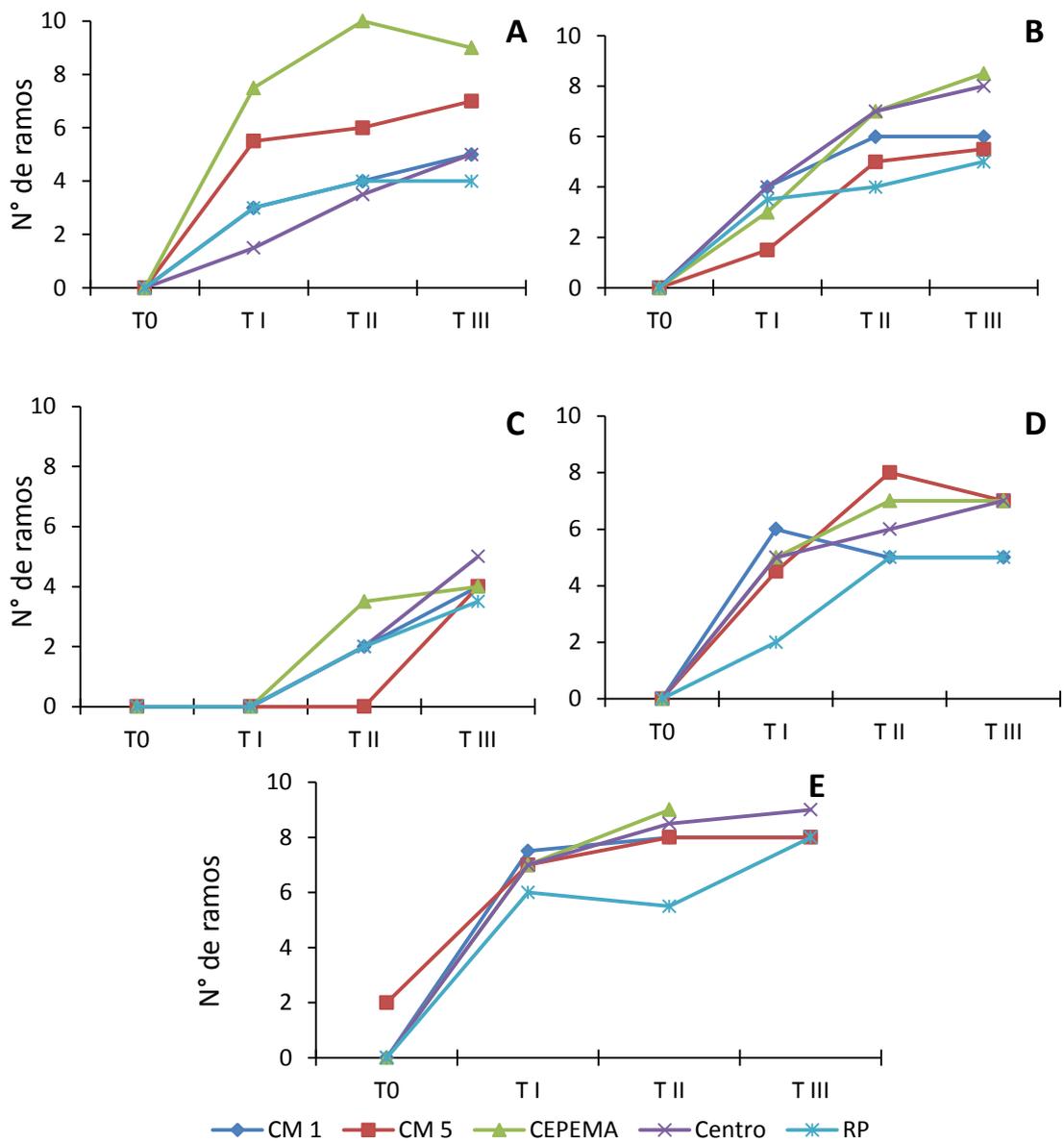


Figura 25. Valores medianos mensais de número de ramos em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em áreas no entorno da RPBC por 12 semanas. **A-** exposição 4 (fev.-mai./2010); **B-** exposição 5 (mai.-jul./2010). **C-** exposição 6 (jul.-out./2010); **D-** exposição 7 (out./2010-jan./2011) **E-** exposição 8 (jan.-abr./2011). T0, T1, T2 e T3: representam as medidas mensais de acompanhamento do desenvolvimento dos indivíduos expostos. Análise estatística apresentada na tabela 6.

EXPERIMENTO DE EXPOSIÇÃO SOB CONDIÇÕES AMBIENTAIS

Tabela 6. Valores mínimos e máximos finais de diâmetro (cm), altura (cm), número de folhas e número de ramos em plantas jovens de *T. pulchra* expostas por 12 semanas em áreas no entorno da Refinaria Presidente Bernardes na cidade de Cubatão, SP. Letras diferentes representam diferenças significativas ($p < 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas de estudo em uma mesma exposição. Letras minúsculas comparam todas as exposições deste experimento ($n = 12$). Exposição 2 (jul.-out./2009); exposição 3 (nov./2009-fev./2010); exposição 4 (fev.-mai./2010); exposição 5 (mai/jul./2010); exposição 6 (jul.-out./2010); exposição 7 (out./2010-jan./2011) e exposição 8 (jan-abr/2011).

	Área	Exposições													
		2	3	4	5	6	7	8							
Diâmetro	CM 1	-	0,46 - 0,57	Aa	0,40 - 0,53	ABab	0,27 - 0,47	Ab	0,27 - 0,46	ABab	0,35 - 0,51b	Bb	0,24 - 0,54	Aab	
	CM 5	0,24-0,35	Bb	0,40 - 0,71	Aa	0,38 - 0,50	Bab	0,26 - 0,42	Ab	0,24 - 0,40	Bb	0,39 - 0,52	Bab	0,30 - 0,57	Aab
	CEPEMA	0,32-0,50	Ab	0,52 - 0,63	Aa	0,49 - 0,60	Aab	0,35 - 0,53	Ab	0,31 - 0,55	ABb	0,30 - 0,66	ABab	-	
	Centro	0,25-0,40	Bc	0,46 - 0,61	Aa	0,37 - 0,52	Bbc	0,33 - 0,51	Abc	0,33 - 0,48	Abc	0,46 - 0,63	Aa	0,39 - 0,53	Aab
	RP	0,24-0,42	ABc	0,43 - 0,73	Aa	0,31 - 0,51	Babc	0,28 - 0,45	Abc	0,31 - 0,46	ABabc	0,41 - 0,57	ABab	0,36 - 0,63	Aab
Altura	CM 1	-	22,5 - 37,0	ABbc	34,0 - 40,5	Aab	22,5 - 32,0	Bc	19,5 - 31,5	Bc	41,5 - 46,5	Ba	30,0 - 41,0	Aab	
	CM 5	18,5-23,0	Ac	22,0 - 35,5	Bbc	30,0 - 42,5	Aab	21,0 - 34,0	Bbc	22,0 - 26,5	Bc	36,0 - 47,0	Ba	28,0 - 37,0	Bab
	CEPEMA	14,0-28,5	Ac	26,5 - 43,5	ABb	30,5 - 37,0	Aabc	28,0 - 39,0	ABab	15,5 - 37,0	ABb	34,0 - 54,0	ABa	-	
	Centro	18,0-24,0	Ac	30,0 - 45,5	Aab	30,0 - 39,5	Ab	29,5 - 44,0	Aab	29,5 - 39,5	Abc	41,0 - 65,5	Aa	29,0 - 39,5	ABb
	RP	18,5-22,5	Ac	24,0 - 57,5	Aab	30,5 - 47,5	Ab	25,5 - 41,0	ABb	24,0 - 41,0	Ab	48,0 - 60,0	Aa	33,5 - 47,5	Ab
N° de Folhas	CM 1	-	26 - 48	ABa	8 - 31	Bb	10 - 43	Bab	11 - 33	Ab	15 - 38	Bab	17 - 59	Aa	
	CM 5	8-20	Ab	11 - 40	Bab	12 - 41	ABab	9 - 35	Bab	9 - 29	Ab	17 - 40	Bab	10 - 73	Aa
	CEPEMA	6-37	Ab	20 - 57	Aa	22 - 50	Aab	29 - 47	Aab	13 - 60	Aab	24 - 72	ABa	-	
	Centro	8- 15	Ac	27 - 44	ABab	16 - 33	ABbc	23 - 57	ABab	9 - 47	Aabc	24 - 70	Aa	32 - 74	Aa
	RP	5-24	Ac	28 - 61	ABa	15 - 42	ABabc	9 - 27	Bb	8 - 29	Ab	15 - 40	ABab	18 - 61	Aa
N° de Ramos	CM 1	-	4 -12	ABab	2 - 10	ABab	4 - 10	ABab	1 - 7	Ab	4 - 8	Aab	3 - 12	Aa	
	CM 5	-	2 - 11	Bab	5 - 8	ABab	1 - 9	ABab	1 - 7	Ab	5 - 11	Aa	2 - 15	Aa	
	CEPEMA	-	8 - 12	Aa	6 - 10	Aab	6 - 10	Aab	1 - 9	Ab	2 - 11	Ab	-		
	Centro	-	2 - 11	ABa	2 - 8	Ba	4 - 13	ABa	1 - 8	Aa	2 - 16	Aa	6 - 11	Aa	
	RP	-	2 - 11	ABab	3 - 8	Bab	1 - 6	Bab	2 - 6	Ab	3 - 8	Aab	3 - 12	Aa	

Assim como foram observados valores altos de diâmetro, número de folhas e ramos, também foram observados altos valores de biomassa total na terceira exposição, quando a maior massa seca total foi de 11,13 g, obtidos em plantas mantidas no CEPEMA (figura 26).

Plantas mantidas no CM5 apresentaram as menores massas secas totais e frações, com exceção da segunda exposição em que plantas do Centro apresentaram o menor valor de caule, na exposição seguinte (exposição 4) plantas do Centro também apresentaram massa seca de caule reduzida. Outra exceção ocorreu na exposição 7, quando a massa seca de raiz de plantas do CM1 foram menores que as dos CM5. Os valores mais altos, embora tenham ocorrido com mais frequência nas plantas mantidas no CEPEMA, variaram entre CEPEMA, Centro e RP (tabelas 7 e 8 e figura 26).

Ainda que sem comprovação estatística, na segunda exposição as plantas do CEPEMA apresentaram a maior massa seca. Essa resposta foi observada até a exposição 5 (figura 26). Na exposição 6 houve perda da metade do lote exposto no CEPEMA, por isso valores referente à massa seca deste período não são apresentados. Na exposição seguinte (exposição 7, etapa C da UTE), houve menor acúmulo de massa seca total, porém sem diferença estatística das plantas do Centro, local que então apresentou os valores mais altos dessa variável. Na oitava exposição, não foi possível realizar a medidas dos parâmetros do último mês de coleta, pois todas as plantas expostas no CEPEMA foram novamente predadas por formigas (figura 26 e tabela 7).

Em todas as exposições, plantas do CM5 foram as que tiveram menos sucesso no investimento em massa seca total: plantas deste ponto apresentaram valores significativamente inferiores aos do CEPEMA (exposições 3 a 5) e Centro (exposições 6 e 7) (tabelas 7 e 8 e figura 26).

Foi observada uma tendência à redução da razão raiz/parte aérea ao longo das 5 primeiras exposições (2 a 5). Na exposição 5 foram obtidas as menores razões. No mesmo período as massas secas de raízes apresentaram valores baixos. O aumento da massa seca de folhas nas plantas mantidas no Centro promoveu uma menor razão raiz/parte aérea as diferenciando dos demais pontos amostrais nas exposições 3, 6 e 7 (alterações que compreenderam etapas A e C). Os demais pontos não apresentaram diferenças entre si (figura 27).

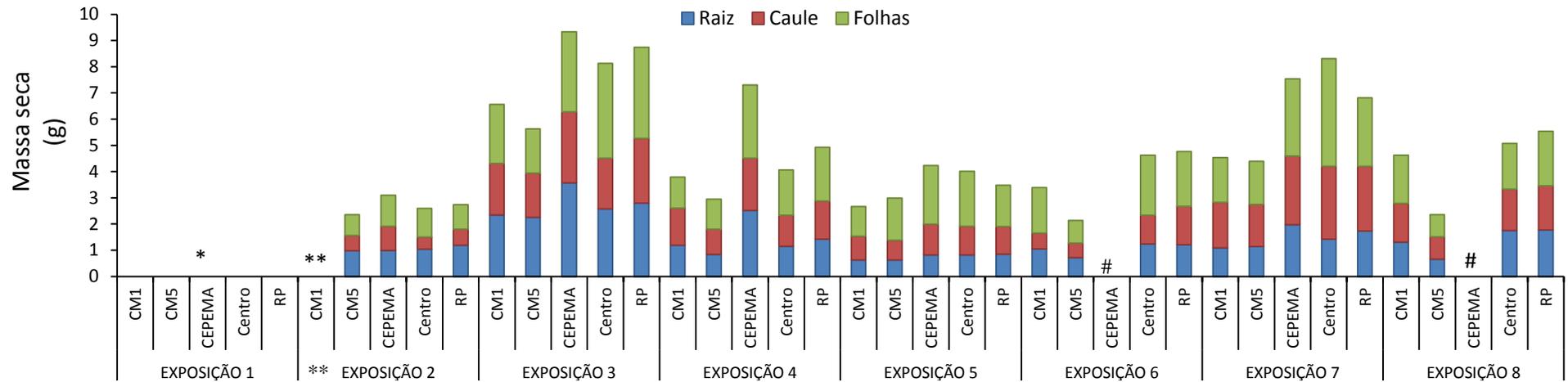


Figura 26. Massa seca total (g) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas por 12 semanas em áreas no entorno da RPBC. Gráfico composto com valores de massa seca de raiz, caules + ramos e folhas. Exposição 2 (jul.-out./2009); exposição 3 (nov./2009-fev./2010); exposição 4 (fev.-mai./2010); exposição 5 (mai.-jul./2010); exposição 6 (jul.-out./2010); exposição 7 (out./2010-jan./2011) e exposição 8 (jan.-abr./2011). * não determinados ** ponto amostral incluído posteriormente # perda de plantas por herbivoria.

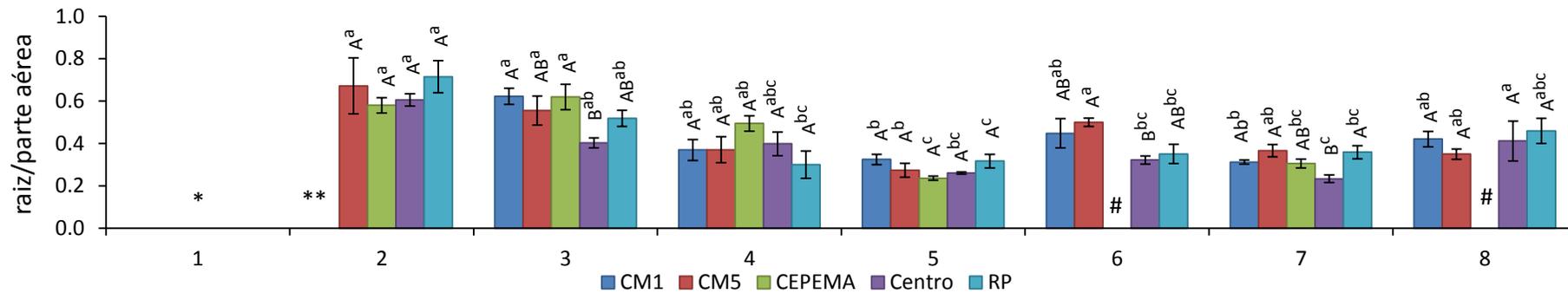


Figura 27. Razão raiz/parte em plantas jovens de *T. pulchra* expostas por 12 semanas em áreas no entorno da RPBC. Letras diferentes representam diferenças significativas ($p < 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas de estudo em uma mesma exposição. Letras minúsculas comparam todas as exposições deste experimento ($n = 12$). Exposição 2 (jul.-out./2009); exposição 3 (nov./2009-fev./2010); exposição 4 (fev.-mai./2010); exposição 5 (mai.-jul./2010); exposição 6 (jul.-out./2010); exposição 7 (out./2010-jan./2011) e exposição 8 (jan.-abr./2011).

Tabela 7. Medianas de massa seca de folhas e total em plantas jovens de *T. pulchra* expostas por 12 semanas em áreas no entorno da Refinaria Presidente Bernardes na cidade de Cubatão, SP. Letras diferentes representam diferenças significativas ($p < 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas de estudo em uma mesma exposição. Letras minúsculas comparam todas as exposições deste experimento ($n = 12$). Exposição 2 (jul.-out./2009); exposição 3 (nov./2009-fev./2010); exposição 4 (fev.-mai./2010); exposição 5 (mai.-jul./2010); exposição 6 (jul.-out./2010); exposição 7 (out./2010-jan./2011) e exposição 8 (jan.-abr./2011).

Massa seca		Exposições													
		2		3		4		5		6		7		8	
Total	CM 1	nd		6,531	a	4,037	b	2,460	b	3,930	b	4,732	ab	4,183	A
				$\pm 0,84$		$\pm 0,47$		$\pm 1,21$		$\pm 0,28$		$\pm 0,25$		$\pm 0,43$	b
		A			B		B		A		B		B		A
	CM 5	2,505	ab	5,416	a	3,103	ab	2,780	ab	2,269	b	4,409	a	2,622	A
		$\pm 0,50$		$\pm 0,80$		$\pm 0,80$		$\pm 0,30$		$\pm 0,11$		$\pm 0,26$		$\pm 0,59$	b
	CEPEMA	3,441	A	11,126	A	6,979	A	4,197	A	nd		7,105	AB	Nd	
		$\pm 0,38$	b	$\pm 0,86$	a	$\pm 0,56$	ab	$\pm 0,31$	ab			$\pm 1,26$	ab		
	Centro	2,558	A	8,442	AB	4,165	B	3,930	A	4,904	A	7,998	A	4,191	A
		$\pm 0,24$	b	$\pm 0,66$	a	$\pm 0,36$	b	$\pm 0,58$	b	$\pm 0,45$	ab	$\pm 0,83$	ab	$\pm 0,54$	B
			A		AB		AB		A		A		AB		A
RP	2,964	b	8,613	a	5,612	ab	3,166	b	4,594	ab	7,235	a	5,306	A	
	$\pm 0,26$		$\pm 1,07$		$\pm 1,00$		$\pm 0,33$		$\pm 0,34$		$\pm 0,45$		$\pm 0,56$	b	
CM 1	Nd		2,251	B	1,183	A	1,128	A	1,737	AB	1,701	BC	1,834	A	
			$\pm 0,40$	a	$\pm 0,26$	a	$\pm 0,67$	a	$\pm 0,20$	a	$\pm 0,12$	a	$\pm 0,14$	A	
CM 5	0,793	A	1,689	B	1,137	A	1,602	A	0,860	B	1,642	C	0,836	A	
	$\pm 0,23$	a	$\pm 0,29$	a	$\pm 0,59$	a	$\pm 0,22$	a	$\pm 0,14$	a	$\pm 0,16$	a	$\pm 0,25$	A	
CEPEMA	1,182	A	3,057	AB	2,792	A	2,242	A	nd		2,944	ABC	Nd		
	$\pm 0,21$	b	$\pm 0,23$	a	$\pm 0,25$	a	$\pm 0,17$	ab			$\pm 0,47$	a			
Centro	1,095	A	3,617	A	1,726	A	2,093	A	2,290	A	4,105	A	1,755	A	
	$\pm 0,09$	b	$\pm 0,25$	a	$\pm 0,18$	b	$\pm 0,30$	ab	$\pm 0,19$	ab	$\pm 0,37$	a	$\pm 0,21$	B	
RP	0,934	A	3,470	A	2,041	A	1,575	A	2,083	A	2,616	AB	2,071	A	
	$\pm 0,14$	b	$\pm 0,37$	a	$\pm 0,42$	ab	$\pm 0,15$	b	$\pm 0,22$	ab	$\pm 0,16$	a	$\pm 0,23$	A	

Tabela 8. Medianas de massa seca de raiz e caule em plantas jovens de *T. pulchra* expostas por 12 semanas em áreas no entorno da Refinaria Presidente Bernardes na cidade de Cubatão, SP. Letras diferentes representam diferenças significativas ($p < 0,05$). Letras maiúsculas comparam áreas de estudo em uma mesma exposição. Letras minúsculas comparam todas as exposições deste experimento ($n = 12$). Exposição 2 (jul.-out./2009); exposição 3 (nov./2009-fev./2010); exposição 4 (fev.-mai./2010); exposição 5 (mai.-jul./2010); exposição 6 (jul.-out./2010); exposição 7 (out./2010-jan./2011) e exposição 8 (jan.-abr./2011).

Massa seca		Exposições													
		2		3		4		5		6		7		8	
Caule	CM 1	Nd		1,960	A	1,418	AB	0,905	A	0,601	B	1,738	AB	1,472	A
				$\pm 0,13$	a	$\pm 0,12$	ab	$\pm 0,10$	bc	$\pm 0,10$	c	$\pm 0,08$	a	$\pm 0,15$	Ab
	CM 5	0,577	AB	1,690	A	0,963	B	0,762	A	0,549	B	1,607	B	0,854	A
		$\pm 0,07$	b	$\pm 0,28$	ab	$\pm 0,16$	ab	$\pm 0,12$	a	$\pm 0,06$	b	$\pm 0,09$	a	$\pm 0,19$	Ab
	CEPEMA	0,927	A	2,710	A	1,999	A	1,174	A	nd		2,623	AB		Nd
	$\pm 0,11$	b	$\pm 0,23$	a	$\pm 0,11$	ab	$\pm 0,15$	ab			$\pm 0,51$	a			
	Centro	0,463	B	1,930	A	1,186	B	1,103	A	1,090	AB	2,788	A	1,574	A
		$\pm 0,04$	c	$\pm 0,23$	ab	$\pm 0,12$	b	$\pm 0,13$	b	$\pm 0,15$	b	$\pm 0,28$	a	$\pm 0,19$	Ab
	RP	0,618	AB	2,468	A	1,456	AB	1,053	A	1,468	A	2,469	A	1,690	A
		$\pm 0,05$	c	$\pm 0,31$	a	$\pm 0,26$	abc	$\pm 0,11$	b	$\pm 0,10$	abc	$\pm 0,15$	a	$\pm 0,24$	Ab
Raiz	CM 1	Nd		2,350	A	1,192	AB	0,630	A	1,050	AB	1,091	B	1,315	AB
				$\pm 0,35$	a	$\pm 0,15$	bc	$\pm 0,08$	c	$\pm 0,13$	bc	$\pm 0,05$	bc	$\pm 0,05$	Ab
	CM 5	0,985	A	2,251	A	0,844	B	0,624	A	0,722	B	1,145	B	0,661	B
		$\pm 0,16$	ab	$\pm 0,36$	a	$\pm 0,10$	ab	$\pm 0,11$	b	$\pm 0,06$	b	$\pm 0,06$	ab	$\pm 0,13$	B
	CEPEMA	0,991	A	3,571	A	2,514	A	0,822	A	nd		1,971	AB		Nd
	$\pm 0,20$	b	$\pm 0,42$	a	$\pm 0,27$	ab	$\pm 0,04$	c			$\pm 0,33$	abc			
	Centro	1,037	A	2,580	A	1,146	B	0,816	A	1,246	A	1,419	AB	1,751	A
		$\pm 0,10$	b	\pm	a	$\pm 0,10$	b	$\pm 0,14$	b	$\pm 0,12$	b	$\pm 0,14$	ab	$\pm 0,24$	Ab
					A		AB		A		AB		A		A
	RP	1,188	A	2,799	a	1,426	abc	0,851	c	1,212	b	1,734	ab	1,773	Ab
		$\pm 0,13$	b	$\pm 0,46$		$\pm 0,29$		$\pm 0,09$		$\pm 0,19$		$\pm 0,17$		$\pm 0,28$	c

Taxas de crescimento relativo (TCR)

Com exceção da quarta exposição, plantas mantidas no CM5 apresentaram a menor TCR em diâmetro, enquanto plantas do CEPEMA apresentaram as maiores taxas, corroborando os valores absolutos. Ao longo do estudo, as plantas no RP, CEPEMA e CM5 mantiveram seu padrão de crescimento em diâmetro, enquanto plantas do Centro apresentaram aumento da TCR nas duas últimas exposições, 7 e 8 (etapa C da UTE) (figura 28).

No tocante à altura, plantas mantidas no CM5 apresentaram menor TCR em altura do que as expostas nos demais locais. Plantas expostas no CM1 também apresentaram baixa TCR em altura nas exposições 3 e 7 (figura 28).

Em relação às TCR de número de folhas, mesmo não havendo comprovação estatística, plantas mantidas no CEPEMA e no Centro apresentaram tendência de TCR mais elevada nesse parâmetro. Quando houve comprovação estatística, as TCR mais baixas foram encontradas no RP (exposição 3 e 7), CM5 (exposições 5 e 7) e CM1 (exposição 7). Plantas mantidas no Caminho do Mar apresentaram maiores TCR na última exposição (etapa C da UTE) e menores na 2ª exposição, quando ainda funcionavam as 4 caldeiras movidas à óleo (figura 28).

