

Eriane Justo Luiz Savóia

**Potencial de *Tradescantia pallida* cv. Pupurea
para acumular metais pesados oriundos da
poluição atmosférica particulada na região do
grande ABC paulista**

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

SÃO PAULO

2013

Eriane Justo Luiz Savóia

**Potencial de *Tradescantia pallida* cv. Pupurea
para acumular metais pesados oriundos da
poluição atmosférica particulada na região do
grande ABC paulista**

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

ORIENTADORA: DRA. MARISA DOMINGOS

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

Savóia, Eriane Justo Luiz

S268p Potencial de *Tradescantia pallida* cv Purpurea para acumular metais pesados oriundos da poluição atmosférica particulada na região do grande ABC paulista / Eriane Justo Luiz Savóia -- São Paulo, 2013.
143 p. il.

Tese (Doutorado) -- Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2013
Bibliografia.

1. Metais pesados. 2. Material particulado. 3. *Tradescantia pallida*. I. Título

CDU: 581.19

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis”.

José de Alencar

Dedico

***Aos meus pais José e Dionéia, pelo eterno amor e por tudo que sou;
Ao meu marido Fabrício, pela cumplicidade e por completar o que sou;
À minha filha Rafaela, o colorido da minha vida e a melhor parte de mim.***

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora Dra. Marisa Domingos, por toda habilidade e disponibilidade em transmitir e compartilhar seus vastos conhecimentos, contribuindo sempre para a formação de novos pesquisadores. Além disto, por todo seu equilíbrio, sabedoria e tranquilidade, que a tornam uma pessoa muito especial. Que ela continue sempre com este dom, de colocar as palavras certas nas horas certas, nos fazendo sempre acreditar que somos capazes e que tudo dará certo. Mais um trabalho ao lado dela e, mais uma vez, a certeza de que tive alguém muito profissional e querida no meu caminho.

Ao Serviço Municipal de Saneamento Ambiental de Santo André (SEMASA), em especial ao Departamento de Gestão Ambiental, por autorizar e fornecer condições para a execução do trabalho. E principalmente, por acreditar na ideia e em minha capacidade para a realização do mesmo.

Aos amigos da Gerência de Educação e Mobilização Ambiental do SEMASA, por todo auxílio nos cuidados com as plantas, medições dos fatores climáticos, transporte das amostras, preparo de canteiros e apoio em todas as fases da pesquisa. Sem esta equipe, com certeza tudo teria sido muito mais difícil. A todos, que direta ou indiretamente me auxiliaram, meus mais sinceros agradecimentos.

À Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), por permitir o uso do espaço das estações de monitoramento da qualidade do ar para a exposição das plantas, além da realização de toda a parte analítica do trabalho.

Ao Dr. Gilson Alves Quináglia, gerente do Setor de Análises Toxicológicas da CETESB e seus colaboradores, por toda sua receptividade no laboratório e por autorizar e realizar as análises dos metais no material foliar e filtros de PTS e, desta forma, contribuir significativamente para a realização deste trabalho.

Ao Msc. Francisco Jorge Ferreira, gerente do Setor de Química Orgânica da CETESB e seus colaboradores, por autorizar e realizar as análises complementares dos metais nas amostras de plantas e filtros, o que enriqueceu significativamente a pesquisa.

À Maria Cristina Neuschaffer de Oliveira, gerente do Setor de Amostragem e Análise do Ar da CETESB e seus colaboradores, por ceder as amostras de filtros de partículas totais em suspensão e disponibilizar os dados referentes a estes filtros.

Ao Sr. Ivo Freitas, técnico ambiental I do Setor de Análises Toxicológicas da CETESB, por toda sua atenção, dedicação, profissionalismo e compromisso com o trabalho de digestão das amostras.

Ao Msc. Francisco José Viana de Castro, técnico ambiental II do Setor de Análises Toxicológicas da CETESB, por todo seu empenho em analisar as amostras no forno de grafite.

Ao André Madeira, técnico da estação de tratamento de águas de Santo André (ETA-Guararará), por todo o auxílio na lavagem, medição, pesagem e secagem das folhas das plantas.

Às doutoras Regina Maria de Moraes (Instituto de Botânica), Ana Maria Graciano Figueiredo (IPEN-USP) e Regiani Carvalho de Oliveira (USP) pela participação e contribuições durante o exame de qualificação.