As TCR em número de ramos foram maiores nas plantas do CEPEMA (exposições de 3 a 5). Os menores valores foram encontrados nas plantas mantidas no CM5 (exposições 3 e 8), Centro (exposição 4) e RP (exposição 5). Em todos os pontos amostrais, os maiores valores de TCR de ramos foram observados na exposição 6 (início da etapa C). De maneira geral, os menores valores para este parâmetro foram observados na exposição 7, com exceção das plantas no CM5, cujo menor valor foi obtido na exposição 8 (figura 28).

No tocante à TCR de massa seca total, os menores valores foram calculados para as plantas do CM5 (exposições 3, 4, 6 e 7), CM1 (exposições 4 e 7) e Centro (exposição 4), ao passo que os maiores valores foram frequentemente obtidos pelas plantas do CEPEMA, Centro e RP. Os maiores valores foram registrados na exposição 3 (etapa A da UTE) enquanto que os menores valores foram registrados na exposição 7 (etapa C da UTE) (figura 29).

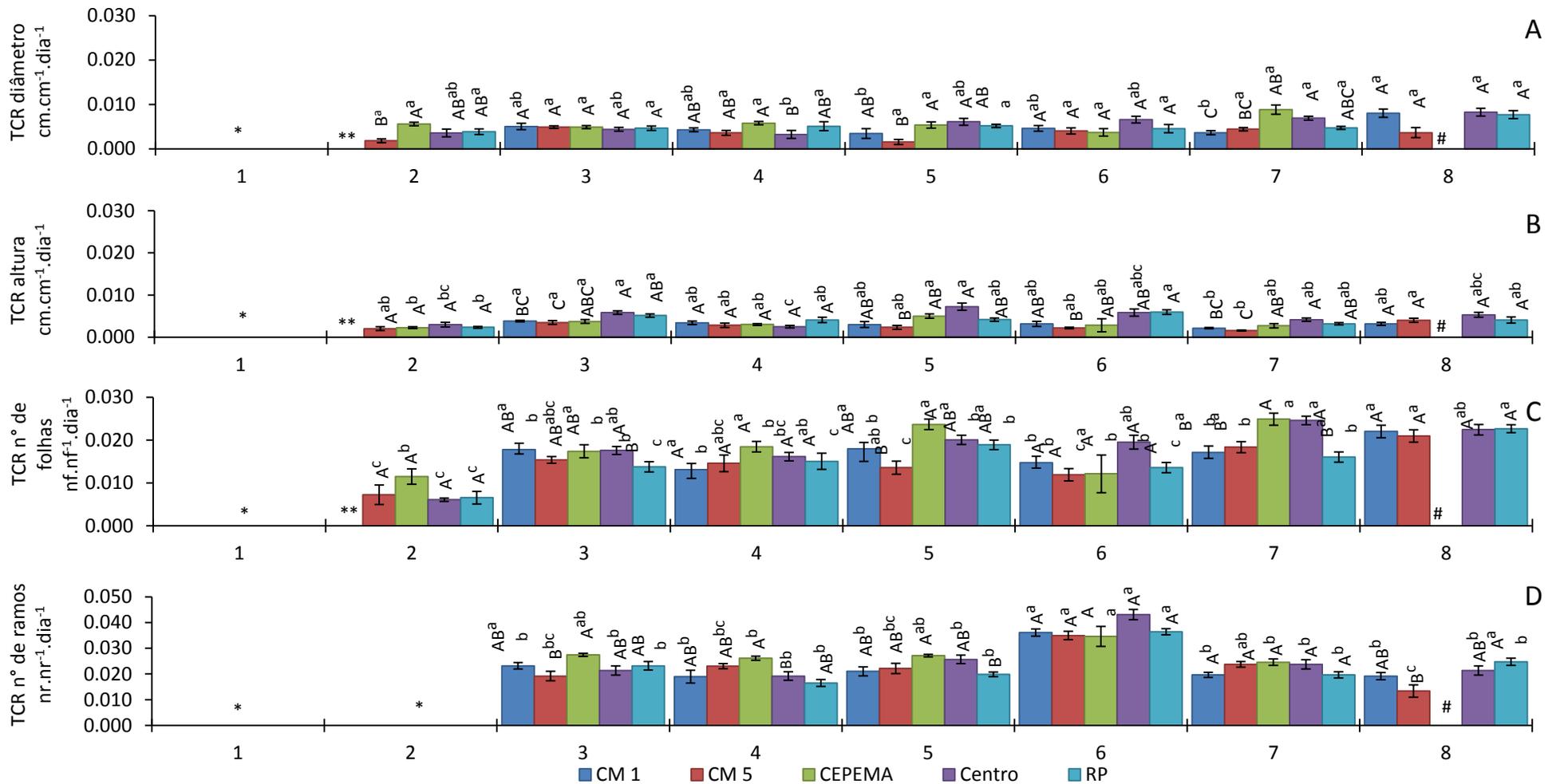


Figura 28. Taxa de crescimento relativo (TCR) em diâmetro (A), altura (B), número de folhas (C) e número de ramos (D) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas por 12 semanas em áreas no entorno da Refinaria Presidente Bernardes, em Cubatão, SP. Letras maiúsculas comparam áreas de estudo em uma mesma exposição. Letras minúsculas comparam todas as exposições deste experimento (n= 12). Exposição 2 (jul.-out./2009); exposição 3 (nov./2009-fev./2010); exposição 4 (fev.-mai./2010); exposição 5 (mai./jul./2010); exposição 6 (jul.-out./2010); exposição 7 (out./2010-jan./2011) e exposição 8 (jan.-abr./2011) *não determinado **ponto amostral incluído posteriormente #perda de plantas por herbivoria.

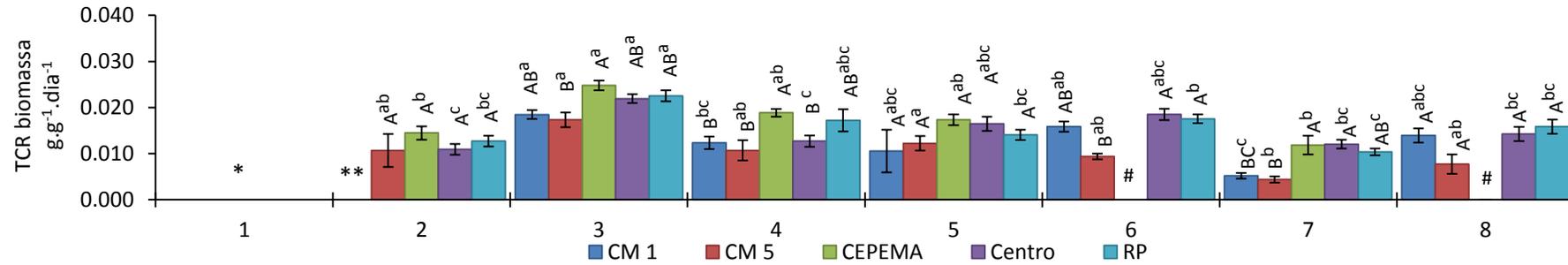


Figura 29. Taxa de crescimento relativo (TCR) em massa seca total em plantas jovens de *T. pulchra* expostas por 12 semanas em áreas no entorno da RPBC. Letras maiúsculas comparam áreas de estudo em uma mesma exposição. Letras minúsculas comparam a todas as exposições deste experimento (n= 12). Exposição 2 (jul.-out./2009); exposição 3 (nov./2009-fev./2010); exposição 4 (fev.-mai./2010); exposição 5 (mai./jul./2010); exposição 6 (jul.-out./2010); exposição 7 (out./2010-jan./2011) e exposição 8 (jan-abr/2011). * ponto amostral incluído posteriormente **não determinado #perda de plantas por herbivoria.

4.1.4. Análise dos componentes principais (ACP)

A análise sintetizou 75,3 % da variabilidade total dos dados em seus dois primeiros eixos de ordenação (figura 30 e tabela 9).

Com o eixo 1, as variáveis que apresentaram maior correlação foram EUiA, altura e número de folhas ($r=0,961$, $0,879$ e $0,786$, respectivamente). Observa-se à direita neste eixo, nítida polarização dos valores referentes à etapa C da UTE, e estes estiveram, principalmente, associados aos valores de EUiA, altura e número de folhas.

As principais variáveis relacionadas ao eixo 2 foram Asat, Diâmetro, Massa e razão raiz/parte aérea R/PA ($r= 0,779$, $-0,804$, $-0,800$, $-0,803$, respectivamente). Este eixo separou de maneira clara as etapas A e B. Ordenou em seu lado positivo os valores referentes à etapa B, que esteve principalmente associado a Asat, e no lado negativo a etapa A, cujo valores estiveram associados à taxa de crescimento relativo e razão raiz/parte aérea.

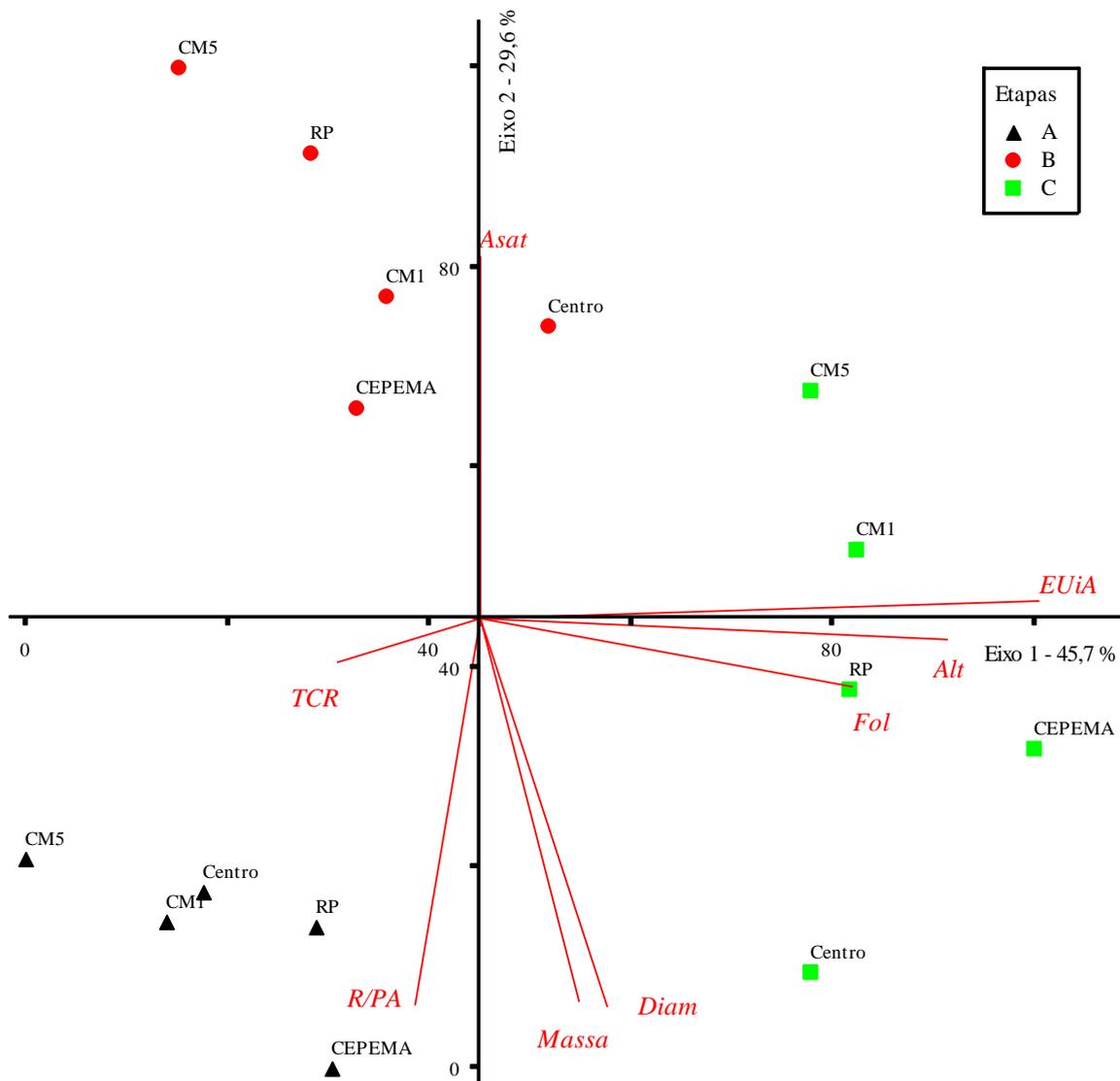


Figura 30. Ordenação das unidades amostrais pelo método de Análise de Componentes Principais. Abreviaturas das variáveis: Asat: assimilação líquida de CO₂ sob radiação fotossinteticamente ativa saturante; EUIA: eficiência intrínseca do uso da água; Alt: altura; Fol: número de folhas; Diam: diâmetro; Massa: biomassa seca total; R/PA: raiz/parte aérea e TCR: taxa de crescimento relativo. Etapas: **A:** UTE desligada + 4 caldeiras ligadas; **B:** UTE + 3 caldeiras ligadas e **C:** UTE + 2 caldeiras ligadas.

Tabela 9. Correlação (Pearson) das variáveis referentes às plantas expostas no campo durante todo o período de exposição julho de 2009 a abril de 2011.

Variáveis	Abreviatura	Componentes Principais	
		1	2
Assimilação de CO ₂	Asat	- 0,032	0,779
Eficiência intrínseca do uso da água	EUIA	0,961	0,174
Altura	Alt	0,879	- 0,182
Diâmetro	Diam	0,456	- 0,804
Número total de folhas	Fol	0,786	- 0,341
Biomassa seca total	Massa	0,403	- 0,800
Taxa de crescimento relativo	TCR	- 0,489	- 0,270
Razão raiz/parte aérea	R/PA	- 0,329	- 0,803

4.2. EXPERIMENTO DE EXPOSIÇÃO SOB CONDIÇÕES SEMI-CONTROLADAS

4.2.1. Condições meteorológicas e qualidade do ar

As médias de temperatura e umidade relativa do ar (UR, %) e total acumulado de precipitação apresentados aqui, referem-se à região central da cidade de Cubatão, pois não foi possível a realização de medidas contínuas dessas variáveis no interior das câmaras de topo aberto (CTA, tabela 10 e figura 31). O local de coleta dos mesmos (estação de monitoramento da CETESB Cubatão-Centro) é bastante próximo ao CEPEMA (cerca de 2 km). Entretanto, através de medidas descontínuas de temperatura, verificou-se que o ar no interior das CTA foi de 2 a 4 °C mais quente que o ar ambiente.

O estudo nas câmaras de topo aberta (CTA) compreendeu todas as estações do ano, contudo, cada exposição compreendeu 2 estações, da seguinte forma: primavera/verão (exposição 1); verão/outono (exposição 2); outono/inverno (exposição 3) e inverno/primavera (exposição 4). Assim, as condições climáticas não foram homogêneas, porém podem ser definidos dois períodos distintos: um quente e chuvoso (exposições 1 e 2) e outro seco e de temperaturas mais amenas (exposições 3 e 4).

Durante o período de exposição nas CTA, as médias de temperatura e umidade relativa do ar para a cidade de Cubatão foram 22,4 °C e 87,8 %, respectivamente, e o maior volume de chuva, 1155 mm, aconteceu na segunda exposição (fevereiro a abril de 2011).

Embora Cubatão apresente alta umidade relativa do ar, houve períodos de UR muito baixa (18 e 11 %) nas exposições 3 e 4. Além disso, neste período foram registrados os menores valores de temperatura (10,7 e 10,9 °C) e precipitação (294 e 632 mm).

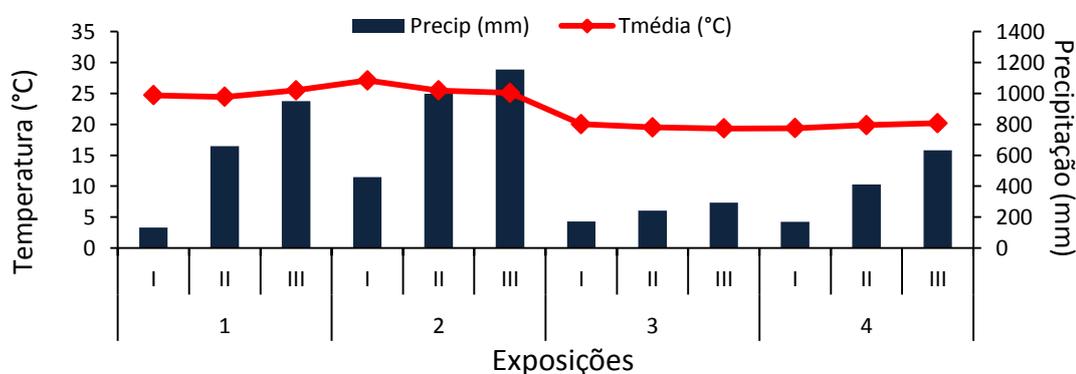


Figura 31. Temperatura média mensal (T, graus Celsius) e precipitação mensal (Precipitação, milímetros) verificados na cidade de Cubatão ao longo do período de estudo em câmaras de topo aberto. I, II, III: períodos de coleta de dados bióticos. Exposição 1: nov./2010-jan./2011; exposição 2 jan.-abr./2011; exposição 3 mai.-ago./2011; exposição 4 (ago.-nov./2010).

As concentrações de poluentes no interior das câmaras foram monitoradas durante todo o período de estudo, no entanto houve muitos dias em que as mesmas não foram registradas, tornando a análise dos dados incompleta. Desse modo, as concentrações medidas, apresentadas na tabela 10, não puderam ser validadas. O monitoramento das concentrações de poluentes no interior das câmaras ocorreu somente para o O₃ e os principais poluentes envolvidos em sua dinâmica de formação e consumo, NO e NO₂.

De acordo com o apresentado na tabela 10, as exposições que apresentaram as menores concentrações de O₃ foram as exposições 2 e 3. Exposições 1 e 4 apresentaram as maiores concentrações, sendo que a única ultrapassagem do padrão da qualidade do ar ocorreu na exposição 1 (correspondente à etapa C). O maior valor máximo de NO₂ foi registrado na etapa D.

A figura 32 mostra a dinâmica de concentração de SO₂, NO₂, NO e O₃ ao longo de todo o estudo, compreendendo tanto o experimento em campo quanto o em câmaras. O aumento das concentrações de NO₂ é bastante evidente a partir da exposição 6 (etapa C), enquanto valores de O₃ apresentaram redução na exposição 2.

Tabela 10: Concentração média, máxima e número de ultrapassagens do padrão secundário da qualidade do ar dos poluentes monitorados: óxido de nitrogênio (NO – µg m⁻³), dióxido de nitrogênio (NO₂ - µg m⁻³) e ozônio (O₃ - µg m⁻³) monitoradas em câmaras de ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF), ao longo do período de estudo. Exposição 1: nov./2010 – fev./2011; exposição 2: fev. – abr./2011; exposição 3: mai. – ago./2011; exposição 4 ago. – 29/nov./2011.

		Exposições							
		Etapa C						Etapa D	
		1		2		3		4	
		AF	NF	AF	NF	AF	NF	AF	NF
NO	Média	6	31	8	13	7	10	11	12
	Máxima	19	121	51	96	79	114	45	61
	Ultrapassagens	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	Nd
NO ₂	Média	21	48	12	17	3	5	3	7
	Máxima	79	98	83	113	54	110	37	115
	Ultrapassagens	0	0	0	0	0	0	0	0
O ₃ *	Média	10	23	14	18	12	17	15	23
	Máxima	29	174	67	138	35	80	59	68
	Ultrapassagens	0	1	0	0	0	0	0	0

nd: não determinado, pois não há padrão de qualidade do ar para este poluente

* não deve ser excedido mais que uma vez ao ano

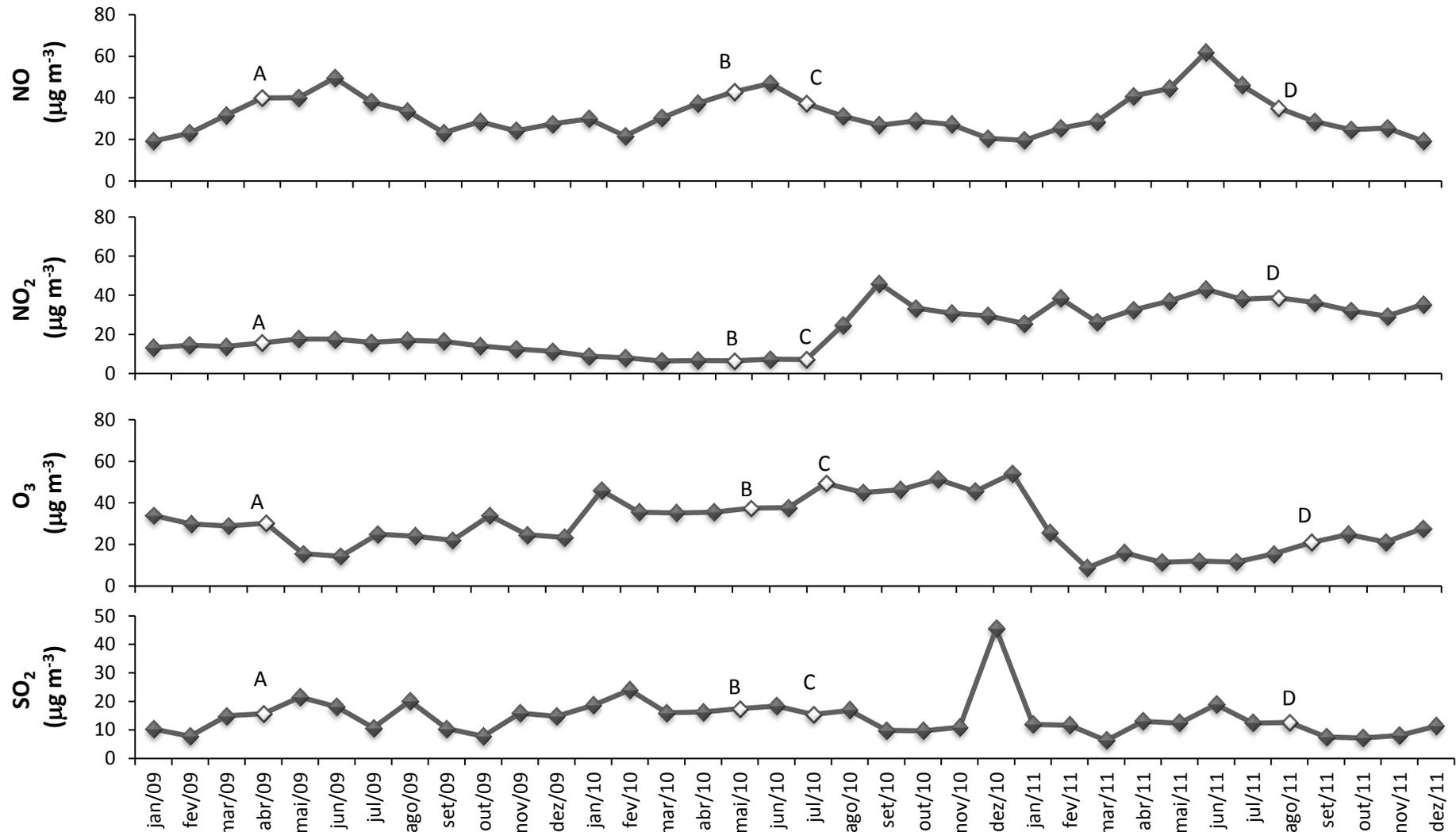


Figura 32: Variação das concentrações médias mensais ($\mu\text{g m}^{-3}$) de monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂), ozônio (O₃) e dióxido de enxofre (SO₂) em Cubatão ao longo de todo período de estudo. De abril de 2009 à novembro de 2011. Letras indicam as etapas da troca do combustível. Etapas da UTE: **A:** UTE desligada + 4 caldeiras à óleo; **B:** UTE + 3 caldeiras; **C:** UTE + 2 caldeiras à óleo

4.2.2. Fotossíntese

Assimilação líquida de Carbono (A_{sat})

A assimilação líquida de carbono variou entre as exposições e entre os tratamentos ao longo do estudo. Os maiores valores de A_{sat} foram obtidos na primeira exposição (novembro de 2010 a fevereiro de 2011), após 4 semanas de exposição. Neste período plantas mantidas em câmaras de ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF), apresentaram, respectivamente, medianas fde A_{sat} de 11,4 e 12,0 $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Todavia, após 12 semanas foram registrados os menores valores de A_{sat} de todo o estudo, com plantas de NF apresentando mediana de 5,9 $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (figura 33).

Em geral, assim como observado no experimento sob condições ambientais, os menores valores de A_{sat} foram observadas após 12 semanas, com uma única exceção na exposição 2 (fevereiro a abril/2011) (figura 33).

Embora no início da exposição 4 as plantas das câmaras NF tenham significativamente assimilado mais CO_2 , a A_{sat} dessas plantas foi reduzida ao longo da exposição e no AF houve aumento significativo a 8 e 12 semanas de exposição, etapa D da UTE (UTE + 1 caldeira alta pressão) (figura 33).

Ao longo das onze medidas realizadas, plantas mantidas nas câmaras NF apresentaram maiores valores de A_{sat} apenas 3 vezes (final do experimento 3 e início do experimento 4) (figura 33).

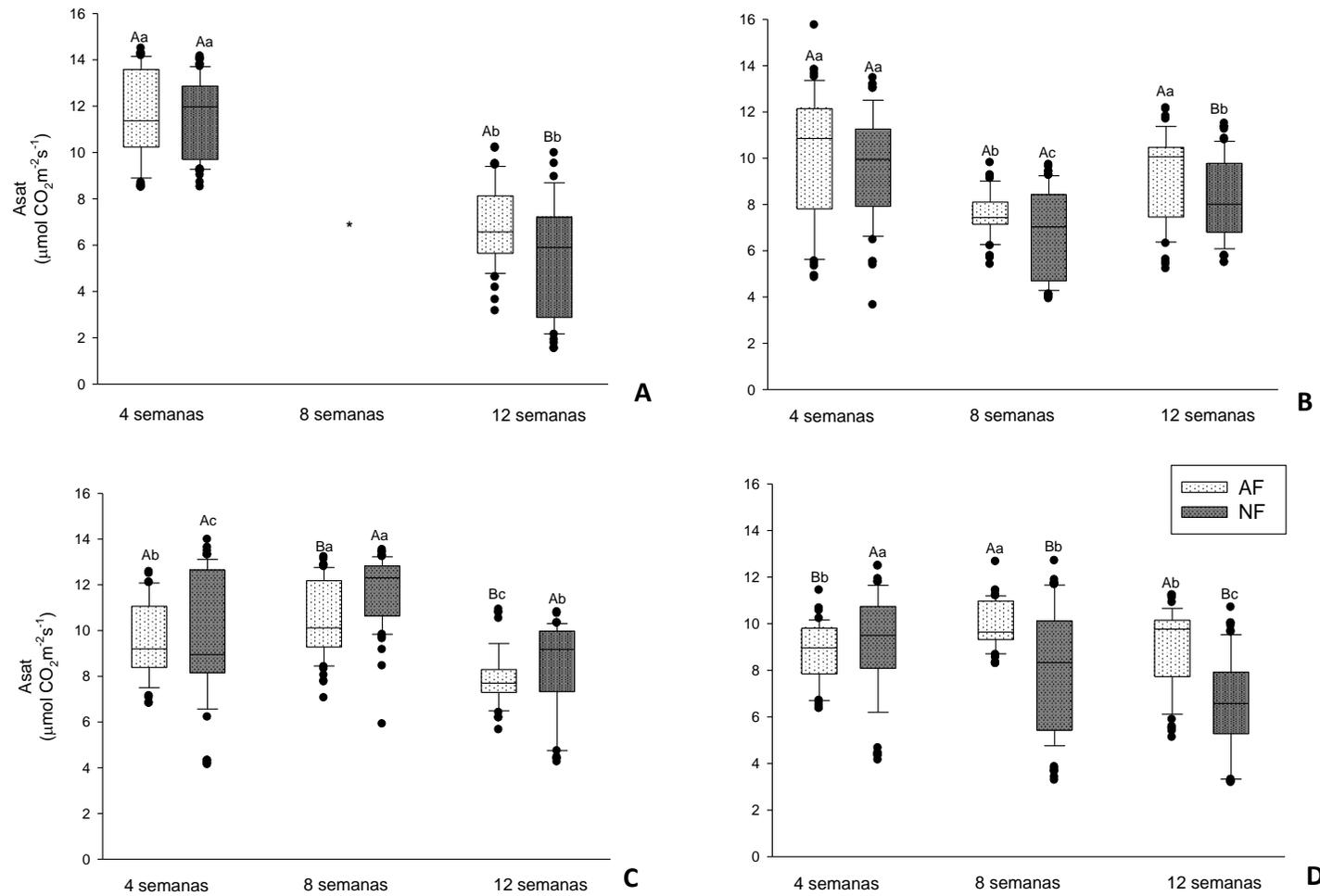


Figura 33. Assimilação líquida de carbono a radiação fotossinteticamente ativa saturante (Asat - $\mu\text{mol CO}_2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). Letras diferentes representam diferenças significativas ($P < 0,05$). Letras maiúsculas comparam tratamentos. Letras minúsculas comparam as medidas dentro de uma exposição ($n = 12$). **A:** exposição 1 (nov./2010 – fev./2011); **B:** exposição 2 (fev. – abr/2011); **C:** exposição 3 (mai. – ago/2011); **D:** exposição 4 (ago. – nov./2011). * não determinado

Asat não diferiu nas plantas das câmaras AF em todo experimento. O inverso aconteceu com as plantas mantidas no NF, que apresentaram variação significativa entre as períodos, pois plantas expostas no período de maio/agosto/2011 (exposição 3) apresentaram os maiores valores de Asat. Quando comparadas as etapas, houve redução significativa na Asat de plantas mantidas no NF durante a etapa D da UTE (figura 34).

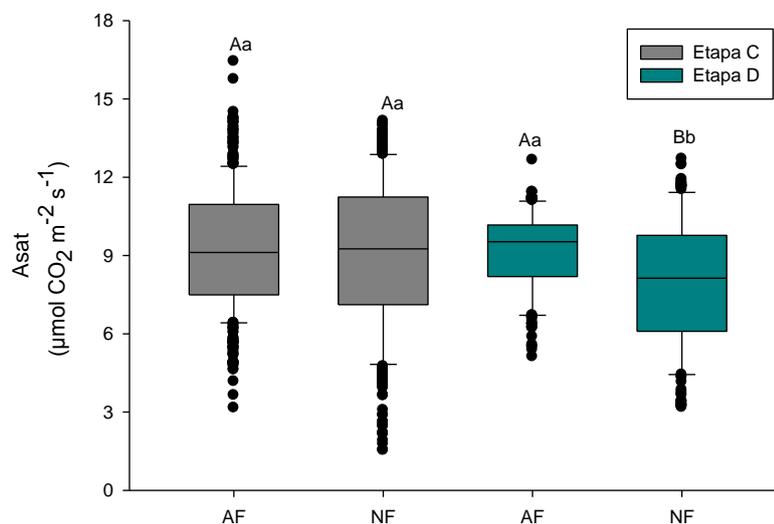


Figura 34. Assimilação líquida de carbono a radiação fotossinteticamente ativa saturante (Asat - $\mu\text{mol CO}_2\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). Letras diferentes representam diferenças significativas ($P < 0,05$). Letras maiúsculas comparam tratamentos de uma mesma etapa. Letras minúsculas comparam as etapas. **Etapa C:** exposições de 1 a 3; **Etapa D:** exposição 4.

Condutância estomática (gs)

Assim como os valores de Asat, os valores de gs variaram entre as exposições e tratamentos ao longo do presente estudo e tiveram algumas respostas semelhantes (figura 35), mas sem apresentar tendências.

Nas exposições 1 e 2, quando houve diferenças significativas, plantas mantidas no NF apresentaram menor gs. Em contrapartida, na exposição seguinte (exposição 3) e início da última exposição (exposição 4), plantas mantidas no NF apresentaram valores de gs significativamente maiores que as plantas do AF, porém, nas últimas medidas da exposição 4, os maiores valores de gs tornaram a ser observados em plantas mantidas no AF (figura 35).

Na quarta exposição, agosto a novembro/2011 - etapa D, ao longo das medidas, plantas mantidas nos dois tratamentos apresentaram o mesmo padrão de resposta, tanto para Asat quanto para gs (figuras 34D e 35 D).

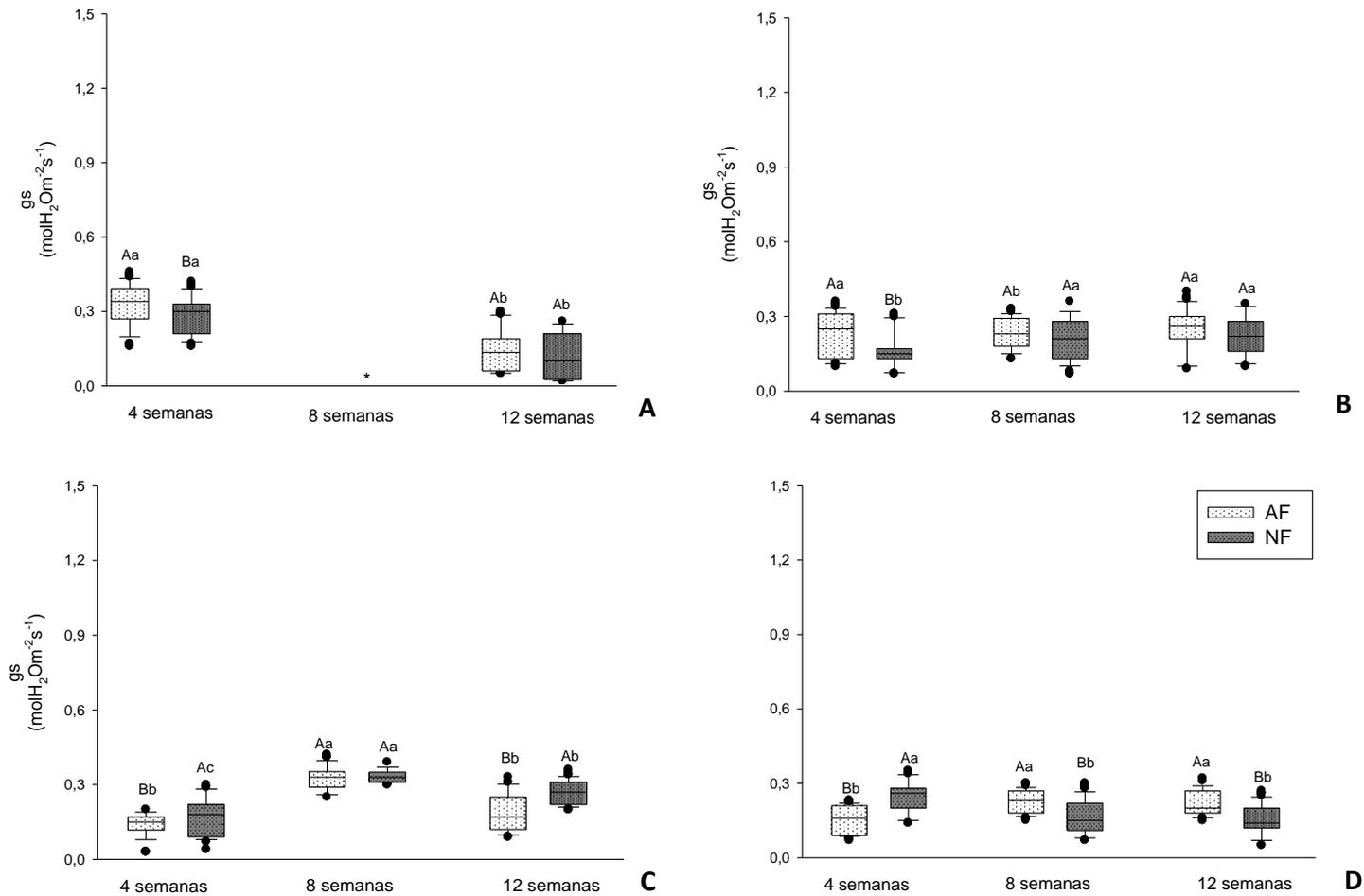


Figura 35. Condutância estomática ($g_s - \text{molH}_2\text{O m}^{-2} \text{s}^{-1}$) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). Letras diferentes representam diferenças significativas ($P < 0,05$). Letras maiúsculas comparam tratamentos. Letras minúsculas comparam as medidas dentro de uma exposição ($n = 12$). **A:** exposição 1 (nov./2010 – fev./2011); **B:** exposição 2 (fev. – abr/2011); **C:** exposição 3 (mai. – ago/2011); **D:** exposição 4 (ago. – nov./2011). * não determinado

Quando comparados os valores referentes às duas etapas da UTE (etapas C e D), o padrão de resposta de g_s foi semelhante ao obtido nos valores de A_{sat} . Plantas mantidas no NF na etapa D foram menores do que as plantas mantidas no AF (figura 36).

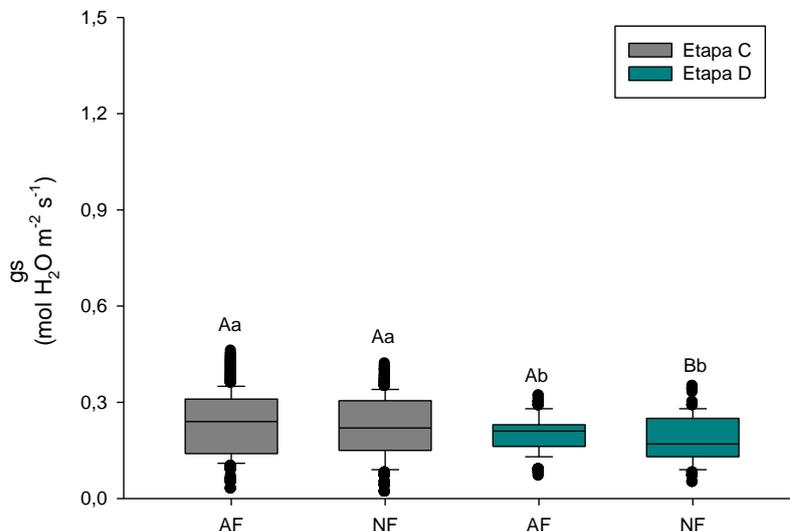


Figura 36. Condutância estomática (g_s - $\text{molH}_2\text{O m}^{-2}\text{s}^{-1}$) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). Letras diferentes representam diferenças significativas ($P < 0,05$). Letras maiúsculas comparam tratamentos de uma mesma etapa. Letras minúsculas comparam as etapas.

Etapa C: exposições de 1 a 3; **Etapa D:** exposição 4.

Transpiração (E)

As taxas de transpiração (E) não apresentaram nenhum padrão de resposta, porém, quando apresentaram diferenças significativas entre os tratamentos, na última medida da terceira exposição e nas três medidas da exposição 4, apresentaram valores que seguiram o padrão de A_{sat} e g_s (figura 37).

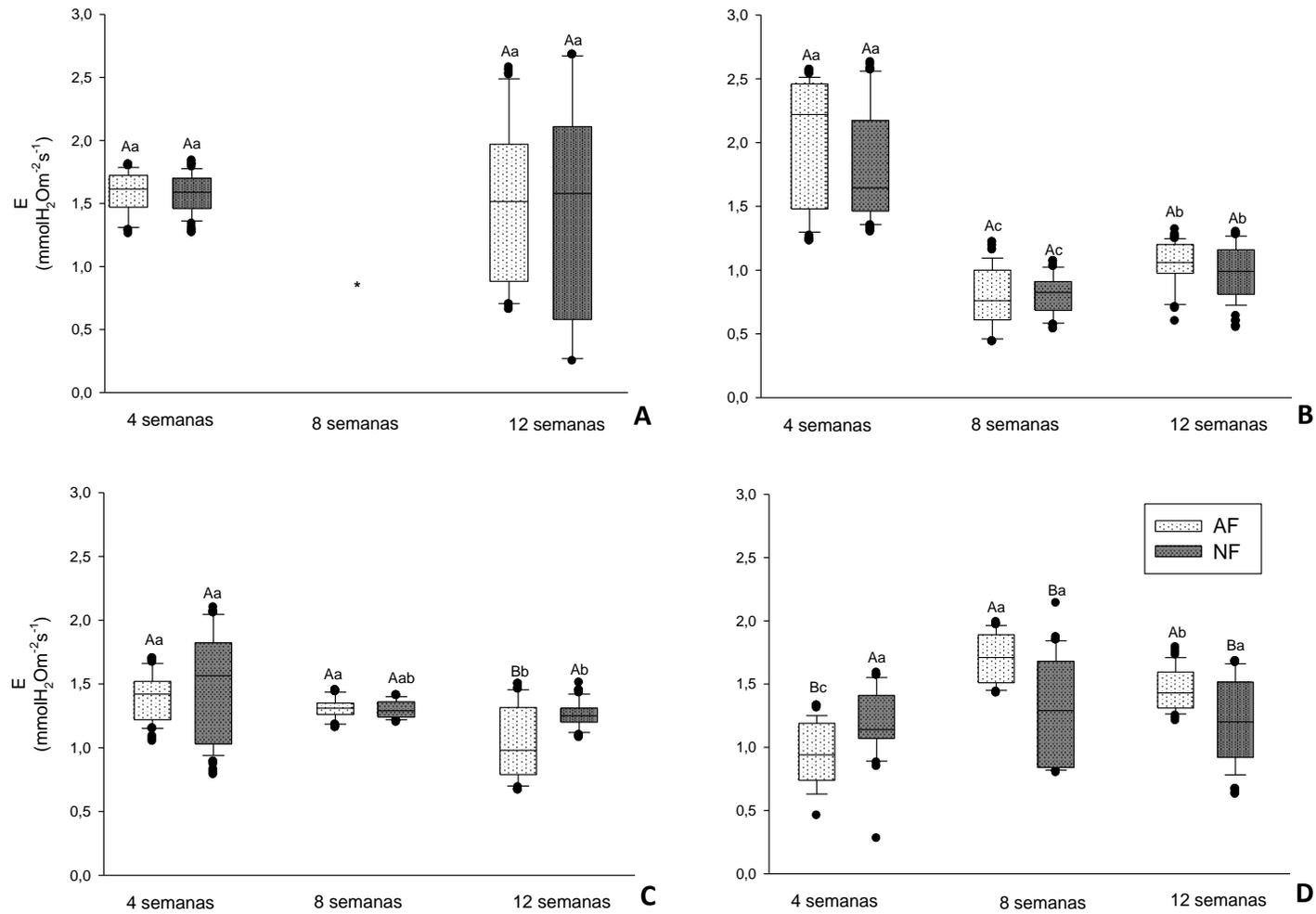


Figura 37. Transpiração ($E - \text{mmolH}_2\text{O m}^{-2} \text{s}^{-1}$) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). Letras diferentes representam diferenças significativas ($P < 0,05$). Letras maiúsculas comparam tratamentos. Letras minúsculas comparam as medidas dentro de uma exposição ($n = 12$). **A:** exposição 1 (nov./2010 – fev./2011); **B:** exposição 2 (fev. – abr/2011); **C:** exposição 3 (mai. – ago/2011); **D:** exposição 4 (ago. – nov./2011). * não determinado

Eficiência quântica potencial do fotossistema II (Fv/Fm)

Não foi observado nenhum padrão de resposta da eficiência quântica potencial (Fv/Fm) que se repetisse em todas as exposições. Ao longo do estudo plantas mantidas no ar filtrado (AF) apresentaram razões Fv/Fm significativamente maiores que plantas do NF por apenas 6 vezes. Destas, 3 ocorreram na exposição 2, após 12 semanas de exposição; 2 ocorreram após 4 semanas no experimento 3 e 1 ocorreu no experimento 4 após 8 semanas de exposição.

Os maiores valores (valor referência: 0,820) de Fv/Fm foram observados no início do dia (9:30 às 11:30h) após quatro semanas de exposição no experimento 2 (figura 38-A); ao longo da tarde (13:30 às 18:30h) após oito semanas de exposição e na primeira medida do dia (5:30h) da última medida no experimento 3 (figura 38-B). Maiores valores também foram observados ao longo do dia, partir da segunda medida (9:30h) após 4 semanas de exposição primeira medida do experimento 4 (figura 38-C).

Ainda que na primeira medida (4 semanas de exposição) da exposição 4, referente à etapa D da UTE, os valores tenham sido altos (acima de 0,8), nas medidas seguintes (após 8 e 12 semanas) as plantas de ambas câmaras (AF e NF) apresentaram redução da razão Fv/Fm no período entre 9:30 a 13:30h (entre 0,741 e 0,791). No mesmo experimento, embora não tenham sido discriminadas diferenças entre os tratamentos, plantas mantidas no NF apresentaram maiores razões após 4 semanas de exposição, o mesmo foi observado em Asat, quando plantas do NF apresentaram maior taxa de assimilação do que as mantidas nas câmaras AF.

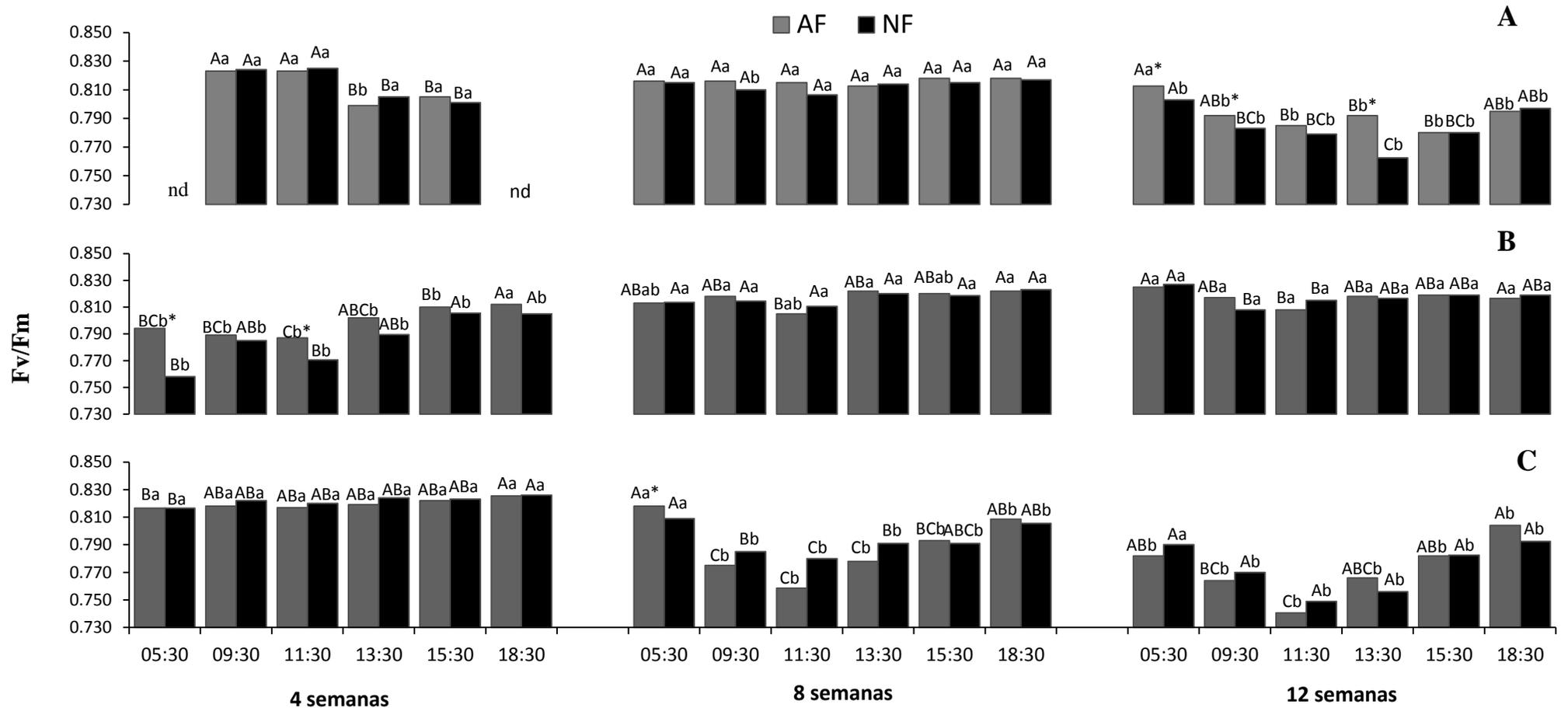


Figura 38. Curso diário da razão Fv/Fm em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). Letras diferentes representam diferenças significativas (P<0,05). Letras maiúsculas comparam horários em uma mesma medida. Letras minúsculas comparam as medidas da mesma exposição. Asteriscos (*) indicam diferenças entre os tratamentos (n= 24). **A:** exposição 2 (fev. – abr/2011); **B:** exposição 3 (mai. – ago/2011); **C:** exposição 4 (ago. – nov./2011-horário de verão). nd: não determinada.

Curvas de resposta à luz

Amax foi similar nos dois tratamentos na primeira medida das exposições 2 e 3. Na segunda medida da exposição 3 também foi observada semelhança entre os resultados. Após 8 semanas de exposição, plantas do NF apresentaram maior Amax do que as plantas do AF nas exposições 2 e 3. Na exposição 4, maiores valores de Amax foram observados nas plantas do NF após 4 e 8 semanas de exposição e a após 12 semanas, plantas do AF apresentaram aumento na Amax (tabela 11).

Os demais parâmetros analisados variaram entre tratamentos e exposições sem apresentar alguma tendência mais evidente.

Tabela 11. Assimilação máxima de carbono (Amax, $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), irradiância de compensação (Ic, $\mu\text{mol fótons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), irradiância de saturação (Is, $\mu\text{mol fótons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) e rendimento quântico aparente (RQA, $\mu\text{mol CO}_2 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} / \mu\text{mol fótons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) em plantas jovens de *Tibouchina pulchra*, expostas ao ar ambiente (AA) e ar filtrado (AF) em câmaras de topo aberto (n = 12), em Cubatão, SP. T I: 4 semanas de exposição; T II: 8 semanas de exposição e T III: 12 semanas de exposição.