Ao meu primo Alex Cavanha Ferreira, por disponibilizar parte do seu tempo para registrar lindas fotos da planta.

A querida amiga Dra. Eliane Tigre Guimarães Sant'Anna, por toda sua disposição em auxiliar sempre. Muito obrigada pela ajuda na busca dos artigos que enriqueceram a tese.

Ao meu amado pai, que desde o início muito me apoiou e forceu por mais esta conquista, mas infelizmente e inesperadamente nos deixou pouco antes da conclusão. A ele, meu eterno amor e gratidão. E à minha mãe, por todo exemplo de coragem e força, que me inspiram a seguir sempre.

Ao meu marido Fabrício, pela compreensão nos muitos momentos de ausência e pelo apoio em todas as horas.

À minha filha Rafaela, pelo simples fato de existir e ser a força motriz da minha vida. Todo esforço é por ela e para ela.

Ao Instituto de Botânica por toda a oportunidade de desenvolvimento desta pesquisa e crescimento profissional.

E acima de tudo e qualquer coisa, agradeço a Deus, pelo dom da vida e oportunidades de aprendizado e crescimento.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1	1
1. Introdução Geral	2
1.1. Poluição Atmosférica	2
1.2. Material Particulado	4
1.3. As plantas e a poluição aérea	8
1.4. As plantas como bioindicadoras da poluição atmosférica	14
2. Objetivos	17
3. Composição da tese	17
CAPÍTULO 2	
Metais pesados associados ao material particulado do ABC paulista	18
1. Introdução	19
2. Materiais e métodos	22
2.1. A região do ABC	22
2.2. Locais de estudo e periodicidade de obtenção de amostras de PTS	24
2.3. Aquisição de filtros de partículas totais em suspensão (PTS) e dos dados das concentrações de PTS e MP ₁₀	25
2.4. Preparo das amostras de filtros de PTS	26
2.5. Método analítico dos filtros de PTS	28
2.6. Condições climáticas e nível de contaminação atmosférica por material particulado	30
2.7. Apresentação dos resultados e análises estatísticas	30
3. Resultados e discussão	31
3.1. Condições climáticas	31
3.2. Concentrações de material particulado	35
3.3. Concentrações de metais pesados nos filtros de PTS	40
3.4. Análise de regressão multivariada para PTS e MP ₁₀	54
4. Conclusões	59
CAPÍTULO 3	
<i>Tradescantia pallida</i> cv. <i>Purpurea</i> e o acúmulo de metais pesados	60
1. Introdução	61
2. Objetivos	63

3. Materiais e métodos	63
3.1. Locais de exposição e coleta das amostras	63
3.2. Digestão das amostras de folhas	68
3.3. Método analítico das amostras de <i>T. pallida</i>	69
3.4. Apresentação dos resultados e análises estatísticas	69
4. Resultados e discussão	71
4.1. Massa foliar específica, biomassa e área foliar	71
4.2. Concentração de metais pesados em folhas de <i>T. pallida</i>	76
4.3. Relação entre material particulado, variáveis biológicas e variáveis climáticas	100
5. Conclusão	106
CAPÍTULO 4	
Discussão geral e recomendações	108
Discussão Geral	109
Recomendações	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119

RESUMO

SAVÓIA, E.J.L. **Potencial de *Tradescantia pallida* cv. Purpurea para acumular metais pesados oriundos da poluição atmosférica particulada na região do ABC paulista.** São Paulo, 2013. Tese de Doutorado. Instituto de Botânica.

O presente estudo foi desenvolvido em condições naturais de locais poluídos na região do ABC, inserido na região metropolitana de São Paulo, com os objetivos de: 1) determinar as variações temporais e espaciais nas concentrações de metais pesados marcadores de poluição atmosférica por material particulado em folhas de *Tradescantia pallida* cv. Purpurea; 2) verificar se essa cultivar é capaz de acumular os referidos metais em suas folhas, nas condições de realização do presente estudo; 3) determinar sua eficiência para caracterização do material particulado emitido na região do ABC. Plantas de *T. pallida* foram cultivadas em floreiras com solo, adubação e irrigação padronizados e foram dispostas em cinco locais do grande ABC paulista, dentro das estações de monitoramento da qualidade do ar da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, denominadas Santo André-Centro, Santo André-Capuava, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul e Mauá, além de uma área natural, denominada Pedroso, que foi utilizada como local de referência.