Exposição	Amax		Ic		Is		RQA		
	AF	NF	AF	NF	AF	NF	AF	NF	
1					nd				
2	T I	8,7	9,4	14,5	9,8	382	451	0,0549	0,0494
	T II	12,9	15,2	6,8	3,7	529	587	0,0571	0,0601
	T III	13,2	12,1	17,1	17,0	484	473	0,0657	0,0634
3	T I	15,8	15,4	10,5	8,0	551	527	0,0677	0,0685
	T II	13,4	15,1	0,2	3,1	575	587	0,0536	0,0596
	T III	9,3	8,6	2,3	12,6	620	837	0,0347	0,0432
4	T I	10,3	16,0	1,2	16,0	1110	837	0,0196	0,0451
	T II	9,2	12,6	21,2	15,5	677	682	0,0326	0,0438
	T III	9,1	5,1	15,8	25,4	704	435	0,0306	0,0290

nd=não determinado

4.2.3. Crescimento

Diâmetro, altura, número de folhas e ramos

Apenas na última exposição (exposição 4, etapa D da UTE) foram discriminadas diferenças entre os tratamentos, contudo, somente nos valores de altura e diâmetro do caule (figuras 39 a 42 e tabela 12). As demais variáveis analisadas não diferiram entre os dois tratamentos (tabela 12).

Quando comparadas as exposições, os menores valores de todos os parâmetros foram obtidos na exposição 2 e os maiores valores na exposição seguinte, exposição 3. A única variável que não apresentou diferença estatística entre as exposições foi o número de ramos (tabela 12).

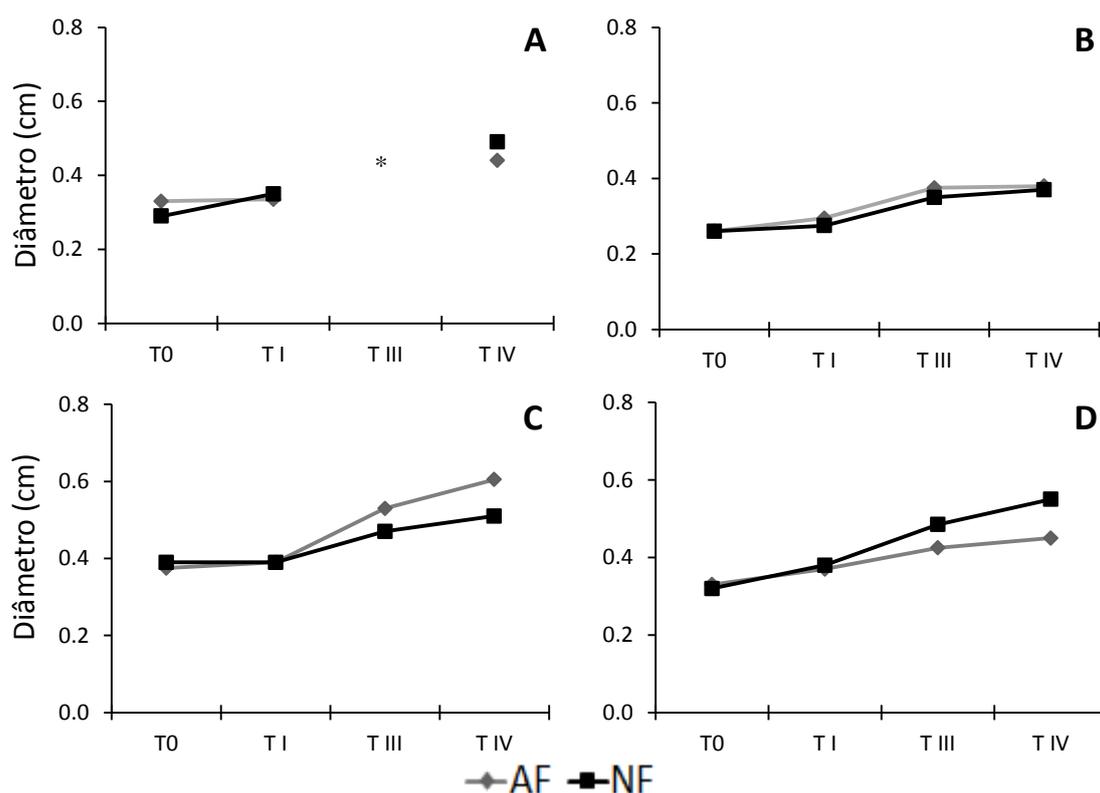


Figura 39. Valores medianos mensais de diâmetro em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). A: exposição 1 (nov./2010 – fev./2011); B: exposição 2 (fev. – abr/2011); C: exposição 3 (mai. – ago/2011); D: exposição 4 (ago. – nov./2011). T0, T1, TIII e TIV: representam as medidas mensais de acompanhamento do desenvolvimento dos indivíduos expostos. * não determinado. Análise estatística apresentada na tabela 12.

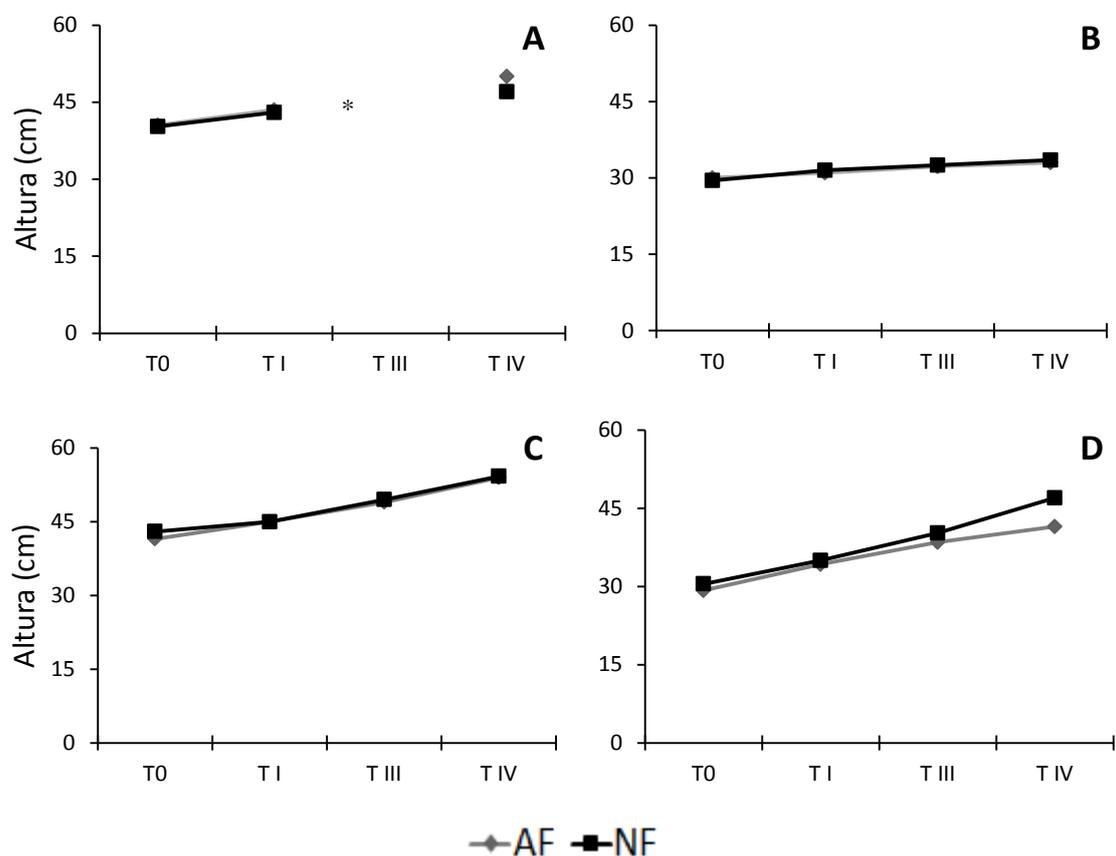


Figura 40. Valores medianos mensais de altura em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). **A:** exposição 1 (nov./2010 – fev./2011); **B:** exposição 2 (fev. – abr/2011); **C:** exposição 3 (mai. – ago/2011); **D:** exposição 4 (ago. – nov./2011). T0, T1, TII, TIII e TIV: representam as medidas mensais de acompanhamento do desenvolvimento dos indivíduos expostos. * não determinado. Análise estatística apresentada na tabela 12.

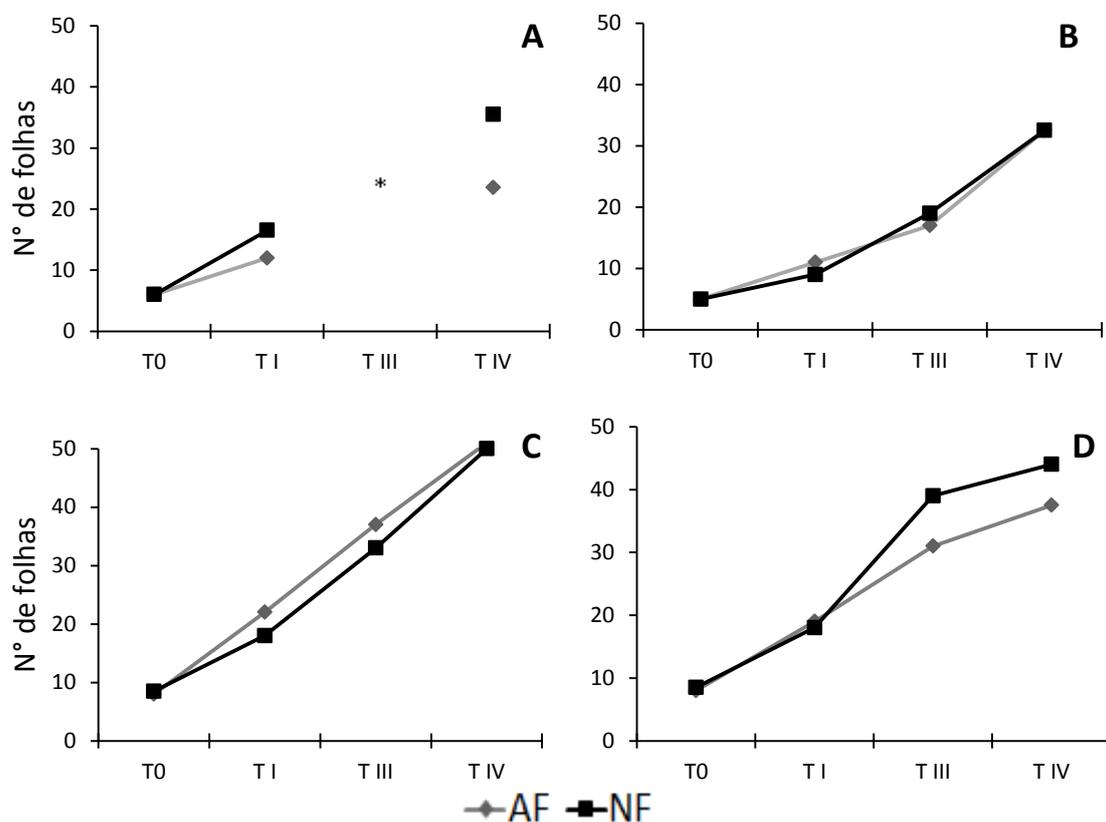


Figura 41. Valores medianos mensais de número de folhas em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). A: exposição 1 (nov./2010 – fev./2011); B: exposição 2 (fev. – abr/2011); C: exposição 3 (mai. – ago/2011); D: exposição 4 (ago. – nov./2011). T0, T1, TII, TIII e TIV: representam as medidas mensais de acompanhamento do desenvolvimento dos indivíduos expostos. * não determinado. Análise estatística apresentada na tabela 12.

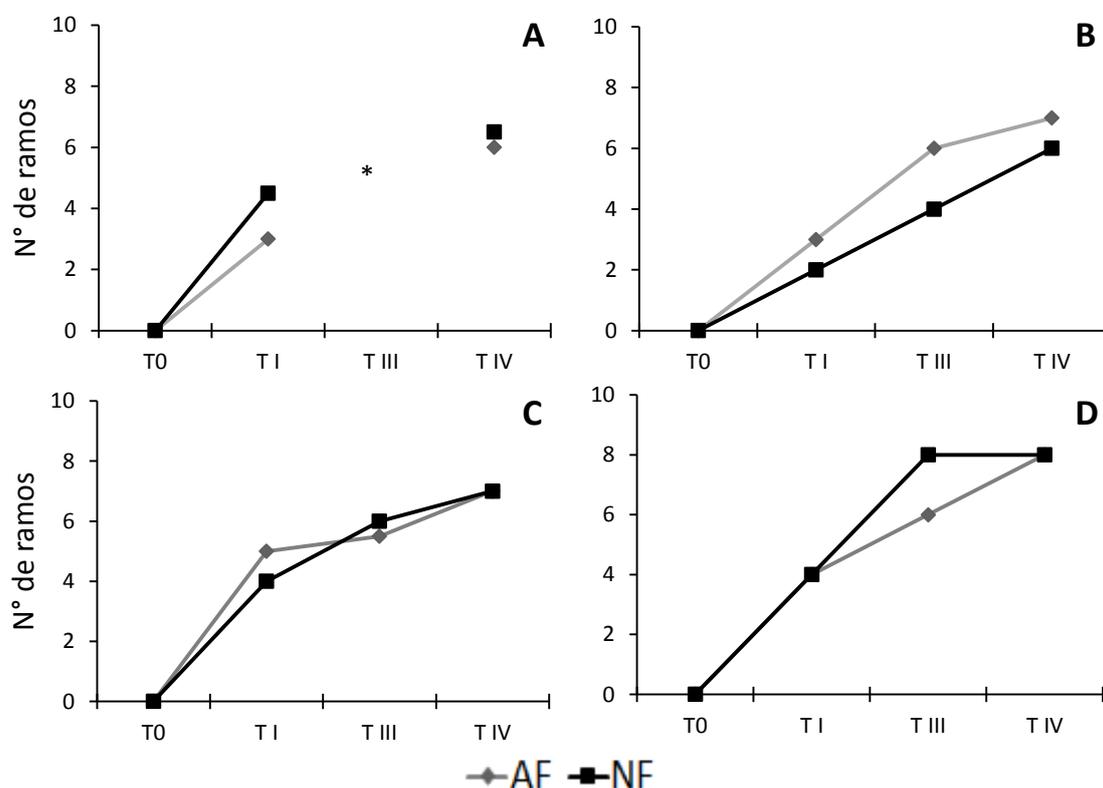


Figura 42. Valores medianos mensais de folhas em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). **A:** exposição 1 (nov./2010 – fev./2011); **B:** exposição 2 (fev. – abr/2011); **C:** exposição 3 (mai. – ago/2011); **D:** exposição 4 (ago. – nov./2011). T0, T I, T II, T III e T IV: representam as medidas mensais de acompanhamento do desenvolvimento dos indivíduos expostos. * não determinado. Análise estatística apresentada na tabela 12.

Tabela 12. Medianas e valores mínimos e máximos (entre parênteses) de diâmetro, altura, número de folhas e número de ramos obtidos em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto, com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF) em área próxima a RPBC por 12 semanas (n= 24). Letras diferentes representam diferenças significativas (P<0,05). Letras maiúsculas comparam tratamentos. Letras minúsculas comparam todas as exposições dentro de um tratamento. Exposição 1 (nov./2010.-jan./2011); exposição 2 (jan.-abr./2011); exposição 3 (mai.-ago./2011); exposição 4 (ago.-nov./2011)

Parâmetro	Tratamento	Exposições							
		1		2		3		4	
Diâmetro	AF	0,44 (0,27 - 0,57)	Ab	0,38 (0,25 - 0,50)	Ab	0,61 (0,31 - 0,73)	Aa	0,45 (0,34 - 0,70)	Bb
	NF	0,49 (0,37 - 0,56)	Aa	0,37 (0,29 - 0,49)	Ab	0,51 (0,42 - 0,72)	Aa	0,55 (0,41 - 0,75)	Aa
Altura	AF	50,0 (40,5 - 59,0)	Aab	33,0 (29,0 - 38,0)	Ac	54,0 (35,0 - 61,5)	Aa	41,5 (35,5 - 55,5)	Bb
	NF	47,0 (40,5 - 54,0)	Aab	33,5 (27,5 - 39,0)	Ac	54,0 (48,5 - 63,0)	Aa	47,0 (37,5 - 55,5)	Ab
N° de Folhas	AF	24 (6 - 58)	Ab	33 (12 - 52)	Ab	51 (28 - 87)	Aa	38 (16 - 61)	Aab
	NF	36 (12 - 54)	Aab	33 (5 - 56)	Ab	50 (27 - 68)	Aa	44 (24 - 71)	Aa
N° de Ramos	AF	6 (0 - 12)	Aa	7 (3 - 12)	Aa	7 (4 - 11)	Aa	8 (2 - 11)	Aa
	NF	7 (0 - 12)	Aa	6 (0 - 12)	Aa	7 (6 - 10)	Aa	8 (4 - 11)	Aa

Embora o maior valor de massa seca total de todo o estudo tenha sido observado em plantas expostas em câmaras de AF na terceira exposição, não foram encontradas diferenças significativas entre os tratamentos (tabela 13 e figura 43).

Assim como os maiores valores de diâmetro, altura e número de folhas foram obtidos na exposição 3 (etapa C da UTE), maiores valores de massa seca, também foram encontrados na exposição 3. Os maiores valores de massa seca total de plantas mantidas no AF e NF foram obtidas, respectivamente, nas exposições 3 e 4, enquanto que os menores valores de massa total e frações foram encontrados na exposição 2 (figura 43 e tabela 13).

Diferenças entre os tratamentos ocorreram somente na exposição 4 para as massas secas de raiz, caule e massa seca total, que foram significativamente mais altos em plantas mantidas no NF (tabela 13).

A redução da massa seca de raiz de plantas do AF na última exposição não alterou a razão raiz/parte aérea. Embora não tenham sido discriminadas diferenças estatísticas entre os tratamentos, na última exposição houve aumento significativo dos valores da razão que eram 0,351 e 0,369, respectivamente, AF e NF na exposição 1 e ao final do experimento (exposição 4) eram 0,457 e 0,473, AF e NF (figura 44).

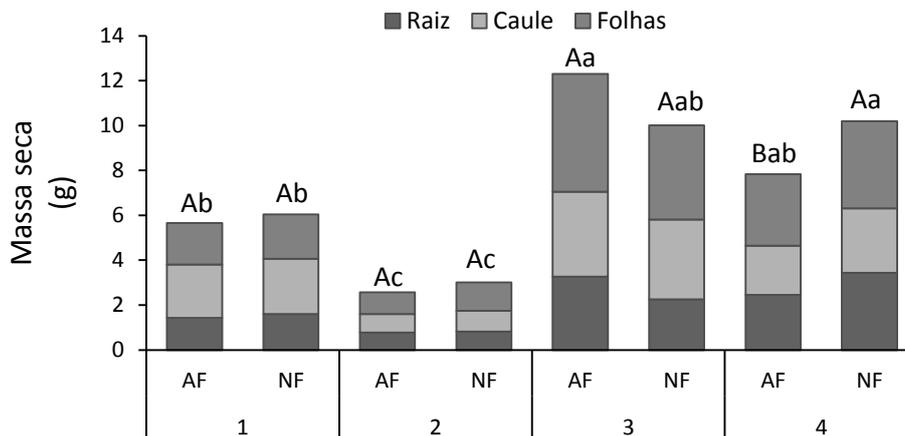


Figura 43. Biomassa total (g) obtida em plantas jovens de *T. pulchra* expostas por 12 semanas em câmaras de ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). (n= 12). Exposição 1: nov./2010-jan./2011; exposição 2: jan.-abr./2011; exposição 3: mai.-ago./2011 e exposição 4 ago.-nov./2011. Letras diferentes representam diferenças significativas ($P < 0,05$). Letras maiúsculas comparam tratamentos. Letras minúsculas comparam todas as exposições dentro de um tratamento. Exposição 1 (nov./2010.-jan./2011); exposição 2 (jan.-abr./2011); exposição 3 (mai.-ago./2011); exposição 4 (ago.-nov./2011).

Tabela 13: Medianas de massa seca de raiz, caule, folhas e biomassa total e razão raiz/parte aérea obtidos em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto, com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF) (n= 24). Letras diferentes representam diferenças significativas (P<0,05). Letras maiúsculas comparam tratamentos. Letras minúsculas comparam todas as exposições dentro de um tratamento. Exposição 1 (nov./2010.-jan./2011); exposição 2 (jan.-abr./2011); exposição 3 (mai.-ago./2011); exposição 4 (ago.-nov./2011)

Massa seca	Tratamento	Exposições							
		1		2		3		4	
Raiz	AF	1,437 ± 0,21	A b	0,777 ± 0,12	A b	3,261 ± 0,25	A a	2,450 ± 0,34	B A
	NF	1,605 ± 0,16	A bc	0,817 ± 0,11	A c	2,264 ± 0,26	A a	3,444 ± 0,35	A A
Caule	AF	2,367 ± 0,25	A b	0,824 ± 0,09	A c	3,795 ± 0,25	A a	2,198 ± 0,25	B B
	NF	2,464 ± 0,14	A a	0,924 ± 0,09	A b	3,555 ± 0,34	A a	2,869 ± 0,27	A A
Folhas	AF	1,851 ± 0,26	A b	0,971 ± 0,14	A c	5,241 ± 0,26	A a	3,188 ± 0,36	A B
	NF	1,976 ± 0,23	A b	1,275 ± 0,14	A b	4,185 ± 0,54	A a	3,885 ± 0,37	A A
Biomassa total	AF	6,337 ± 0,67	A b	2,466 ± 0,34	A c	12,735 ± 0,78	A a	7,391 ± 0,83	B Ab
	NF	6,345 ± 0,52	A b	2,906 ± 0,30	A c	10,160 ± 0,98	A ab	10,428 ± 1,02	A A

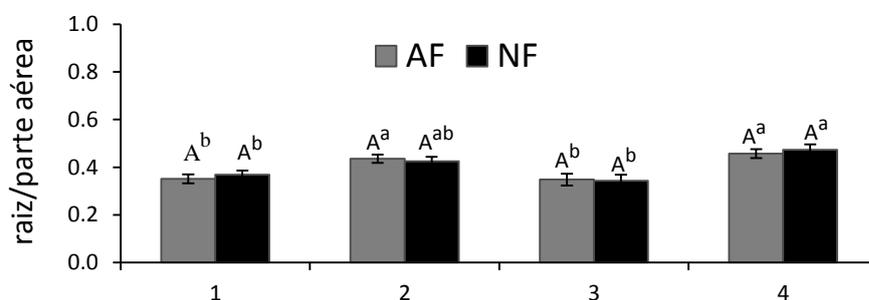


Figura 44. Razão raiz/parte aérea em plantas jovens de *T. pulchra* expostas por 12 semanas em câmaras de ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). (n= 22). Letras diferentes representam diferenças significativas (p<0,05). Letras maiúsculas comparam tratamentos. Letras minúsculas comparam todas as exposições dentro de um tratamento. Exposição 1: nov./2010.-jan./2011; exposição 2: jan.-abr./2011; exposição 3: mai.-ago./2011 e exposição 4 ago.-nov./2011.

Taxas de crescimento relativo (TCR)

Não houve diferenças entre os tratamentos nas TCR de diâmetro, altura, número de folhas e número de ramos nas exposições de 1 a 3 (etapa C). Na exposição 4, as TCR de diâmetro e número de folhas foi maior nas plantas expostas no NF (figura 45).

Quando comparadas as exposições, plantas mantidas no AF apresentaram maiores TCR de folhas na terceira exposição (etapa C da UTE) e menores TCR na quarta exposição (etapa D da UTE) (figura 45). Com relação à altura, plantas mantidas nas câmaras NF mantiveram suas taxas de crescimento relativo semelhantes por toda a etapa C (exposições de 1 a 3) e apresentaram aumento significativo na última exposição, referente à etapa D da UTE. Maiores TCR de altura nas plantas do AF também foram observados na última exposição (figura 45).

No tocante à TCR em massa, observa-se um aumento gradativo e significativo nas taxas das plantas expostas nas câmaras de ar não filtrado. O mesmo é observado nas plantas expostas no ar filtrado, porém, este aumento ocorreu somente durante a etapa C. Na etapa D ela apresenta TCR significativamente menor que plantas do NF (figura 46).

EXPERIMENTO DE EXPOSIÇÃO SOB CONDIÇÕES SEMI-CONTROLADAS

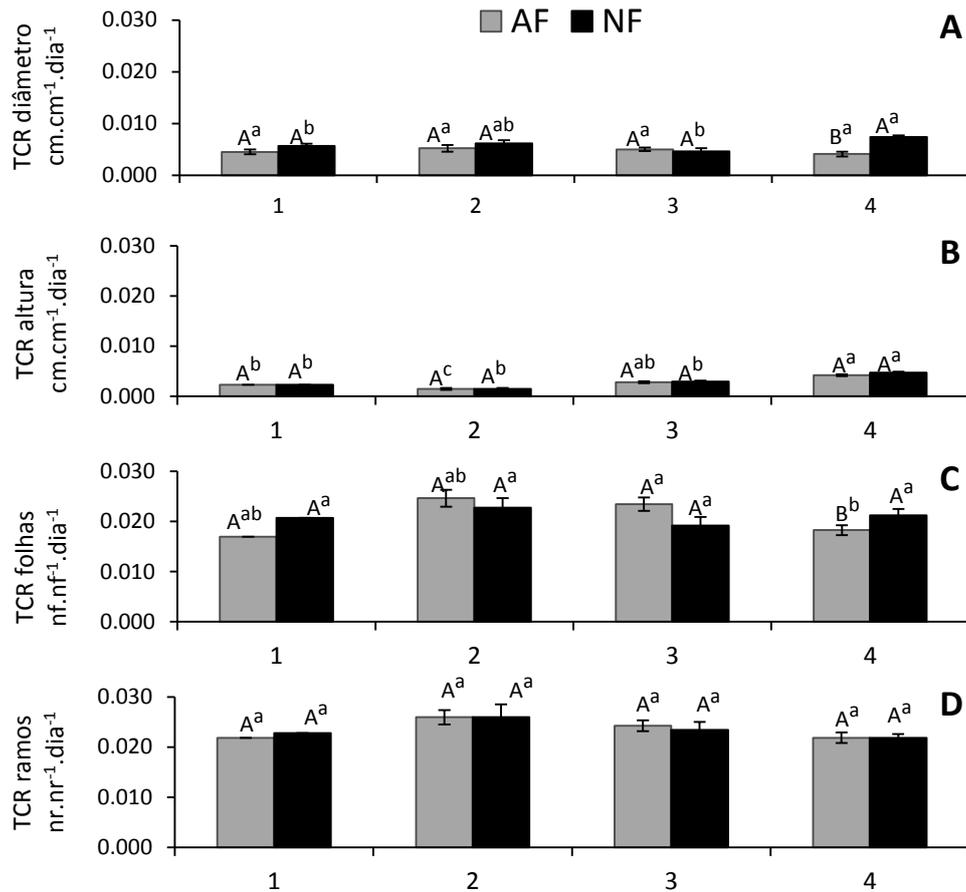


Figura 45. Taxas de crescimento relativo (TCR) em diâmetro (A), altura (B), número de folhas (C) e número de ramos (D) em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto, com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF) (n= 12). Letras diferentes representam diferenças significativas (p<0,05). Letras maiúsculas comparam tratamentos. Letras minúsculas comparam todas as exposições dentro de um tratamento. Exposição 1 (nov./2010.-jan./2011); exposição 2 (jan.-abr./2011); exposição 3 (mai.-ago./2011); exposição 4 (ago.-nov./2011).

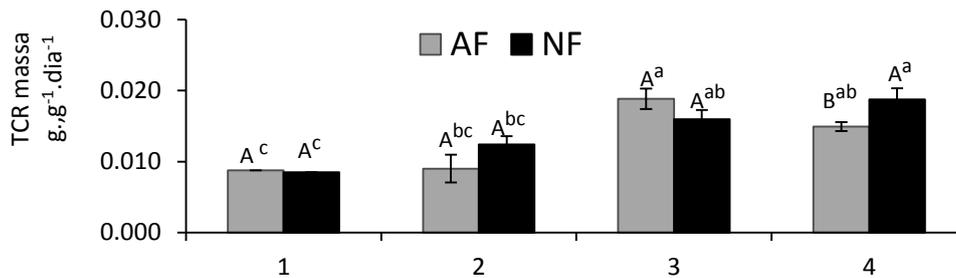


Figura 46. Taxas de crescimento relativo (TCR) em massa seca em plantas jovens de *T. pulchra* expostas por 12 semanas em câmaras de ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). (n= 24). Letras diferentes representam diferenças significativas (p<0,05). Letras maiúsculas comparam tratamentos. Letras minúsculas comparam todas as exposições dentro de um tratamento. Exposição 1: nov./2010.-jan./2011; exposição 2: jan.-abr./2011; exposição 3: mai.-ago./2011 e exposição 4 ago.-nov./2011.

4.2.4. Acúmulo foliar de nitrogênio e enxofre

As mais altas concentrações foliares de nitrogênio ocorreram na terceira exposição. Plantas mantidas no AF apresentaram maiores variações na concentração foliar de N durante este período. Observa-se que os valores mais baixos de nitrogênio foram obtidos na exposição 4, na etapa D da UTE (figura 47). Infelizmente não foi possível realizar o monitoramento das concentrações dos poluentes, para uma melhor análise dos valores.

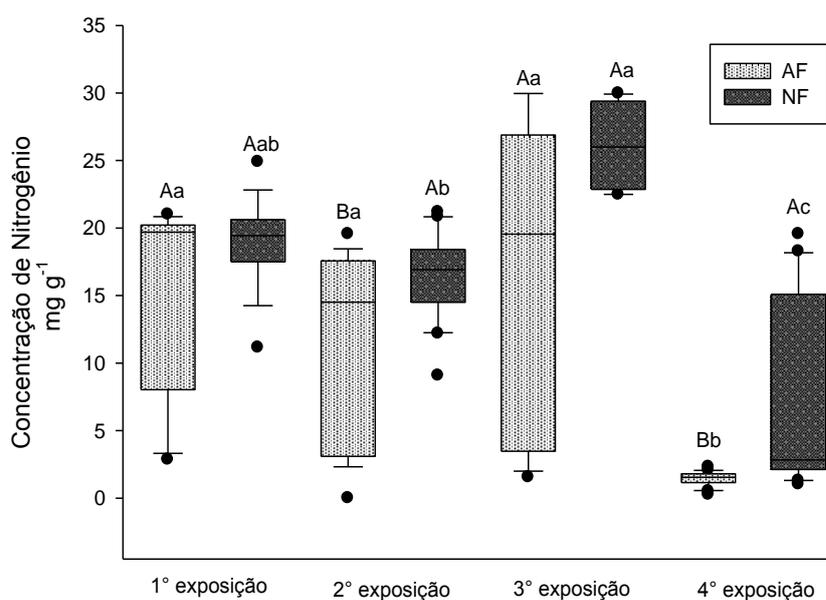


Figura 47. Concentrações foliares de nitrogênio (mg g^{-1} massa seca) obtidos em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto, com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF) em área próxima a RPBC por 12 semanas ($n=24$). Letras diferentes representam diferenças significativas ($P<0,05$). Letras maiúsculas comparam tratamentos. Letras minúsculas comparam todas as exposições dentro de um tratamento. A - Exposição 1 (nov./2010.-jan./2011); B- exposição 2 (jan.-abr./2011); C- exposição 3 (mai.-ago./2011); D- exposição 4(ago.-nov./2011).

Ao final da quarta exposição, etapa D da UTE, foi observado que todas as plantas mantidas nas câmaras NF apresentaram folhas em diferentes graus de senescência (figura 48), cujo conteúdo foliar de nitrogênio foi significativamente maior do que nas plantas de AF (figura 47).



Figura 48. Diferentes graus de senescência foliar em plantas jovens de *T. pulchra* expostas por 12 semanas em câmaras de ar não filtrado (NF). (n= 12). Exposição 4 ago.-nov./2011.

No tocante à concentração foliar de enxofre, assim como o observado com o nitrogênio, as menores concentrações foram determinadas em plantas mantidas nas câmaras AF, experimento 2. Não houve diferenças significativas entre as demais.

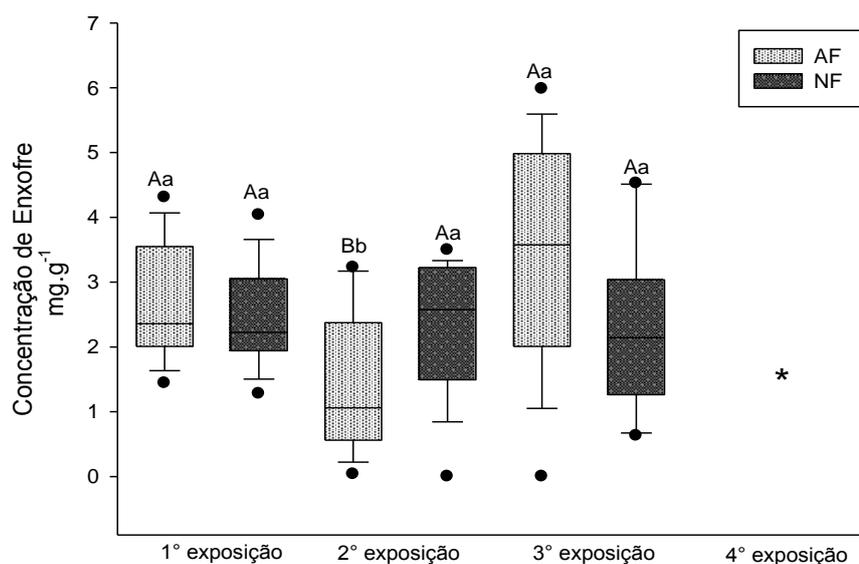


Figura 49. Concentrações foliares de enxofre (mg/g massa seca) obtidos em plantas jovens de *T. pulchra* expostas em câmaras de topo aberto, com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF) em área próxima a RPBC por 12 semanas (n= 12). Letras diferentes indicam diferenças estatísticas. Letras maiúsculas comparam tratamentos. Letras minúsculas comparam todas as exposições dentro de um tratamento. A - Exposição 1 (nov./2010.-jan./2011); B- exposição 2 (jan.-abr./2011); C- exposição 3 (mai.-ago./2011); D- exposição 4(ago.-nov./2011). * não determinado

4.2.5. Análise dos componentes principais (ACP)

A análise sintetizou 87,77 % da variabilidade total dos dados em seus dois primeiros eixos de ordenação (figura 50 e tabela 14). Observa-se neste gráfico, nítida polarização entre as unidades amostrais, com as da etapa C dispostas no lado direito do gráfico e a etapa D, à direita.

As variáveis que apresentaram maior correlação com o eixo 1 foram Fv/Fm, razão raiz/parte aérea e concentração foliar de nitrogênio ($r= 0,801, -0,758$ e $0,998$, respectivamente). As variáveis de maior explicabilidade do eixo 2 foram altura, diâmetro, número de folhas, massa seca total e TCR ($r= -0,899, -0,987, -0,883, -0,983$ e $-0,656$, respectivamente).

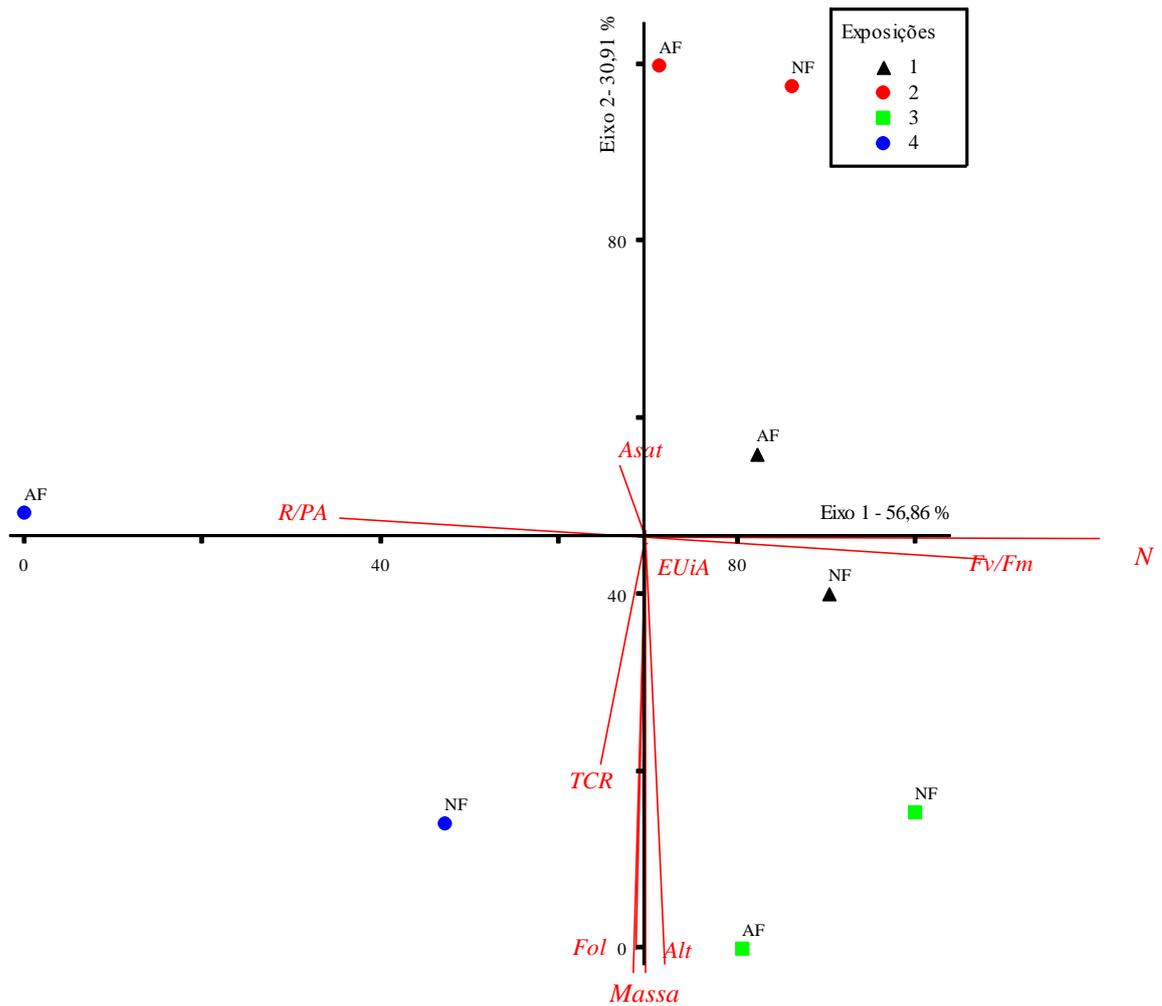


Figura 50. Ordenação das unidades amostrais pelo método de Análise de Componentes Principais de plantas de *Tibouchina pulchra* expostas em câmaras de topo aberto com ar filtrado (AF) e ar não filtrado (NF). Abreviaturas das variáveis: Asat: assimilação líquida de CO₂ sob radiação fotossinteticamente ativa saturante; Fv/Fm: eficiência quântica do fotossistema II; EUiA: eficiência intrínseca do uso da água; Alt: altura; Fol: número de folhas; Diam: diâmetro; Massa: biomassa seca total; R/PA: raiz/parte aérea, TCR: taxa de crescimento relativo e N: concentração foliar de nitrogênio. Exposições: Exposição 1: nov./2010-jan./2011; exposição 2: jan.-abr./2011; exposição 3: mai.-ago./2011; exposição 4: ago.-nov./2011 .

Tabela 14. Correlação (Pearson) das variáveis referentes às plantas expostas no campo durante todo o período de exposição novembro de 2010 a novembro de 2011.

Variáveis	Abreviaturas	Componentes Principais	
		1	2
Assimilação de CO ₂	Asat	- 0,220	0,374
Eficiência do fotossistema II	Fv/Fm	0,801	- 0,205
Eficiência intrínseca do uso da água	EUiA	0,036	- 0,246
Altura	Alt	0,191	- 0,899
Diâmetro	Diam	0,039	- 0,987
Número total de folhas	Fol	- 0,136	- 0,883
Massa seca total	Massa	- 0,166	- 0,983
Taxa de crescimento relativo	TCR	- 0,296	- 0,656
Razão raiz/parte aérea	R/PA	- 0,758	- 0,193
Concentração foliar de nitrogênio	N	0,998	- 0,062

5. DISCUSSÃO

5.1. EXPERIMENTO DE EXPOSIÇÃO SOB CONDIÇÕES AMBIENTAIS

Na cidade de Cubatão as concentrações de poluentes atmosféricos variam muito ao longo do ano. As concentrações mais baixas ocorrem nas estações de primavera e verão (outubro à março), quando, devido a maior circulação atmosférica e maior pluviosidade do período há maior dispersão dos poluentes. Nas estações outono e inverno (abril a setembro), quando constantes inversões térmicas proporcionam maior estabilidade atmosférica, normalmente ocorrem as maiores concentrações. As condições deste período dificultam a dispersão dos poluentes, principalmente no que se refere às emissões de MP, SO₂ e precursores de O₃ como NO e NO₂ (Alonso & Godinho 1992, Klumpp *et al.* 1994, Jaeschke 1997, Domingos *et al.* 1998, CETESB 2011).

Segundo CETESB (2011), as condições meteorológicas em 2010 foram influenciadas pela atuação do fenômeno de escala global La Niña. A atuação do La Niña provocou o longo período de estiagem observado nas exposições 5 e 6 (tabela 3 e figura 9). Este evento ocorreu em todo o Estado de São Paulo, provocando baixa umidade relativa (em torno de 11%). A atuação do La Niña fez com que o inverno de 2010 se situasse entre os mais desfavoráveis à dispersão de poluentes primários dos últimos dez anos. A maioria dos dias desfavoráveis ocorreu nos meses de junho, julho e agosto, com inversões térmicas frequentes, o que resultou na ocorrência das maiores concentrações horárias de NO, NO₂ e MP₁₀ de todo o estudo (486, 189 e 363 µg m⁻³, respectivamente) nas exposições 5 e 6 (tabela 3) (CETESB 2011).

Dentre os mais importantes poluentes atmosféricos emitidos por refinarias de petróleo, as emissões de NO_x e SO₂ são as mais significativas. Isso porque, além do caráter toxicológico, o tempo de residência atmosférica é de mais de 4 dias para o SO₂ (Freedman 1995). Anualmente, são emitidas à atmosfera de Cubatão 16 ton/ano de SO₂, valor quase 3 vezes maior do que as emissões do mesmo poluente em toda a Região Metropolitana de São Paulo (CETESB 2011). A redução nas emissões de SO₂ em Cubatão é desejável para diminuir

o teor de sulfatos secundários, que contribuem para a formação do material particulado na região e para a proteção da vegetação da área, uma vez que estudos têm mostrado que curtas exposições às altas concentrações deste poluente podem causar danos graves à vegetação (CETESB 2011). Vários estudos já mostraram efeitos deletérios do SO₂ em plantas expostas na região do Caminho do Mar, inclusive em *T. pulchra* (Klumpp *et al.*, 1997, 1998, 2002, Domingos *et al.* 1998, Szabo *et al.* 2003, Moraes *et al.* 2000a, 2002, 2003, Furlan *et al.* 2007).

Com a troca do combustível das caldeiras (de óleo para gás), era esperada a redução da emissão de SO₂. Na figura 13 observa-se significativa redução das concentrações de SO₂ na etapa C (exposições 6, 7 e 8), quando apenas 2 caldeiras (1 à óleo e 1 com mistura) estavam em funcionamento. Por outro lado, houve aumento significativo das concentrações de NO na etapa B (início de funcionamento da UTE e troca do combustível). Embora não tenha um padrão legal para a qualidade do ar, o NO é um poluente muito importante no ciclo de formação do O₃. A maior concentração máxima de NO ocorreu na exposição 5 e foi de 486 µg m⁻³ h⁻¹.

Segundo a ANEEL (2002) o aumento de NO_x era esperado, pois, ainda que o gás natural seja um combustível menos poluidor que o óleo, o processo de geração de energia à partir de gás natural emite para a atmosfera alguns gases, tais como CO₂ e NO_x.

Além disso, era previsto o aumento das concentrações de O₃ após o início de funcionamento da UTE, pois com o novo combustível, gás natural, o aumento da produção de compostos orgânicos voláteis poderia eventualmente alterar as razões de concentração entre estes e NO_x e, assim, causar o acúmulo de ozônio na atmosfera. Embora os únicos episódios de ultrapassagem do VRPP e o maior número de ultrapassagens do padrão da qualidade do ar tenham ocorrido na primeira etapa do cronograma, as concentrações médias de O₃ aumentaram no início de funcionamento da UTE (etapa B).

A frequência de picos de concentração de O₃ é distinta dos poluentes primários, pois este poluente é formado na atmosfera por reações que dependem da radiação solar, dentre outros fatores (Krupa *et al.* 2001, Fernández 2009, CETESB 2011). Desta forma, maiores concentrações de ozônio ocorreram quando, além de concentrações de NO e NO₂, havia maior incidência de radiação solar na atmosfera.

A espécie *Nicotiana tabacum*, cultivar Bel-W3, é a mais bem descrita como bioindicadora de O₃, desta forma, a fim de monitorar a presença deste poluente nos pontos amostrais indivíduos desta espécie foram distribuídos pelos mesmos pontos e períodos que as plantas de *Tibouchina pulchra*. Ao longo das exposições, foram observadas injúrias foliares visíveis nas folhas de *Nicotiana tabacum* em todos os pontos amostrais, entretanto, em diferentes intensidades. Segundo P.I.L Assis (com. pessoal), a dinâmica de surgimento de injúrias foliares visíveis ao longo das etapas sugere que a mudança no modo de obtenção de energia da RPBC tenha resultado na alteração do perfil de contaminação por ozônio, uma vez que as plantas de *N. tabacum* Bel-W3 distribuídas na encosta da Serra do Mar (localização dos pontos CM1 e CM5) apresentaram aumento dos níveis de injúrias, sendo o CM5 o ponto que apresentou os danos mais severos. Neste local também foram obtidas as alterações mais acentuadas de Asat e de crescimento em *T. pulchra*.

Muitos autores têm observado o surgimento de sintomas foliares visíveis em várias espécies vegetais que apresentaram prévia redução da assimilação líquida de carbono quando expostas à poluição (Novak *et al.* 2005, Oguntimehin & Sakugawa 2009, Xu *et al.* 2009, Pina & Moraes, 2010). Entretanto, outros estudos verificaram alterações nas trocas gasosas sem esta relação com o surgimento de injúrias foliares visíveis (Gravano *et al.* 2004, Calatayud *et al.* 2007, Moraes *et al.* 2006).

No presente estudo, em nenhum momento foi constatada a ocorrência de sintomas visíveis, como necroses, cloroses ou pigmentações nas plantas de *T. pulchra*, mesmo naquelas plantas que apresentaram redução da fotossíntese, sendo assim, a redução da fotossíntese não ocorreu devido à perda de tecido fotossintetizante. A ausência de sintomas visíveis também foi observada por Klumpp *et al.* (1998) e Moraes *et al.* (2000a, b) utilizando a mesma espécie nos mesmos pontos CM5 e RP, ressaltando que a concentração de poluentes na época em que foram realizados estes estudos foi mais elevada do que a registrada no presente estudo. Esta resposta é frequente quando as concentrações atmosféricas de poluentes são relativamente baixas, causando alterações em processos fisiológicos sem que haja manifestação de injúrias visíveis (Shan 1998) ou então quando o sistema antioxidativo é eficiente na eliminação das espécies reativas de oxigênio causadoras de danos celulares antes que atinjam maiores projeções (Noctor & Foyer 1998, Bray *et al.* 2000, Paoletti *et al.* 2008).

Vale ressaltar que, uma mesma concentração atmosférica de determinado poluente pode ser fitotóxica para uma espécie mais sensível e não ser para uma espécie mais tolerante. A espécie estudada, *Tibouchina pulchra*, é considerada tolerante ao estresse imposto por poluentes atmosféricos na região (Domingos *et al.* 1998, 2003, Klumpp *et al.* 1998, 2000a, 2002, Furlan *et al.* 1999, 2004, 2007, Mazzoni-Viveiros 2004), sendo assim, pode se concluir que para o surgimento de sintomas visíveis as concentrações de poluentes na região teriam de ser muito mais altas.

Em geral, os menores valores de Asat foram observados após 12 semanas de exposição, indicando que a exposição acumulada à poluição pode ter influenciado o declínio da assimilação de CO₂ no final do período proposto. Resposta fisiológica semelhante foi encontrado por Gravano *et al.* (2004) e por Moraes *et al.* (2006).

Alterações na assimilação do carbono ocorrem principalmente como resposta decorrente do estresse oxidativo imposto por contaminantes atmosféricos e têm sido relatados em diversos estudos (Farage & Long 1999, Gimeno *et al.* 1999, Castagna *et al.* 2001, Schaub *et al.* 2003, Novak *et al.* 2005, Moraes *et al.* 2006, Witting *et al.* 2007, Oguntimehin & Sakugawa 2009, Xu *et al.* 2009, Pina & Moraes 2010, Dias *et al.* 2011, Dafré-Martinelli 2011).

Alterações em processos fisiológicos das plantas são ainda mais severas quando há influencia de vários poluentes, como é o caso da região, onde vários poluentes estão presentes na atmosfera ao mesmo tempo. Klumpp *et al.* (2000a) observaram que quando o O₃ ocorre simultaneamente com SO₂ e NO₂, o efeito destes últimos pode ser agravado. Oguntimehin & Sakugawa (2009), em estudo controlado com exposição de *Pinus densiflora* a O₃, fluoreto (F) e mistura dos dois poluentes (O₃+F) observaram que os resultados de parâmetros fisiológicos (gs, Asat, Fv/Fm e concentração de clorofila total) eram reduzidos nos três tratamentos, contudo, os efeitos mais deletérios foram observados no tratamento O₃+F.