Mensalmente, no período de outubro, novembro, dezembro de 2007, janeiro, fevereiro, março, abril, novembro, dezembro de 2008 e junho, julho, agosto e setembro de 2009, foram coletadas folhas de *T. pallida* e amostras de filtros contendo partículas totais em suspensão (PTS) nos diferentes locais de estudo. Nas amostras foliares e nos filtros de PTS, após um processo de digestão ácida, foram analisados por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAA) e por espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES) 22 metais pesados, que são: Alumínio (Al), Bário (Ba), Berílio (Be), Boro (B), Cádmio (Cd), Cálcio (Ca), Chumbo (Pb), Cobre (Cu), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Estrôncio (Sr), Ferro (Fe), Lítio (Li), Magnésio (Mg), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Potássio (K), Sódio (Na), Titânio (Ti), Vanádio (V) e Zinco (Zn). Os metais Cd, Pb, Cr e Ni.

A umidade relativa do ar, pluviosidade e temperatura também foram monitorados no decorrer do estudo em cada local.

As concentrações de partículas foram significativamente maiores em São Caetano e São Bernardo do Campo . Porém, a composição das partículas totais em suspensão foi, para a maioria dos metais, similar nos três locais de estudo. Os metais encontrados no material particulado, como Cd, Li, Cr, Al, Ni e Cu, por exemplo, indicam que as cidades do ABC paulista apresentam uma maior tendência à poluição particulada de origem industrial. Houve também a presença de metais marcadores de poluição veicular, como Pb, e elementos provenientes do solo (Fe, Ca, K, Mg) .

Tradescantia pallida cv. Purpurea acumulou metais pesados provenientes da poluição atmosférica particulada, podendo alcançar altas porcentagens de acúmulo de metais pesados, como Ni e Cd; discriminar fontes de emissão de material particulado; estimar o nível de contaminação atmosférica de material particulado em locais poluídos, a partir de medições da concentração foliar de determinados metais pesados, em associação a medições de outras variáveis biológicas, como área e biomassa foliares e de variáveis climáticas, umidade relativa do ar e pluviosidade; estimar a concentração de Ba adsorvido ao material particulado, por meio da determinação das concentrações foliares, desde que outras variáveis sejam monitoradas em paralelo, como área e biomassa foliares e temperaturas máximas e mínima, umidade relativa e precipitação.

Abstract

SAVÓIA, E.J.L. **Potential of *Tradescantia pallida* cv. Purpurea to accumulate chemicals from particulate air pollution.** São Paulo, 2013. Doctoral Thesis. Instituto de Botânica.

The present study was carried out under natural conditions of polluted sites in the ABC region, inserted in the Metropolitan Region of São Paulo, aiming at: 1) to determine the temporal and spatial variations in the concentrations of heavy metals, which are markers of atmospheric contamination by particulate material, in leaves of *Tradescantia pallida* cv. Purpurea (a bioindicator cultivar of genotoxic risks); 2) to define the capacity limit of this cultivar in accumulating these metals in their leaves, under the conditions of the present study; 3) to determine its efficiency for mapping the particulate material emitted by industrial and vehicular sources. *T. pallida* plants were grown in pots with standardized soil and fertilization. Irrigation was done by capillarity, with nylon strings immersed in water trays and inserted into the soil. Fourteen pots were maintained in five sites in the ABC region, next to stations air quality monitoring belonged to the State Environmental Company (CETESB), called Santo André-Centro, Santo André-Capuava, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul and Mauá. In addition, a natural area called Pedroso was taken as the reference site. Leaves of *T. pallida* inserted the third node of the floral branches were sampled on a monthly basis, in October, November, December 2007, January, February, March, April, November, December 2008 and June, July, August and September of 2009, for determination of leaf area, washing with distilled water, drying in an oven and powdering into a micro mill with agate ball. In parallel, filters containing total suspended particles (TSP) from Santo André-Capuava, São Caetano do Sul and São Bernardo do Campo were obtained for analyses of heavy metals. After passing by an acid digestion process, the following 22 heavy metals were determined in the leaf samples and filters of TSP: aluminum (Al), barium (Ba), beryllium (Be), boron (B), cadmium (Cd), calcium (Ca), lead (Pb), copper (Cu), cobalt (Co), chromium (Cr), strontium (Sr), iron (Fe), lithium (Li), magnesium (Mg), manganese (Mn), molybdenum (Mo), nickel