Quando comparadas as três etapas de funcionamento da UTE, as plantas expostas apresentaram menores taxas de Asat na primeira fase (etapa A), com quatro caldeiras à óleo e UTE ainda desligada; nesta etapa não foram observadas diferenças entre os pontos amostrais nos valores de assimilação (figura 16).

Neste período foram registradas as maiores concentrações máximas de O_3 , os maiores números de ultrapassagem do padrão da qualidade do ar de O_3 e, conseqüentemente, maiores valores de VRPP (6440 e 12.759 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente, exposições 3 e 4). Nesta mesma etapa foram observados os maiores valores de g_s . A alta condutância estomática implica no aumento do fluxo de O_3 para o espaço intracelular (Sandermann 2004) gerando um estresse oxidativo superior à capacidade de desintoxicação da planta, o que pode explicar a diminuição na eficiência da fixação do CO_2 observada nesta etapa. A relação inversa encontrada entre $Asat$ e g_s tem sido relatada em plantas expostas ao O_3 (Paoletti *et al.* 2007) e tem sido atribuída a perda do controle estomático (Di Baccio *et al.* 2008). Como consequência do aumento da condutância estomática, altos valores de transpiração (E) também foram observados nesta etapa. Com alterações nos valores de $Asat$, g_s e E , alterações no balanço hídrico são inevitáveis. Como mostra a figura 19, durante as exposições na etapa A os altos valores de condutância estomática conferiram a estas plantas menor eficiência do uso da água (Paoletti & Grulke 2005).

De acordo com Legge & Krupa (2002) exposições agudas e/ou crônicas a SO_2 , em geral, podem resultar em redução da fotossíntese líquida. A exposição e, conseqüentemente, contínua absorção de SO_2 e aumento da acidificação promove a ultrapassagem da capacidade de tamponamento do citoplasma, há aumento do nível de SO_3^- (sulfito) no cloroplasto e o SO_2 ocupa o sítio de carboxilação da RuBP carboxilase (Deepak & Agrawal 1999, 2001, Larcher 2000). Moraes *et al.* (2000a) observaram correlação negativa entre acúmulo foliar de S e $Asat$ em plantas jovens de *Tibouchina pulchra* expostas em Cubatão. Redução da $Asat$ sob altas concentrações de enxofre foi observada na primeira etapa de funcionamento da UTE e pode ter sido, em parte, causada pelas concentrações aéreas de SO_2 juntamente com outros poluentes, como o O_3 que esteve presente em altas concentrações nas exposições 3 e 4. Ali *et al.* (2008) observaram redução da produção e qualidade de grãos de ervilha em plantas distribuídas em áreas poluídas por NO_2 , SO_2 e O_3 na cidade de Riyadh, Arábia Saudita, e atribuíram estas alterações à redução da $Asat$ devido à exposição das plantas a estes contaminantes.

As altas taxas de $Asat$ observadas na etapa B podem estar relacionadas as altas concentrações de NO daquele período. Klumpp *et al.* (1998) verificaram que a deposição de sulfato de amônia e óxidos de nitrogênio resultaram em acúmulo significativo de N nas

folhas de plantas jovens de *Tibouchina pulchra* mantidas próximas às fontes, tais como CM1 e CM5. Uma vez que o nitrogênio é um macronutriente especialmente importante às plantas, ele pode ter sido incorporado ao metabolismo e utilizado na síntese de clorofila ou de rubisco que, por sua vez, promoveram um aumento na assimilação de carbono no presente estudo. O NO se torna fitotóxico somente quando sua concentração no ar é consideravelmente alta (Mansfield 2003). Outra evidência que permite inferências a respeito da influência do NO no aumento das taxas de Asat na etapa B é o fato de este período corresponder ao inverno, quando as condições ambientais reduzem a dinâmica do processo fotossintético e mesmo assim, elas foram altas nesse período.

Wellburn (1990), em uma revisão sobre os efeitos do NO₂ e NO em plantas, cita estudo que identifica uma concentração mínima de cerca de 1.080 µg m⁻³ de NO₂ e de 720 µg m⁻³ de NO, por 90 minutos, para ocorrência de inibição na fotossíntese em *Avena sativa* e *Medicago sativa*. Visto que neste estudo os valores altos de Asat foram acompanhados por altos valores de gs e os valores máximos horários mais críticos para os óxidos de nitrogênio foram 486 µg m⁻³ de NO e 189 µg m⁻³ de NO₂, inferiores aos citados por Wellburn (1990), pode-se concluir que as concentrações destes poluentes registrados na cidade de Cubatão não foram fitotóxicas às plantas de *T. pulchra* expostas. Vale ressaltar que a sensibilidade da espécie a esses poluentes não é conhecida.

A ACP mostra forte correlação ($r= 0,961$) dos valores de EiUA com o eixo 1 (figura 30), os quais mostram alta explicabilidade do agrupamento das unidades amostrais à etapa C. Embora tenha ocorrido redução dos valores de Asat, em comparação à etapa B, houve também redução dos valores de gs, o que propiciou a melhora na EiUA. Desta forma, juntamente com o aumento da Asat na etapa C, quando comparada à etapa A, observa-se que houve melhor desempenho fisiológico nas plantas expostas, principalmente, no CM5 e CEPEMA.

Embora os valores de SO₂ tenham sido significativamente reduzidos na etapa C, valores de Asat também foram reduzidos neste período, quando comparados à etapa B. Todavia, houve aumento significativo das concentrações de MP₁₀ e NO₂ principalmente na exposição 6. Por apresentar na superfície foliar cutícula com grande número de tricomas, *Tibouchina pulchra* apresenta características favoráveis a retenção de material particulado no limbo foliar (Klumpp *et al.* 2002). Desta maneira, acredita-se que o aumento das

concentrações de MP₁₀ deste período possam ter influenciado a redução de Asat na etapa C, visto que as concentrações deste poluente apresentaram maiores concentrações neste período.

Quando em altas concentrações, a composição do MP₁₀ é que vai discriminar qual efeito sobre o organismo vegetal, estes efeitos podem ser desde pequenas alterações celulares, que podem acarretar em efeitos no crescimento, ao aumento na suscetibilidade do indivíduo exposto a estresses secundários (Emberson 2003). Farmer (2002) cita estudos em que foram observados efeitos indiretos da exposição ao MP, tais como, aumento do número de fungos e bactérias nas superfícies das folhas.

Os metais pesados contidos no MP exercem um efeito tóxico devido, principalmente, à sua interferência no transporte eletrônico na respiração e fotossíntese e na inativação de enzimas vitais (Larcher 2000). Klumpp *et al.* (2000a) encontraram grandes concentrações de Ca, Fe, Si, K, e Al na superfície de folhas de *Tibouchina pulchra* expostas em áreas poluídas em Cubatão, SP. A adsorção de MP contaminado por metais pesados sobre as folhas pode também resultar na redução da captura de luz pelos cloroplastos e oclusão dos estômatos, o que pode ter influenciado nas trocas gasosas (Emberson 2003) neste período, juntamente com os efeitos impostos pelo O₃. Shukla & Upreti (2008), observaram correlações entre alguns metais pesados (Cu, Pb e Zn) e alterações em conteúdos de proteínas e clorofilas em líquens, *Pyxine subcinerea*, em quatro áreas contaminadas de Srinagar Garhwal, Uttaranchal, Índia.

Ao longo do presente estudo, as respostas estomáticas das plantas expostas não apresentaram um padrão de resposta. Respostas estomáticas à presença de poluentes atmosféricos são complexas, variando entre as espécies, condições ambientais e concentrações, tipos e de misturas poluentes. O mesmo poluente pode frequentemente causar abertura ou fechamento estomático sob diferentes circunstâncias e doses de poluentes. Há grande número de evidências sugerindo que os poluentes têm potencial efeito nas vias de transdução de sinal através das quais, células guardas respondem ao estímulo ambiental, em particular, através de alterações na homeostase do cálcio (McAinsh *et al.* 2002). Na região de Cubatão a avaliação da resposta estomática é bastante complicada, pois os poluentes ocorrem em uma complexa mistura, com as concentrações de cada um variando no tempo e no espaço.

Esperava-se que houvesse melhora nos processos fisiológicos das plantas expostas no biomonitoramento ativo para que pudessem ser feitas inferências a respeito da situação da vegetação nativa. Com base no presente estudo, os resultados indicam que houve uma melhora nas trocas gasosas das plantas mantidas nos pontos CM5 e CEPEMA, os quais estão localizados em duas das três áreas de maior influência das emissões, visto que os menores valores de Asat foram obtidos na etapa A, quando todas as caldeiras movidas à óleo estavam ligadas. Embora o CM1 também esteja localizado muito próximo à RPBC, a influência de poluentes secundários, como o O₃, é bastante baixa. S.F. Silva (com. pessoal) observou menos injúrias foliares em plantas jovens de *Psidium guajava* Paluma expostas no CM1, quando comparadas ao CM5 e CEPEMA.

A alta explicabilidade (75,3 %) da análise dos componentes principais mostra que houve clara separação das etapas da UTE (figura 30), como mostram os demais gráficos referentes aos parâmetros de crescimento (figuras de 22 a 25 e tabelas de 6 a 8) as diferenças entre os pontos amostrais nem sempre foram significativas. A ACP mostra que as variáveis de crescimento conduziram os agrupamentos dos valores das etapas A e C (etapas antes e durante o funcionamento da UTE).

Na etapa B, ainda que tenham sido registrados os maiores valores de Asat, e esta ter sido a variável de maior explicabilidade para o agrupamento dos dados ($r = 0,779$), a ACP mostra que nenhuma variável relacionada ao crescimento influenciou a disposição destes dados. Como pode ser observado na tabela 7 e figura 26, na exposição 5 (etapa B) plantas expostas apresentaram pequeno acúmulo de massa seca total. Robinson & Britz (2000) e Moraes *et al.* (2003) também observaram a redução do crescimento sem a concomitante redução da assimilação do carbono em plantas expostas à poluição. Embora a redução de Asat possa resultar em redução de crescimento, a relação entre os dois não é direta. Fiscus *et al.* (2005) e Agrawal *et al.* (2005) sugerem que quando submetidas à poluição, as plantas podem utilizar a energia estocada durante a fotossíntese para detoxificação, proteção e reparo, produzindo antioxidantes, por exemplo. Possivelmente, isto ocorreu no presente estudo, dada a oposição dos vetores de Asat e massa seca. Em estudo conduzido paralelamente a este, foram verificadas alterações na atividade de antioxidantes enzimáticos em folhas de *Tibouchina pulchra* expostas nos mesmos locais e períodos. Essas alterações

foram mais significativas na etapa A do cronograma de mudanças da RPBC (M.P. Esposito, com. pessoal).

A redução de diâmetro tem sido verificada em estudos sobre influência de poluentes (Pandey & Agrawal 1994, Moraes *et al.* 2000 a, b, Moraes *et al.* 2003) e foi observada neste estudo em plantas mantidas, principalmente, no CM5. Entretanto, os maiores valores de diâmetro foram encontrados na etapa A quando foram registradas as maiores concentrações de SO₂ e O₃ de todo o experimento. Pensa *et al.* (2004) e Cunha (2006) também observaram o aumento no diâmetro de plantas expostas à poluição. Bulbovas *et al.* (2010) observaram maior diâmetro em plantas de *Caesalpinia echinata* expostas em áreas poluídas e concluíram que o aumento do diâmetro do caule pode ser explicado pelas concentrações de glutatona e peroxidases. No presente estudo as altas concentrações de SO₂ podem ter refletido em maior acúmulo de glutatona que por sua vez estiveram relacionadas ao diâmetro do caule. Segundo M.P. Esposito (com. pessoal) a glutatona parece ser o composto oxidante chave para a *Tibouchina pulchra* exposta no entorno da RPBC.

Na região do Caminho do Mar a ocorrência de episódios fitotóxicos de poluentes secundários como O₃ é bastante frequente (Klumpp *et al.* 1994, Jaeschke 1997), os quais têm sido relacionados à redução do crescimento (Klumpp *et al.* 1998, Moraes *et al.* 2000a, b, 2003, Szabo *et al.* 2003). No presente estudo, quando houve discriminação estatística, plantas mantidas no CM5 apresentaram o menor crescimento considerando-se os valores absolutos e todos os parâmetros avaliados, enquanto que as plantas mantidas no CEPEMA apresentaram o maior crescimento, com exceção da altura. Ainda que estas sejam localidades amostrais em distância similar com relação à RPBC (respectivamente 1841 m e 1805 m), as condições meteorológicas são diferentes, pois situam-se em altitudes diferentes (429 e 15 m, respectivamente, CM5 e CEPEMA) o que resulta em temperatura mais baixa e principalmente na ocorrência frequente de fortes ventos no CM5, o que pode ter influenciado nesta resposta tão antagônica entre os pontos, além da composição atmosférica, embora em alguns momentos tenham apresentado semelhantes taxas de assimilação de carbono.

Poluentes também interferem na partição da biomassa, alterando a razão raiz/parte aérea, como têm sido relatado por diversos autores (Klumpp *et al.* 1998, Moraes *et al.*

2000a, b, Szabo *et al.* 2003, Cunha 2006, Saquib 2010), estas alterações podem ser atribuídas à restrição do transporte do carbono fixado na fotossíntese das folhas para as raízes (Kouterick *et al.* 2000). A redução do crescimento da raiz em detrimento das folhas pode tornar a planta mais vulnerável a déficits hídrico e nutricional.

Os resultados referentes à razão raiz/parte aérea e a ACP evidenciam que os maiores valores raiz/parte aérea estiveram relacionados à etapa A da UTE, quando foram registradas as maiores concentrações de O_3 e SO_2 . Os menores valores foram obtidos na etapa B, quando foram registradas altas concentrações de NO. Embora muitos autores tenham observado aumento da parte aérea em resposta à poluição como uma resposta compensatória (Klumpp *et al.* 1997, Moraes *et al.* 2000a, Szabo *et al.* 2003), resultados opostos também ocorrem. Gimeno *et al.* (2004) estudando resposta de crescimento ao O_3 observaram maior redução da parte aérea do que das raízes em algumas espécies de leguminosas que foram expostas ao O_3 . Bulbovas *et al.* (2010) também verificaram redução da biomassa seca foliar de *C. echinata* quando comparada ao grupo controle. Entretanto, a redução da razão pôde ser observada a partir da exposição 5 (etapa B) até a exposição 7 (etapa C) quando foram observados aumento das concentrações de NO, O_3 e MP_{10} e valores máximos altos de SO_2 (exposições 5 e 6).

Quando comparadas as exposições, os menores valores de raiz/parte aérea foram observados a partir da etapa B (exposição 5) e foram baixas até a exposição 7 (etapa C), neste período foram registradas altas concentrações médias de O_3 . O ozônio induz efeitos inibitórios no carregamento do floema e a exposição a este poluente resulta no acúmulo de carboidratos no órgão fonte (folhas) e reduz o transporte para as demais partes do corpo da planta (Grantz & Yang, 2000, Rai *et al.* 2011). O padrão de distribuição de fotoassimilados afeta diretamente o crescimento e reprodução das plantas. Muitos trabalhos têm mostrado a redução da disponibilidade de carboidratos em raízes de soja (Morgan *et al.* 2003), milho (Biswas *et al.* 2007), *Croton* (Grantz e Yang, 2000), entre outros.

Com exceção das plantas mantidas no Centro (exposições 3, 6 e 7), de modo geral não houve diferenças significativas na razão raiz parte/aérea das plantas expostas nos demais pontos ao longo do estudo. Deste modo, pode se inferir que nesses locais a partição do carbono entre os órgãos da planta não foi prejudicada e com base nos valores de baixo investimento em biomassa, assume-se que a produção de carboidratos é que foi

prejudicada. Chen *et al.* (2010) observaram após exposição de *Cinnamomum camphora* por um ano à diferentes concentrações de NO₂ aumento das peroxidação lipídica e reduções no crescimento tanto da biomassa da parte aérea quanto da raiz, como verificado anteriormente por Moraes (1999) com *T. pulchra* em Cubatão.

A TCR em biomassa seca total foi a variável de menor explicabilidade na ACP ($r = -0,489$), entretanto, a figura 29 mostra que os menores valores de TCR em biomassa foram obtidos, na maioria da vezes, nas plantas mantidas na área de maior influência da contaminação por O₃. Como mostra a figura 29 o crescimento das plantas não foi uniforme em todas as áreas e períodos de exposição, porém quando houve diferenças significativas entre os pontos amostrais, os maiores valores de foram observados com maior frequência nas plantas expostas nas áreas amostrais mais afastadas da fonte de emissão (Centro e RP).

Redução na altura de plantas expostas à poluição atmosférica têm sido observada em diversos estudos (Klumpp *et al.* 1998, Moraes *et al.* 2000a, 2000b, Szabo *et al.* 2003, Moraes *et al.* 2003, Bulbovas *et al.* 2010) e foi observada em indivíduos de *T. pulchra* na região de Cubatão através de monitoramento ativo (Szabo *et al.* 1999, Moraes *et al.* 2000, 2003) e monitoramento passivo (Pompéia 1997). No presente estudo a maior correlação ($r = 0,879$) dos valores de altura estiveram relacionados ao lado positivo do eixo 1, agrupando os valores referentes à etapa C, ou seja, quando a UTE estava funcionando e apenas duas caldeiras estavam ativas.

De modo geral, enquanto as plantas mantidas no CM5 apresentaram crescimento reduzido, as plantas do CEPEMA foram as que cresceram mais, com exceção da altura. Quando houve diferença significativa entre os valores de número de ramos (da 3ª a 5ª exposição), plantas do CEPEMA apresentaram valores significativamente maiores que os demais pontos amostrais. Em estudo com *Pinus ponderosa*, Grulke & Balduman (1999) observaram o aumento no número de ramos laterais em plantas expostas em regiões poluídas. Pompéia (2000) avaliou a ocorrência de ramificação de troncos em indivíduos adultos de diversas espécies arbóreas nativas da região de Cubatão, dentre elas, árvores de *Tibouchina pulchra* apresentaram grande número de indivíduos com ramificações em locais poluídos. O autor atribui o brotamento lateral a redução da dominância apical devido ao estresse imposto sobre as folhas e brotos e menciona a ocorrência de casos de mortes da gema apical. Ainda que o número de ramos tenha sido semelhante ao dos demais pontos

amostrais, por diversas vezes foi observada a morte da gema apical em plantas mantidas no caminho do mar (CM1 e CM5). Essa redução da dominância apical além de influenciar as ramificações laterais nas plantas do CEPEMA, podem ser a justificativa das menores TCR em altura.

Observando a ACP verifica-se que os parâmetros de maior explicabilidade na etapa A (biomassa seca total e razão raiz/parte aérea) não apresentaram aumento significativo na etapa C, sendo assim, sugerindo que os poluentes continuam atuando, apesar do novo combustível e assim, influenciando as plantas expostas nas proximidades. Entretanto, na etapa C houve melhora no desempenho fotossintético de plantas mantidas no CM5 e CEPEMA; outra possibilidade é que o carbono assimilado não esteja sendo transformado em massa seca devido a utilização do mesmo para as vias de detoxificação, reparo e proteção, como indicam os resultados obtidos por M.P. Esposito (com. pessoal). Contudo, pode-se considerar que as alterações fisiológicas nos padrões de crescimento e de distribuição de biomassa observadas em indivíduos jovens de *T. pulchra* expostos em diferentes aéreas de Cubatão, não foram muito severas corroborando os estudos anteriores que indicavam tolerância desta espécie à poluição do ar, o que justifica sua grande ocorrência na vegetação da Serra do Mar nessa região.

5.2. EXPERIMENTO DE EXPOSIÇÃO SOB CONDIÇÕES SEMI-CONTROLADAS

No presente estudo, em nenhum momento foi observado o surgimento de injúrias foliares visíveis induzidas por poluentes. Como afirmado anteriormente, *T. pulchra* é conhecida por seu caráter de tolerância à poluição atmosférica. Em outros estudos, a espécie apresentou injúrias apenas quando submetida a concentrações de poluentes muito mais altas do que as deste estudo (Domingos *et al.* 1998, 2003, Klumpp *et al.* 1998, 2000, 2002, Furlan *et al.* 1999, 2004, 2008).

Em geral, os valores de Asat após 12 semanas foram menores do que os valores após 4 semanas de exposição, indicando que a exposição acumulada à poluição influenciou na resposta final. O valor mais baixo de Asat foi obtido após 12 semanas de exposição, e ocorreu na exposição 1, quando houve a única ultrapassagem do padrão da qualidade do ar de O₃ e um pico de concentração de SO₂ (figura 32).

A redução na fotossíntese pode se dar sem a ocorrência simultânea de injúrias foliares visíveis. Estudos apontam que as reduções na fotossíntese são causadas por alterações na assimilação de CO₂, na condutância estomática (Schaub *et al.* 2003, Novak *et al.* 2005, Moraes *et al.* 2006, Witting *et al.* 2007) ou no transporte de elétrons (Guidi *et al.* 2000, Castagna *et al.* 2001). A carboxilação é, geralmente, uma etapa muito vulnerável ao estresse induzido por poluentes oxidantes (Pell *et al.* 1994, Farage & Long 1999, Govindaraju *et al.* 2010). Além disso, se a exposição ao SO₂ for superior à capacidade de tamponamento do sistema, e o SO₃²⁻ não for oxidado à SO₄²⁻ (forma menos tóxica), o SO₃²⁻ é acumulado no cloroplasto e poderá ocupar o sítio de carboxilação da Rubisco e desta maneira competirá efetivamente com o CO₂, tornando-se um inibidor da fixação fotossintética de carbono (Marques & Anderson 1986, Willekens *et al.* 1994, Saquib *et al.* 2010).

Quando comparadas as exposições, antes da troca de combustíveis (1 a 3, etapa C), a Asat foi mais baixa na exposição 2 em plantas mantidas no NF. Este período corresponde a uma parte do verão de 2011, quando há maior tráfego de veículos automotores na rodovia que liga São Paulo ao litoral e está localizada ao lado do CEPEMA. Além das emissões da RPBC, a grande emissão veicular também deve ter contribuído para os baixos valores de Asat neste período. Além disso, é possível que a chuva tenha fornecido uma fonte adicional de

poluentes às câmaras, pois neste período houve o maior volume precipitado (1155 mm) e o inverso foi observado no período mais seco, na exposição 3, quando as plantas expostas no AF apresentaram os maiores valores de Asat de todo experimento.

Mayer *et al.* (2000) em estudos de deposição atmosférica em duas áreas na cidade de Cubatão, uma bastante poluída (Vale do Rio Mogi) e outra conhecida por ser uma área menos afetada (Vale do Rio Pilões), identificou a presença dos seguintes elementos na água da chuva: NO₃-N, SO₄-S, F, Cl, K, Na, Mg, Ca, Al e NH₄-N. Estes elementos foram encontrados nas duas áreas, embora a área referência (Vale do Rio Pilões) tenha apresentado valores bastante inferiores. A precipitação ácida, embora não tenha sido avaliada, não deve ser descartada, visto que durante as últimas etapas da UTE (C e D), houve aumento significativo das concentrações de NOx.

A precipitação ácida causa, dentre outros fatores, redução da cera epicuticular, reduções no conteúdo de clorofila e, conseqüentemente, reduções nas taxas fotossintéticas (Klumpp *et al.* 2000b). Alves *et al.* (1999) expôs indivíduos de *Glycine max* à chuva ácida simulada de composição semelhante à de Cubatão e observou remoção na cera epicuticular redução nos teores de clorofilas *a* e *b* e na fotossíntese. Entre os outros efeitos da precipitação ácida, incluem-se o aumento na lixiviação de nutrientes como: K, Ca, Mg, Na, e Mn das folhas, podendo ocasionar deficiência nutricional que resultará em inibição do crescimento (Alves *et al.* 1990, Ashenden 2003). No presente estudo, além dos menores valores relacionados crescimento tais como: diâmetro, altura e massa seca (folhas, caules e raízes), também foram observados os menores valores de Asat da etapa C. Além da precipitação ácida, outros poluentes podem precipitar juntamente à água da chuva, tais como, os metais pesados. Não obstante ambas as câmaras tenham sofrido influência da precipitação possivelmente contaminada, as plantas mantidas no NF receberam também os contaminantes presentes no ar que foi bombeado para o interior das câmaras.

A análise dos componentes principais mostra que os valores de Asat apresentaram fraca correlação com os eixos 1 e 2 (-0,220 e 0,374, respectivamente). Todavia, quando comparadas as duas etapas da UTE (C e D), observa-se significativa redução da assimilação de carbono em plantas mantidas no NF na etapa D (figura 34). É possível que esta redução tenha ocorrido devido ao aumento das concentrações de poluentes oxidantes na etapa D,

uma vez que ao final do experimento em campo foi observado aumento significativo das concentrações médias de NO₂ na etapa C e tendências para aumento em exposições futuras.

Na etapa D, também foi observada redução dos valores de gs nas plantas mantidas nas câmaras NF. A condutância estomática é um parâmetro importante para a manutenção da assimilação do carbono e a exposição a agentes oxidantes pode provocar o fechamento estomático (Heath 2008). Dentre as ERO formadas devido a exposição a este tipo de poluente, o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) está ligado a indução de ácido abscísico (ABA), que por sua vez promove o fechamento estomático através da ativação de influxo de cálcio para citossol das células-guarda que irá induzir o fechamento estomático (Pei *et al.* 2000, Baier *et al.* 2005). Nali *et al.* (2004) e Pina & Moraes (2010) também observaram relação entre fechamento estomático e redução da assimilação de carbono.

Valores de Fv/Fm em folhas sob condições ótimas apresentam-se próximos a 0,83 e quando a planta é submetida à estresse biótico ou abiótico é observada redução nesta razão (Björkman & Demmig 1987, Clark *et al.* 2000).

A ACP mostra que a razão Fv/Fm apresentou forte correlação com o eixo 1 do gráfico ($r=0,801$), onde estão agrupados os valores referentes à exposição 1, com altos valores de eficiência quântica potencial do fotossistema II. Como mostram os gráficos de curso diário de Fv/Fm (figura 36), embora a exposição 3 tenha apresentado baixos valores deste parâmetro no início da exposição (4 semanas), este valor foi, aparentemente, recuperado após 8 e 12 semanas, correspondendo aos maiores valores de Asat daquele período. Na exposição 2, entretanto, as reduções dos valores e as diferenças significativas entre os tratamentos após 12 semanas de exposição indicam que a redução de Fv/Fm possa ter prejudicado o fornecimento de energia para o Ciclo de Calvin e, assim, terem influenciado na baixa assimilação de carbono.

Na etapa D, plantas expostas nas CTA apresentaram significativa redução nos valores de eficiência quântica do fotossistema II, quando comparados à etapa C. Neste período também foi observada redução significativa da Asat de plantas mantidas no NF. A exposição a poluentes oxidativos e a outros estresses ambientais pode limitar a capacidade da planta em usar energia luminosa, reduzindo a razão Fv/Fm (Pell *et al.* 1994). Na ausência de mecanismos de evitação, o acúmulo de energia de excitação é potencialmente nocivo ao aparato fotoquímico que pode resultar em fotoinibição. Com estas alterações na eficiência

do fotossistema II, reduções na fotossíntese líquida são esperadas (Castagna *et al.* 2001, Ort 2001).

Além da influência de estresse oxidativo por poluição, outros fatores abióticos também atuam sobre a dinâmica da fluorescência ao longo do dia, tais como umidade relativa do ar, radiação e temperatura do ar. A redução da relação F_v/F_m no horário com maior intensidade luminosa (9:30 às 15:30 h) observada na exposição 2 (após 4 e 12 semanas) e exposição 4 (após 8 e 12 semanas) e retomada ao fim do dia (18 h), também foi observada por Marengo *et al.* (2007), indicando que os indivíduos de manacá-da-serra expostos nas CTA apresentaram fotoinibição dinâmica (decréscimo reversível de F_v/F_m) (Dias & Marengo 2006).

Alterações nas reações de luz também são uma resposta à inibição da eficiência carboxilativa da Rubisco. Isso ocorre porque várias vias de utilização das moléculas energéticas produzidas como, NADPH, podem ser bloqueadas diminuindo a concentração de NADP⁺ e, na ausência do seu receptor final, a cadeia de transporte de elétrons reduzirá porque a quantidade de fotoelétrons produzidos nos fotossistemas I e II não poderá ser inteiramente canalizada às rotas fisiológicas de oxido-redução (Asada 1999).

Neste estudo verificou-se que as plantas mantidas nos dois tratamentos apresentaram significativas diferenças nos parâmetros de crescimento somente na última exposição, quando houve mudança no combustível das caldeiras (etapa D, apenas 1 caldeira de alta pressão ligada). As plantas foram expostas em locais muito próximos (cerca de 2 m de distância entre uma câmara e outra), com altitudes e condições climáticas idênticas, além disso, foram cultivadas em substrato padronizado. Sendo assim, as diferenças observadas neste estudo, ou ausência das mesmas, podem ser, portanto, atribuídas aos poluentes atmosféricos.

Ainda que não tenham sido discriminadas diferenças entre os tratamentos nas exposições de 1 a 3, durante este período foram observadas diferenças entre as exposições para os parâmetros de diâmetro, altura e número de folhas. A ACP mostra que todos os parâmetros relacionados ao crescimento, com exceção da razão raiz/parte aérea, estiveram associados ao lado negativo do eixo 2. Todos os parâmetros apresentaram correlação alta e eram basicamente referentes à exposição 3. Esses parâmetros junto com Asat e concentração foliar de nitrogênio foram mais baixos na exposição 2 e mais altos na

exposição 3, tanto nas plantas mantidas no AF quanto no NF. O mesmo se deu com Asat e com a concentração foliar de N. Plantas mantidas no NF apresentaram maiores valores de acúmulo de N, porém, sem comprovação estatística.

Segundo alguns autores, óxidos de nitrogênio e enxofre, quando presentes na atmosfera em concentrações baixas podem ser utilizados como nutrientes e promover o crescimento vegetal (Wellburn 1990, Larcher 2000, Legge & Krupa 2002, Mansfield 2003, Horswill *et al.* 2008). Contudo, quando a entrada destes compostos excede um determinado limiar, esse efeito benéfico é anulado e ocorrem danos às plantas. Quando em contato com o fluido extracelular, no apoplasto, o NO é transformado em nitrato e nitrito (HNO_2^- e HNO_3). Estes íons podem ser absorvidos ativamente pelas células vivas e utilizados pela planta, como fonte de nitrogênio, na síntese de aminoácidos e proteínas (Stulen *et al.* 1998; Larcher 2000, Mansfield 2002).

Na exposição 3, este limiar não foi excedido, pois como visto houve aumento significativo da Asat. A capacidade fotossintética da folha frequentemente está relacionada às concentrações foliares de N, devido as taxas de compostos ricos em nitrogênio, principalmente, a rubisco que realiza a fixação do carbono atmosférico (Chen *et al.* 2012). Moraes *et al.* (2003) relacionaram aumentos na concentração de clorofila em folhas de *Tibouchina pulchra* à emissões de compostos nitrogenados na área de exposição. O aumento da assimilação promoveu maior investimento de biomassa das plantas expostas neste período e embora as plantas do NF tenham apresentado menor biomassa total, não houve diferença entre os tratamentos para nenhum parâmetro de crescimento analisado.

Por estarem em local de grande influência de tráfego de veículos, as concentrações foliares médias de N nas plantas mantidas na câmara NF foram maiores do que as obtidas por Klumpp *et al.* (1997), Furlan *et al.* (1999) e Moraes *et al.* (2000) em plantas e *Tibouchina pulchra* expostas em área considerada referência de baixas concentrações de poluentes. No presente estudo a média de N obtida na terceira exposição foi 26 mg g^{-1} N por massa seca de folhas enquanto que no RP Klumpp *et al.* (1997) obteve 13 mg g^{-1} ; Furlan *et al.* (1999) 18 mg g^{-1} em 1996 e 21 mg g^{-1} em 1997 e Moraes *et al.* (2000), 18 mg g^{-1} . Vale ressaltar que os períodos de estudo são diferentes e com isso muito provavelmente as emissões também devem ser.

Assumindo a possibilidade de influência da chuva na exposição 2, acredita-se que esta possa ter funcionado como fonte adicional de entrada de poluentes nas câmaras. Observa-se que durante a etapa C, a exposição 2 foi a que obteve os menores valores médios e medianos de acúmulo dos macronutrientes analisados (S e N), ainda que sem comprovação estatística. A lixiviação de elementos das folhas ocorre devido a troca de cátions (K e P, por exemplo) do interior das folhas por prótons encontrados na água da chuva (Lopes *et al.* 2009).

Grande variação na concentração de enxofre (S) encontrada nas plantas mantidas no AF também ocorreu na exposição 3, também sem diferença significativa entre os tratamentos. Nem sempre o SO₂ causa redução no crescimento. NO₂ e SO₂ atmosféricos, quando absorvidos em baixas concentrações por plantas pode apresentar efeito nutricional (Mansfield 2003). O SO₂ contido na atmosfera, o mais abundante entre os óxidos de enxofre, é absorvido prontamente pelas plantas através dos estômatos (Manninen *et al.* 1996, Manninen & Huttunen 2000). Segundo Szabo *et al.* (2003) a concentração de um elemento em folhas é uma medida relativa entre a quantidade absorvida do elemento e a quantidade de biomassa produzida, podendo haver uma diluição do elemento no interior de uma planta que apresentar intenso crescimento, isso foi observado na exposição 3, que apresentou os maiores valores de biomassa seca e não houve diferenças entre as exposições no tocante ao acúmulo foliar de SO₂ das plantas mantidas no NF.

Em duas exposições no experimento sob condições ambientais, lotes completos (n=12) mantidos no CEPEMA foram predados por formigas. O mesmo ocorreu na exposição 3 do experimento em CTA nas câmaras de ar não filtrado. Furlan *et al.* (1999, 2004) relacionam o aumento da perda de área foliar por herbívoros ao aumento das concentrações de nitrogênio e diminuição dos compostos fenólicos e taninos em indivíduos de *Tibouchina pulchra* expostos à poluição atmosférica na cidade de Cubatão. O aumento da concentração de N melhora a palatibilidade e o valor nutricional da planta e a diminuição de taninos, compostos secundários que funcionam como defesa da planta, além de tornar as folhas mais palatáveis debilita a capacidade de defesa da planta, contribuindo com os herbívoros, o que pode ter ocorrido no presente estudo, pois apenas plantas do tratamento ar não filtrado sofreram herbivoria.

A ACP mostra que ao lado esquerdo do gráfico estão localizadas as unidades amostrais referentes à exposição 4, deixando evidente a diferença entre as duas etapas. Unidades amostrais da etapa D referentes ao tratamento do AF encontram-se no lado negativo do eixo 1 e tratamento NF encontram-se no lado negativo do eixo 2; isso enfatiza a diferença encontrada entre os dois tratamentos. Nesta última exposição a variável de maior explicabilidade foi a razão raiz/parte aérea. Estudos apontam que a redução da razão está relacionada à ação de poluentes (Moraes *et al.* 2000, Karlsson *et al.* 2003, Szabo *et al.* 2003), neste estudo porém a resposta foi antagônica, tanto no estudo em campo quanto nas câmaras. Plantas expostas nas CTA não apresentaram diferenças entre os tratamentos nos valores de raiz/parte aérea em nenhuma exposição, contudo, na última exposição plantas mantidas no NF apresentam as maiores biomassas secas de raiz e caule.

Na última exposição, o aumento das TCR de número de folhas e diâmetro e valores absolutos de altura em plantas mantidas no NF, pode estar relacionado a maior concentração foliar de N encontrado nas plantas mantidas no ar ambiente.

Na etapa D, foram observadas reduções na Asat das plantas mantidas nas CTA não filtrado, neste período também foram observadas reduções nas concentrações de N. Segundo Klumpp *et al.* (2002) e Seufert (1990), poluentes oxidativos, como o O₃, também podem diminuir a entrada de nutrientes pelas raízes ou podem intensificar a lixiviação dos nutrientes das folhas, como uma consequência de danos à membrana. A tabela 10 indica que, quando comparados às exposições 2 e 3, na exposição 4 houve aumento das concentrações médias de O₃ no interior das câmaras e a figura 32 mostra que na cidade de Cubatão também houve aumento nas concentrações neste período.

Embora as concentrações tenham sido baixas, possivelmente junto à outros poluentes oxidativos o O₃ pode ter promovido a redução da fotossíntese nas plantas de *Tibouchina pulchra* expostas neste período através dos mecanismos já mencionados, como redução da síntese e/ou quantidade da rubisco (Farage & Long 1999), degradação da clorofila (Cho *et al.* 2011) entre outros. S.F. Silva (com. pessoal) observou o surgimento de injúrias visíveis características do estresse oxidativo promovido pelo O₃ em folhas de *Psidium guajava* Paluma expostas no mesmo período. Para o período não foram determinadas as concentrações foliares de enxofre.

Xu *et al.* (2009) observaram redução de Asat, gs e concentração de clorofila em cultivar de trigo sensível à poluição. Como já mencionado, alterações na assimilação do carbono podem ocorrer devido a alterações na enzima rubisco, exposições ao O₃ promovem redução da transcrição do RNA para a subunidade menor da rubisco e também da diminuição da expressão de genes relacionados à fotossíntese (Rai *et al.* 2011). Além disso, a redução de Asat pode ser causada diretamente pela exposição ao O₃ devido a aceleração da senescência, que é uma das respostas impostas pelo estresse por ozônio (Soja & Soja 1995, Gelang *et al.* 2000).

Um evento fisiológico conhecido em resposta à exposição ao ozônio é indução de formação de etileno. O etileno é um hormônio vegetal envolvido em processos fisiológicos importantes incluindo morte celular programada induzida por estresse. Este é formado como uma resposta ao O₃ e é responsável pelo desenvolvimento do dano (Pinto *et al.* 2010). Após exposição a altas concentrações de O₃, ocorre indução de formação de etileno, principal responsável pela aceleração da senescência (Schemmp *et al.* 2005), no presente estudo na última exposição foram observadas folhas em vários estágios de senescência em todas as plantas mantidas no NF (n=12), o que pode ter sido causado pela produção deste gás. Isto não foi observado nas plantas mantidas no AF. Além disso, embora não tenha sido monitorado, o etileno é um composto orgânico volátil que pode ser emitido em refinarias, ainda mais com a utilização do gás natural.

6. CONCLUSÃO

Considerando a redução de Asat e de alguns parâmetros de crescimento, assume-se que embora tenha havido redução de SO₂ com a troca do combustível, o aumento das concentrações de outros poluentes oxidativos, principalmente o NO₂, ultrapassou um possível efeito fertilizante, pois embora a Asat tenha aumentado, o crescimento foi reduzido, indicando que os indivíduos jovens de *Tibouchina pulchra* utilizaram os produtos fotoassimilados preferencialmente em manutenção e reparos de danos.

Em ambos os experimentos observou-se alterações em parâmetros de crescimento e de fotossíntese em resposta às diferentes fases de mudança do combustível utilizado pela refinaria. De modo geral, as plantas expostas em todas as áreas estudadas estiveram sob influência da contaminação atmosférica da região, porém, algumas regiões foram mais afetadas que outras. RP de fato é a área que sofre menos influência dos poluentes, enquanto que CM5 e CEPEMA, devido às suas localidades, são áreas mais expostas às emissões atmosféricas.

Embora a atmosfera de Cubatão seja contaminada por combinações de vários poluentes, cujas concentrações variam no tempo e no espaço, as respostas da exposição de indivíduos jovens de *Tibouchina pulchra* indicam que ao final do experimento em câmaras as plantas expostas estiveram sob influência de estresse oxidativo, apesar da troca do combustível.

Os resultados do presente estudo indicam que caso haja de fato futuros aumentos das concentrações de O₃ e NO_x a região mais prejudicada será a do Caminho do Mar, principalmente o CM5, devido à altitude e à dinâmica de formação deste poluente.

Não obstante, a análise conjunta dos resultados obtidos neste estudo juntamente com os resultados de acúmulo de metais e antioxidantes obtidos por outros pesquisadores em estudos realizados nos mesmos locais e períodos com *Tibouchina pulchra* promoverão um maior entendimento da situação a que de fato estas plantas foram expostas antes e durante a troca dos combustíveis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Agrawal, M. & Agrawal, S.B.** 1999. Effects of air pollution on plant diversity. *In*: M. Agrawal & S.B. Agrawal (eds.). Environmental pollution and plant responses. Lewis Publishers, Washington, pp. 137-152.
- Agrawal, M., Singh, B., Agrawal, S.B., Bell, J.N.B. & Marshall, F.** 2005. The effect of air pollution on yield and quality of mung bean grown in peri-urban areas of Varanasi. *Water, Air and Soil Pollution* 169: 239–254.
- Aidar, M.P.M., Godoy, J.R.L. & Joly, C.A.** 2001. Atlantic Forest succession over calcareous soil. PETAR, SP. *Revista Brasileira de Botânica* 24: 455-469.
- Ali, A., Alfarhan, A., Aldjain, I., Bokharid, N. & Khaled, W.A.T.** 2008. Photosynthetic responses of pea plants (*Pisum sativum* L. cv. Little marvel) exposed to climate change in Riyadh city, KSA. *African Journal of Biotechnology* 15: 2630-2636.
- Alonso, C. D. & Godinho, R.** 1992. A evolução da qualidade do ar em Cubatão. *Química Nova* 15: 126-136.
- Alves, P.L.C.A., Oliva, M., Cambraia, J. & Sant’Anna, R.** 1999. Efeitos da chuva ácida simulada e de um solo de Cubatão (SP) sobre parâmetros relacionados com a fotossíntese e a transpiração de plantas de soja. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal* 2: 7-14.
- ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica.** 2002. Atlas de energia elétrica no Brasil. ANEEL, Brasília.
- Arndt, U. & Schweizer, B.** 1991. The use of bioindicators for environmental monitoring in tropical and subtropical countries. *In*: H. Ellenberg, U. Arndt, B. Bretthauer, B. Ruthsatz & L. Steubing (eds.). Biological monitoring: signals from the environment. Vieweg & Sons, Eschborn, pp. 199-260.
- Asada, K.** 1999. The water-water cycle in chloroplasts: scavenging of active oxygens and dissipation of excess photons. *Plant Physiology of Plant Molecular Biology* 50:601-639.
- Ashmore, M.R.** 2005. Assessing the future global impacts of ozone on vegetation. *Plant, Cell and Environment* 28: 949-964.
- Ashnden, T.W.** 2003. Effects of wet deposited acidity. *In*: Bell, J.N.B. & Treshow, M. (eds.). Air pollution and plant life. John Wiley & Sons, Chichester pp. 237-250.

- Baier, M., Kandlbinder, A., G Ollack, D., and Dietz, K.J.** 2005. Oxidative stress and ozone: perception, signalling and response. *Plant and Cell and Environment* 28:1012– 1020.
- Baird, C.** 2002. A química e a poluição do ar na troposfera. *In:* C. Baird (ed.) *Química Ambiental*. Bookman, Porto Alegre, pp.107-123.
- Bataglia, O.C., Furlani, A.M.C., Teixeira, J.P.F., Furlani, P.R.. & Gallo, J.R.** 1983. Métodos de análise química de plantas. Instituto Agrônomo, Campinas, São Paulo Boletim técnico n°78.
- Benincasa, M.M.P.** 1988. Análise de crescimento de plantas (noções básicas). Departamento de Biologia Aplicada à Agropecuária. FUNEP, Jaboticabal.
- Bhardwaj, M.K., Bhardwaj, R. & Bhardwaj, A.** 2011. Studies in growth and biochemical responses in *Capsicum annuum* under SO₂ exposure. *Indian Journal Applied & Pure Biology* 26:129-134.
- Biswas, D.K., Xu, H., Li, Y.G., Sun, J.Z., Wang, X.Z., Han, X.G., Jiang, G.M.,** 2007. Genotypic differences in leaf biochemical, physiological and growth responses to ozone in 20 winter wheat cultivars released over the past 60 years. *Global Change Biology* 14: 46-59.
- Bray, E.A., Bailey-Senes, J. & Weretilny, K.E.** 2000. Responses in abiotic stress. *In:* B.B. Buchanan, W. Gruissen & R.L. Jones (eds.). *Biochemistry and molecular biology of plants*. American Society of Plant Physiologist, New York, pp. 1158-1203.
- Bulbovas, P., Moraes, R.M., Rinaldi, M.C.S., Cunha, A. L., Delitti, W.B.C. & Domingos, M.** 2010. Leaf antioxidant fluctuations and growth responses in saplings of *Caesalpinia echinata* Lam. (brazilwood) under an urban stressing environment. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73: 664 –670.
- Calatayud, V., Cerveró, J. & Sanz, J.M.** 2007. Foliar, Physiological and growth responses of tour maple species exposed to ozone. *Water, Air and Soil Pollution* 185: 293-254.
- Castagna, A., Nali, C., Ciompi, S., Lorenzini, G., Soldatni, G.F. & Ranieri, A.** 2001. Ozone exposure affects photosynthesis of pumpkin (*Cucurbita pepo*) plants. *New Phytologist* 152: 223-229.
- CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.** 2011. Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2010. Série Relatórios. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.

- Chang, L.W. & Cockerham, L.G.** 1994. Toxic metals in the environment. *In*: L.G. Cockerham & B.S. Shane.(eds.). Basic environmental toxicology. CRC Press, New York, pp. 109-132.
- Chen, J., Wua, F.H., Liu, T.W., Chena, L., Xiaoa, Q., Dong, X.J., He, J.X., Pei, Z.M. & Zhenga, H.L.** 2012. Emissions of nitric oxide from 79 plant species in response to simulated nitrogen deposition. *Environmental Pollution* 160: 192 e 200.
- Chen, Z., Chen, Y., Du, G., Wu, X., Li, F.,** 2010. Effects of 60- day NO₂ fumigation on growth, oxidative stress and antioxidative response in *Cinnamomum camphora* seedlings. *Journal of Zhejiang University- Science* 11: 190-199.
- Cho, K., Tiwari, S., Agrawal, S.B., Agrawal, M.T.N.L., Shibato, J., Agrawal, G.K., Kubo, A. & Rakwal, R.** 2011. Tropospheric ozone and plants: absorption, responses, and consequences. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 212:62-97.
- Cunha, A.L.** 2006. Avaliação do crescimento de plantas jovens de *Caesalpinia echinata* Lam. (pau-brasil) expostas à poluição aérea em diferentes regiões da cidade de São Paulo, SP. Dissertação de Mestrado. Instituto de Botânica, São Paulo.
- Dafré-Martinelli, M., Nakazato, R.K., Dias, A.P.L., Rinaldi, M.C.S. & Domingos, M.** 2011. The redox state of *Ipomoea nil* 'Scarlet O'Hara' growing under ozone in a subtropical area. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74: 1645 –1652.
- Deepak, S.S. & Agrawal, M.** 1999. Growth and yield responses of wheat plants to elevated levels of CO₂ and SO₂, singly and in combination. *Environmental Pollution* 104: 411-419.
- Deepak, S.S. & Agrawal, M.** 2001. Influence of elevated CO₂ on the sensitivity of two soybean cultivars to sulphur dioxide. *Environmental and Experimental Botany* 46:81-91.
- Di Baccio, D., Castagna, A., Etti, E., Sebastiani, L. & Ranieri, A.** 2008. Could the differences in O₃ sensitivity between two poplar clones be related to a difference in antioxidant defense and secondary metabolic response to O₃ influx? *Tree Physiology* 28: 1761–1772.
- Dias, D.P. & Marengo, R.A.** 2006. Photoinhibition of photosynthesis in *Minqartia guianensis* and *Swietenia macrophylla* inferred by monitoring the initial fluorescence. *Photosynthetica* 44: 235-240.

- Dias, A.P.L., Dafré, M., Rinaldi, M.C.S. & Domingos, M.** 2011. How the redox state of tobacco 'Bel-W3' is modified in response to ozone and other environmental factors in a sub-tropical area? *Environmental Pollution* 159: 458-465.
- Dizengremel, P., Thiec, D. L., Bagard, M. & Jolivet, Y.** 2008. Ozone risk assessment for plants: Central role of metabolism-dependent changes in reducing power. *Environmental Pollution* 156: 11-15.
- Domingos, M., Klumpp, A. & Klumpp, G.** 1998. Air pollution impact on the Atlantic Forest at the Cubatao region, SP, Brazil. *Ciência & Cultura* 50: 230-236.
- Domingos, M., Klumpp, A., Rinaldi, M.C.S., Klumpp, G., Modesto, I. F. & Delitti, W.B.C.** 2003. Combined effects of air and soil pollution by fluoride emissions on *Tibouchina pulchra* Cogn., at Cubatão, SE Brazil, and their relations with aluminium. *Plant and Soil, Holanda* 249: 297-308.
- Domingos, M., Klumpp, A. & Klumpp, G.** 2009. Poluição atmosférica, uma ameaça à Floresta Atlântica da Reserva Biológica de Paranapiacaba. *In: M.I.M.S.Lopes, M.Kirizawa & M.M.R.F.Melo (eds.). Patrimônio da Reserva Biológica do Alto da Serra de Paranapiacaba. A antiga Estação Biológica do Alto da Serra. São Paulo, Instituto de Botânica, pp. 165-183.*
- Emberson, L.** 2003. Air pollution impacts on crops and forests: an introduction. *In: L. Emberson, M.R. Ashmore & F. Murray (eds.). Air Pollution Impacts on Crops and Forests: a global assessment. Imperial College Press, London, pp. 3-29.*
- Epstein, E.** 1975. Nutrição mineral das plantas: princípios e perspectivas. Livros técnicos e científicos. EDUSP, São Paulo.
- Farage, P.K. & Long, S.P.** 1999. The effects of ozone fumigation during leaf development on photosynthesis of wheat and pea: an in vivo analysis. *Photosynthesis Research* 59: 1-7.
- Farmer, A.** 2003. Effects of particulates. *In: J.N.B. Bell & M. Treshow (eds.). Air Plant and Plant Life. John Wiley & Sons, LTD, New York, pp. 187-189.*
- Fernández, I. G.** 2009. Flujos estomáticos de ozono y sus efectos sobre La vegetación. Relaciones dosis-respuesta. Tese de doutorado. Universitat Autònoma de Madrid, Madrid.
- Fiscus, E.L., Booker, F.L., Burkey, K.O.,** 2005. Crop responses to ozone: uptake, modes of action, carbon assimilation and partitioning. *Plant, Cell & Environmental* 28: 997-1011.

- Foyer, C.H. & Noctor, G.** 2005. Oxidant signaling in plants: a re-evaluation of the concept of oxidative stress in a physiological context. *Plant, Cell & Environment* 28: 1056-1071.
- Freedman, B.** 1995. Environmental ecology. The ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses. Academic Press, San Diego.
- Fuhrer, J., Skärby, L. & Ashmore, M.R.** 1997. Critical levels for ozone effects on vegetation in Europe. *Environmental Pollution* 97: 91-106.
- Furlan, C. M.** 1998. Efeitos da poluição aérea de Cubatão sobre o conteúdo de nitrogênio, fibras, ligninas e substâncias fenólicas foliares e atividade herbivórica em *Tibouchina pulchra* Cogn. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- Furlan, C.M., Salatino, A. & Domingos, M.** 1999. Leaf contents of nitrogen and phenolic compounds and their bearing on the herbivore damage to *Tibouchina pulchra* Cogn. (Melastomataceae), under the influence of air pollutants from industries of Cubatão, São Paulo. *Revista Brasileira de Botânica* 22: 317–23.
- Furlan, C.M., Salatino, A., Domingos, M.** 2004. Influence of air pollution on leaf chemistry, herbivore feeding and gall frequency on *Tibouchina pulchra* leaves in Cubatão (Brazil). *Biochemical Systematics and Ecology* 32: 253 – 263.
- Furlan, CM, Domingos, M. & Salatino, A.** 2007. Effects of initial climatic conditions on growth and accumulation of fluoride and nitrogen in leaves of two tropical tree species exposed to industrial air pollution. *The Science of the Total Environment* 374: 399-407.
- Furlan, C.M., Moraes, R.M., Bulbovas, P., Sanz, M.J. & Salatino, A.** 2008. *Tibouchina pulchra* (Cham.) Cogn., a native Atlantic Forest species, as a bio-indicator of ozone: Visible injury. *Environmental Pollution* 152: 361-365.
- Gelang J., Pleijel H., Sild E., Danielsson H., Younis S. & Selldén G.** 2000. Rate and duration of grain filling in relation to flag leaf senescence and grain yield in spring wheat (*Triticum aestivum*) exposed to different concentrations of ozone. *Physiology Plantarum* 110: 366-375.
- Gimeno, B.S., Bermejo, U., Reinert, R.A., Zheng, Y. & Barnes, J.** 1999. Adverse effects of ambient ozone on watermelon yield and physiology at rural site in Eastearn Spain. *New Physiology* 144: 245-260.

- Gimeno, B.S., Bermejo, V., Sanz, J., de La Torre, D. & Elvira, S.** 2004. Growth response to ozone of annual species from Mediterranean pastures *Environmental Pollution* 132: 297–306.
- Govindaraju, M., Ganeshkumar, R.S., Suganthi, P., Muthukumaran, V.R. & Visvanathan.** 2010. Impact assessment of air pollution stress on plant species through biochemical estimations. *World Academy of Science, Engineering and Technology* 72: 935-938.
- Grantz, D.A. & Yang, S.** 2000. Ozone impacts on allometry and root hydraulic conductance are not mediated by source limitation not developmental age. *Journal of Experimental Botany* 51: 919–927.
- Grantz, D.A., Garner, J.H.B. & Johnson, D.W.** 2003. Ecological effects of particulate matter. *Environment International* 29: 213–239.
- Gravano, E., Bussottia, F., Strasser, R.J. Schaud, M., Novak, Skelly, J. & Tani, C.** 2004. Ozone symptoms in leaves of woody plants in open-top chambers: ultrastructural and physiological characteristics. *Physiologia Plantarum* 121: 620–633.
- Gulke, N.E. & Balduman, L.** 1999. Deciduous conifers: high N deposition and O₃, exposure effects on growth and biomass allocation in *Ponderosa pine*. *Water, Air and Soil Pollution* 116: 235-248.
- Guidi, L., Cagno, R. & Soldatini, G.F.** 2000. Screening of bean cultivars for their response to ozone as evaluated by visible injury and leaf chlorophylls fluorescence. *Environmental Pollution* 107: 349-355.
- Gutberlet, J.** 1996. Cubatão: desenvolvimento, exclusão social e degradação ambiental. Edusp/FAPESP, São Paulo.
- Halliwell, B.** 2006. Reactive species and antioxidants. Redox biology is a fundamental theme of aerobic life. *Plant Physiology* 141: 312-322.
- Heath, R.L.** 2008. Modification of the biochemical pathways of plants induced by ozone: What are the varied routes to change? *Environmental Pollution* 155: 453-463.
- Horswill, P., O'Sullivan, O., Phoenix, G.K., Lee, J.A. & Leake, J. R.** 2008. Base cation depletion, eutrophication and acidification of species-rich grasslands in response to long-term simulated nitrogen deposition. *Environmental Pollution* 155: 336-349.
- Iriti, M. & Faoro, F.** 2007. Oxidative stress, the paradigm of ozone toxicity in plants and animals. *Water, Air and Soil Pollution* 187: 285–301.

- Jaeschke, W.** 1997 Chemistry Module. *In* D.Klockow, H.T. Targa & W. Vautz (eds.). Air pollution and vegetation damage in the tropics – the Serra do Mar as an example – Final Report 1990–1996. Geesthacht GmbH, Geesthacht, pp. III 1–III 77.
- Karlsson, P.E., Uddling, J., Skärby, L., Wallin, G. & Selldén, G.** 2003. Impact of ozone on the growth of birch (*Betula pendula*) saplings. *Environmental Pollution* 124: 485-495.
- Klumpp, A., Klumpp, G. & Domingos, M.** 1996a. Bio-indication of air pollution in the tropics. The active monitoring programme near Cubatão, Brazil. *Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft* 56: 27-31.
- Klumpp, A., Klumpp, G., Domingos, M. & Silva, M.D.** 1996b. Fluoride impact on native tree species of the Atlantic Forest near Cubatão. *Water, Air, and Soil Pollution* 87: 57-71.
- Klumpp, A., Klumpp, G. & Domingos, M.** 1994. Active biomonotoring at Serra do Mar near the industrial complex of Cubatão, Brazil. *Environmental Pollution* 85: 109-16.
- Klumpp, A., Domingos, M., Klumpp, G. & Guderian, R.** 1997. Vegetation module. *In*: D. Klockow, H.T. Targa & W. Vautz (eds). *Air Pollution and Vegetation Damage in the Tropics - the Serra do Mar as an example-Final Report 1990-1996*. GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht, pp. V.1-V47.
- Klumpp, A., Domingos, M., Moraes, R. M. & Klumpp, G.** 1998. Effects of complex air pollution on tree species of the Atlantic Rain Forest near Cubatão, Brazil. *Chemosphere* 36: 989–994.
- Klumpp, G., Furlan, C. M., Domingos, M. & Klumpp, A.** 2000a. Response of stress indicators and growth parameters of *Tibouchina pulchra* Cogn. exposed to air and soil pollution near the industrial complex of Cubatao, Brazil. *Science of Total Environment* 246: 79-91.
- Klumpp, A., Domingos, M. & Pignata, M.L.** 2000b. Air pollution and vegetation damage in South America: state of knowledge and perspectives. *In*: Agrawal, S.B. & Agrawal, M. (eds.). *Environmental pollution and plant responses*. Lewis Publishers, Washington D.C. pp. 111-138.
- Klumpp, A., Domingos, M. & Klumpp, G.** 2002. Foliar nutrient contents in tree species of the atlantic rain forest as influenced by air pollution from the Industrial Complex of Cubatão, SE-Brazil. *Water, Air, and Soil Pollution* 133: 315–333.

- Klumpp, A., Ansel, W., Klumpp, G., Vergne, P., Sifakis, N., Sanz, M.J., Rasmussen, S., Rø-Poulsen, H., Ribas, À., Peñuelas, J., Kambezidis, H., He, S., Garrec, J.P. & Calatayud, V.** 2006. Ozone pollution and ozone biomonitoring in European cities Part II. Ozone-induced plant injury and its relationship with descriptors of ozone pollution. *Atmospheric Environment* 40: 7437-7448.
- Kouterick, K.B., Skelly, J.M., Fredericksen, T.S., Steiner, K.C., Kolb, T.E., Ferdinand.** 2000. Foliar injury, leaf gas exchange and biomass responses of *Prunus serotini* Ehrh. to ozone exposure. *Environmental Pollution* 107: 117-126.
- Krupa, S. V.** 1997. Air pollution, people and plants: an introduction. APS Press, Minnesota.
- Krupa, S., Mcgrath, M.T., Andersen, C.P., Booker, F.L., Burkey, K.O., Chappelka, A.H., Chevone, B.I., Pell, E.J. & Zilinskas, B.A.** 2001. Ambient ozone and plant health. *Plant Disease* 85-4-12.
- Larcher, W.** 2000. O balanço de carbono das plantas. *In: W. Larcher (ed.). Ecofisiologia Vegetal. RiMa Artes e Textos, São Carlos, pp. 69-226.*
- Legge, A.H. & Krupa, S.V.** 2002. Effects of sulphur dioxide. *In: J.N.B. Bell & M. Treshow (eds.). Air Pollution and Plant Life. John Wiley & Sons, Chichester pp. 135-162.*
- Leitão Filho, H.F., Pagano, S.N., Cesar, O., Timoni, J.L. & Rueda, J.J.** 1993. Ecologia da Mata Atlântica em Cubatão. EDUNESP, Rio Claro.
- Long, S.P. & Naidu, S.L.** 2002. Effects of oxidants at the biochemical, cell and physiological levels, with particular reference to ozone. *In: J.N.B. Bell & M. Treshow (eds.). Air Pollution and Plant Life. John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, pp. 69-118.*
- Lopes, M.I.M.S., Santos, A.R., Moraes, R.M. & Kirizwa, M.** 2009. Ciclagem de nutrientes e alterações no solo induzidas pela poluição atmosférica. *In: M.I.M.S. Lopes, M. Kirizawa, & M.M.R.F. Melo. Patrimônio da Reserva Biológica Alto da Serra de Paranapiacaba. Instituto de Botânica, São Paulo, pp.137-164.*
- Manninen, S. & Huttunen, S.** 2000. Response of needle sulphur and nitrogen concentrations of Scots pine versus Norway spruce to SO₂ and NO₂. *Environmental Pollution* 107:421-436.
- Manninen, S., Huttunen, S., Rautio, P. & Rerämäki, P.** 1996. Assessing the critical levels of SO₂ for Scots pine *in situ*. *Environmental Pollution* 93:24-38.

- Manning, W.L.** 2003. Detecting plants effects is necessary to give biological significance to ambient ozone monitoring data and predictive ozone standards. *Environmental Pollution* 126: 375-379.
- Mansfield, T.A.** 2003. Nitrogen oxides: old problems and new challenges. In: J.N.B. Bell & M. Treshow (eds.). *Air pollution and plant life*. John Wiley & Sons England, pp. 119-133.
- Marenco, R. A., Neves, T.S., Camargo, M.A.B., Dias, P.D., Costa, G.G. & Rodrigues, J.C.** 2007. Fotoinibição dinâmica da fotossíntese em árvores de dossel da Amazônia Central. *Revista Brasileira de Biociências* 5:150-152.
- Marques, I.A. & L.E. Anderson, 1986.** Effects of arsenite, sulfite and sulfato on photosynthetic carbon metabolism in isolated pea (*Pisum sativum* L., cv Little Marvel) chloroplasts. *Plant Physiology* 82: 488-493.
- Marshall, F.M.** 2003. Effects of air pollutants in developing countries. In: J.N.B. Bell & M. Treshow (eds.). *Air Pollution and Plant Life*. John Wiley & Sons LTD, England, pp. 407-410.
- Mayer, R., Liess, S., Lopes, M.I.M.S. & Kreutzer, K.** 2000. Atmospheric pollution in a Tropical Rain Forest: effects of deposition upon biosphere and hydrosphere II. Fluxes of chemicals and element com budgets. *Water, Air and Soil Pollution* 121: 79-92.
- Mazzoni-Viveiros, S. & Trufem, S.F.B.** 2004. Efeitos da poluição aérea e edáfica no sistema radicular de *Tibouchina pulchra* Cogn. (Melastomataceae) em área de Mata Atlântica: associações micorrízicas e morfologia. *Revista Brasileira de Botânica* 27: 337-348.
- McAinsh, M., Evans, N.H., Montgomery, L.T. & North, K.** 2002. Calcium signalling in stomatal responses to pollutants. *New Phytologist* 153: 441– 447.
- Mittler, R.** 2002. Oxidative stress, antioxidants and stress tolerance. *Trends in Plant Science* 7: 405-410.
- Moraes, R.M.** 1999. Fotossíntese líquida e respostas bioindicadoras da poluição aérea em indivíduos jovens de *Tibouchina pulchra* Cogn. (Melastomataceae), em Cubatão, SP. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Moraes R. M, Delitti W. B. C & Moraes J. A. P. V.** 2000a. Respostas de indivíduos jovens de *Tibouchina pulchra* Cogn. à poluição aérea de Cubatão, SP: fotossíntese líquida, crescimento e química foliar. *Revista Brasileira de Botânica* 23: 441-447.

- Moraes, R. M., Delliti, B.C., de Moraes, J.A.V.P.** 2000b. Fotossíntese líquida e crescimento de *Tibouchina pulchra* Cogn. nas proximidades de indústrias petroquímicas em Cubatão, SP. *Hoehnea* 27: 77-85.
- Moraes, R. M., Klumpp, A., Furlan, C. M., Klumpp, G., Domingos, M., Rinaldi, M. C. S. & Modesto, I.** 2002. Tropical fruits trees as bioindicators os industrial air pollution in southeast Brazil. *Environment International* 28: 367 – 374.
- Moraes, R. M., Delitti, W.B.C. & Moraes, J.A.P.V.** 2003. Gas exchange, growth and chemical parameters in a native Atlantic Forest tree species in polluted areas of Cubatao, Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 54: 339 – 345.
- Moraes, R.M., Furlan, C.M., Bulbovas, P., Domingos, M., Meirelles, S.T., Delitti, W.B.C., Salatino, A. & Sanz, M.J.** 2004. Photosynthetic responses of tropical trees to short-term exposure to ozone. *Photosynthetica* 42: 291-293.
- Moraes, R.M., Bulbovas, P., Furlan, C.M., Domingos, M., Meirelles, S.T., Delitti, W.B.C. & Sanz, M.J.** 2006. Physiological responses of saplings of *Caesalpinia echinata* Lam., a Brazilian tree species, under ozone fumigation. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 63: 306-312.
- Morgan, P. B., Ainsworth E.A. & Long, S. P.** 2003. How does elevated ozone impact soybean? A meta-analysis of photosynthesis, growth and yield. *Plant, Cell and Environment* 26: 1317–1328.
- Mudd, J.B.** 1996. Biochemical basis for the toxicity of ozone. *In*: M. Yunus & M. Iqbal (eds.). *Plant Response to Air Pollution*. Jonh Wiley & Sons Ltd., New York, pp. 267-283.
- Nali, C., Paoletti, E., Marabottini, R., Della Rocca, G., Lorenzini, G., Paolacci, A.R., Ciaffi, M. & Badiani, M.** 2004. Ecophysiological and biochemical strategies of response to ozone in Mediterranean evergreen broadleaf species. *Atmospheric Environment* 38: 2247-2257.
- Noctor, G. & Foyer, C.H.** 1998. Ascorbate and glutathione: keeping active oxygen under control. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology* 49: 249-279.
- Novak, K., Schaub, M., Fuhrer, J., Skelly, J.M., Hug, C., Landolt, W. & Bleuler, P., Kräuchi, N.** 2005. Seasonal trends in reduced leaf gas exchange and ozone-induced foliar injury in three ozone sensitive woody plant species. *Environmental Pollution* 136: 33-45.

- Oguntimehin, I. & Sakugawa, H.** 2009. Interactive effects of simultaneous ozone and fluoranthene fumigation on the eco-physiological status of the evergreen conifer, Japanese red pine (*Pinus densiflora* Sieb et. Zucc.). *Ecotoxicology* 18:100–109.
- Ort, D.R.** 2001. When there is too much light. *Plant Physiology* 125: 29-32.
- Pandey, J. & Agrawal, M.** 1994. Evaluation of air pollution phytotoxicity in a seasonally dry tropical urban environment using three woody perennials. *New Phytologist* 126: 53-61.
- Paoletti, E. & Grulke, N.E.** 2005. Does living in elevated CO₂ ameliorate tree response to ozone? A review on stomatal responses. *Environmental Pollution* 137: 483-493.
- Paoletti, E., C. Nali and G. Lorenzini.** 2007. Early responses to acute ozone in two *Fagus sylvatica* clones differing in xeromorphic adaptations: photosynthetic and stomatal processes, membrane and epicuticular characteristics. *Environmental Monitoring Assessment* 128: 93–108.
- Paoletti, E., Ranieri, A. & Lauteri, M.** 2008. Moving toward effective ozone flux assessment. *Environmental Pollution* 156: 16–19.
- Pei, Z.M., Murata, Y., Benning, G., Thomine, S., Kùsener, B., Allen, G.J., Grill, E., Schroeder, J.I.,** 2000. Calcium channels activated by hydrogen peroxide mediate abscisic acid signalling in guard cells. *Nature* 406, 731 e734.
- Pell, E.J., Eckardt, N.A. & Glick, R.E.** 1994. Biochemical and molecular basis for impairment of photosynthetic potential. *Photosynthetic Research* 39: 453-462.
- Pell, E.J., Schlaghauser, D. & Arteca, R.** 1997. Ozone-induced oxidative stress: mechanisms of action and reaction. *Physiologia Plantarum* 100: 264-273.
- Pensa, M. Liblik, V. & Jalkanen, R.** 2004. Temporal changes in the state of a pine stand in a bog affected by air pollution in Northeast Estonia. *Water, Air, and Soil Pollution* 159: 87–99, 2004.
- Pina, J.M. & Moraes, R.M.** 2010. Gas exchange, antioxidants and foliar injuries in saplings of a tropical woody species exposed to ozone. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73: 685 –691.
- Pompéia, S.L., Pradella, D.Z.A., Martins, S.E., Santos, R.C. & Diniz, K.M.** 1989. A sementeira aérea na Serra do Mar em Cubatão. *Ambiente* 3: 13-19.

- Pompéia, S.L.** 1997. Sucessão secundária da Mata Atlântica em áreas afetadas pela poluição atmosférica Cubatão, SP. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Pompéia, S.L.** 2000. Respostas das plantas nativas brasileiras à poluição. In: W. Larher. *Ecofisiologia Vegetal*. RiMa, São Carlos, pp. 449-454.
- Prado Filho, J. F. O.** 1993. Uso de bioindicadores para monitoramento do ar. *Ambiente* 7: 57-64.
- Rai, R., Rajput, M., Agrawal, M. & Agrawal, S. B.** 2011. Gaseous air pollutants: A review on current and future trends of emissions and impact on agriculture. *Journal of Scientific Research* 55: 77-102.
- Resolução CONAMA 03/1990**, de 28/06/1990, dispõe sobre os padrões de qualidade do ar previstos no PRONAR. Publicação DOU: 22/08/1990, pp. 15937-15939.
- Robinson, J.M & Britz, S.J.** 2000. Tolerance of a field grown soybean cultivar to elevated ozone level is concurrent with higher leaflet ascorbic acid level, higher ascorbate-dehydroascorbate redox status, and long term photosynthetic productivity. *Photosynthesis Research* 64: 77–87.
- Sandermann, H.** 2004. Molecular ecotoxicology of plants. *Trends in Plant Science* 9: 406–413.
- Saqib, M., Ahmad, A. & Ansari, K.** 2010. Morphological and physiological responses of *Croton bonplandianum* Baill. to air pollution. *Ecoprint* 17: 35-41.
- Schaub, M., Skelly, J.M., Steiner, K.C., Davis, D.D., Pennypacker, S.P., Zhang, J., Ferdinand, J.A., Savage, J.E. & Stevenson, R.E.** 2003. Physiological and foliar injury responses of *Prunus serotina*, *Fraxinus americana*, and *Acer rubrum* seedlings to varying soil moisture and ozone. *Environmental Pollution* 124: 307-320.
- Schemmp H., Hippeli S. & Elstner E. F.** 2005. Air Pollution: gases as inducers of plant damage In: B. Hock & E. F. Elstner. *Plant toxicology*. Marcel Dekker, New York, p. 151-190.
- Schreiber, U., Schliwa, U. & Biber, W.** 1986. Continuous recording of photochemical and nonphotochemical chlorophyll fluorescence quenching with a new type of modulation fluorometer. *Photosynthesis Research* 51–62.
- Schützendübel, A. & Polle, A.** 2002. Plant responses to abiotic stresses: heavy metal-induced oxidative stress and protection by mycorrhization. Antioxidants and Reactive Oxygen Species in Plants Special Issue. *Journal of Experimental Botany* 53: 1351-1365

- Seufert, G.** 1990. Flow rates of ions in water percolating through a model ecosystem with forest trees. *Environ. Pollut.* 68, 231–252.
- Shan Y.** 1998. Effects of simulated acid rain on *Pinus densiflora*: inhibition of net photosynthesis by the pheophytization of chlorophyll. *Water, Air and Soil Pollution*. V. 103. 121-127.
- Shukla, V. & Upreti, D.K.** 2008. Effect of metallic pollutants on the physiology of lichen, *Pyxine subcinerea* Stirton in Garhwal Himalayas. *Environmental Monitoring Assessment* 141:237-243.
- Smith, G., Coulston, J., Jepsen, E. & Prichard, T.** 2003. A national ozone biomonitoring program – results from field surveys of ozone sensitive plants in northeastern forests (1994-2000). *Environmental Monitoring and Assessment* 87: 271-291.
- Soja, G. & Soja, A.M.** 1995. Ozone effects on dry matter partitioning and chlorophyll fluorescence during plant development of wheat. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 1461-1466.
- Stulen, I., Perez-Soba, M., De Kok, L. J. & Van Der Eerden, L.** 1998. Impact of gaseous nitrogen deposition on plant functioning. *New Phytologist* 139: 61-70.
- Szabo, A.V., Domingos, M., Rinaldi, M.C.S., Delitti, W.B.C.** 2003. Acúmulo foliar de enxofre e suas relações com alterações no crescimento de plantas jovens de *Tibouchina pulchra* Cogn. (Melastomataceae) expostas nas proximidades do pólo industrial de Cubatão, SP. *Revista Brasileira de Botânica* 26: 379–390.
- Troppmair, H. & Ferreira, M.E.M.C.** 1987. Cobertura vegetal, poluição aérea e deslizamento na Serra do Mar. *Geografia* 12: 117:129.
- Van Kooten, O. & Snel, J.S.** 1991. The use of chlorophyll fluorescence nomenclature in plant stress physiology. *Photosynthesis Research*. 25: 147–150.
- VDI - Verein Deutscher Ingenieure.** 2003. Biological measuring techniques for the determination and evaluation of effects of air pollutants on plants (bioindication). Determination and evaluation of the phytotoxic effects of photooxidants. Method of the standardized tobacco exposure. VDI 3957/6. VDI/DIN Handbuch Reinhaltung der Luft, Vol. 1a, Beuth, Berlin.

- Weigel, H. J & Bender, J.** 2009. Atmospheric composition – a threat to crop growth and health? *In*: F. Feldmann, D.V. Alford, & C. Furk (eds.). Crop Plant Resistance to Biotic and Abiotic. Selbstverlag, Berlin, pp. 22-32.
- Wellburn, A.R.** 1990. Why are atmospheric oxides of nitrogen usually phytotoxic and not alternative fertilizers? *New Phytologist* 115: 395-429.
- Willekens, H.; W.V. Camp; M.V. Montagu; D. Inzé; C. Langebartels & H. Sandermann.** 1994. Ozone, sulfur dioxide, and ultraviolet B have similar effects on mRNA accumulation of antioxidant genes in *Nicotiana plumbaginifolia* L. *Plant Physiol.* 106: 1007-1014.
- Witting, V.E., Ainsworth, E.A. & Long, S.P.** 2007. To what extent do current and projected increases in surface ozone affect photosynthesis and stomatal conductance of trees? A meta-analytic review of the last 3 decades of experiments. *Plant, Cell and Environment* 30: 1150-1162.
- Xu, H., Chen, S.B., Buswas, D.K. Li, Y.G & Jiang, G.M.** 2009. Photosynthetic and yield responses of an old and a modern winter wheat cultivars to short-term ozone exposure. *Photosynthetica* 47: 247-254.
- Zagatto, E.A.G., Jacintho, A.O., Reis, B.F., Krug, F.J., Bergamin Filho, H., Pessenda, L.C.R., Moratti, J. & Gine, M.F.** 1981. Manual de análise de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo. CENA/Universidade de São Paulo, Piracicaba.