(Ni), potassium (K), sodium (Na), titanium (Ti) Vanadium (V) and zinc (Zn). The metals Cd, Pb, Cr and Ni were analyzed by atomic absorption spectrometry with graphite furnace (GFAA) and the others by optical emission spectrometry with argon plasma (ICP-OES).

The relative humidity, rainfall, and temperature were also monitored in the course of the study in each site, during the 15 days preceding samples of leaves.

The metal concentrations in the samples of particulate material and leaves, treated in chapters 2 and 3 respectively, were presented as monthly averages, in order to follow the general temporal and spatial variations. They also were treated statistically to identify significant differences among sites for all the evaluated parameters and to determine the degree of dependency between the biotic and abiotic variables measured.

Particulate concentrations were TSP was, for most of the metals, similar in the three study sites. The metals analyzed in the particulate material, such as Cd, Li, Cr, Al, Ni e Cu , for example, , indicate that the ABC region has been affected by particulate pollution of industrial origin. Vehicular pollution markers, such as Pb, and elements from the soil (Fe, Ca, K, Mg)) were also adsorbed on the TSP.

Tradescantia pallida cv. Purpurea accumulated heavy metals from particulate air pollution, showing the capacity of: achieving high percentages of accumulation for some metals, such as Ni and Cd; discriminating the emission sources of particulate matter; estimating the level of atmospheric particulate contamination on polluted sites, by measuring the leaf concentration of certain heavy metals, in combination with measurements of other biological variables, such as biomass and leaf area and climatic variables like relative humidity and rainfall; estimating the concentration of Ba adsorbed on the TSP, by determining the leaf Ba concentration and monitoring other variables in parallel, such as biomass and leaf area and maximum and minimum temperatures, relative humidity and precipitation.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. Introdução Geral

1.1. Poluição atmosférica

A atmosfera das áreas urbanas tem causado grandes incômodos ao meio ambiente e à qualidade de vida. Isto se deve principalmente ao processo de industrialização, o crescimento desordenado das cidades, o aumento populacional e do número de veículos automotores, que têm contribuído amplamente para o acréscimo de poluentes na atmosfera, fazendo com que o ar dos centros urbanos apresente cada vez mais substâncias nocivas a todos os seres vivos. Estas substâncias, quando presentes no ambiente em concentrações suficientes altas para causar efeitos mensuráveis nos seres vivos, são consideradas poluentes. Essas concentrações dependem muito do clima, topografia, densidade populacional e do tipo de atividades industriais locais (CHAMBERS, 1979; BRAGA et al., 2005).

A resolução CONAMA nº 3, de 28/06/1990, baseada em um conceito mais abrangente, define poluente atmosférico como “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade” (CETESB, 2010).

As fontes emissoras de poluentes são variáveis e podem ser classificadas em móveis, que englobam principalmente os veículos automotores, e estacionárias, que incluem as atividades industriais. As fontes móveis têm maior participação na emissão de poluentes na atmosfera do que as fontes estacionárias, o que as torna a principal causa de poluição do ar nas grandes cidades. Além disso, a combustão do carvão e petróleo, independentemente de sua fonte, é a principal causa geradora desses compostos na atmosfera (SILVA, 2009).

No entanto, a industrialização foi o primeiro fator relevante para a degradação ambiental, devido à deposição de poluentes atmosféricos. Por isso, a avaliação dos problemas da

contaminação do ar teve início nas proximidades das fontes industriais, evoluindo para os centros urbanos e sistemas de transporte, chegando até a uma análise de contaminação global, já que não há fronteiras para a disseminação de poluentes (CARNEIRO, 2004). A interação entre as fontes de poluição e a atmosfera define o nível de qualidade do ar, que vai determinar também os efeitos adversos sobre os diferentes tipos de receptores (seres humanos, animais, vegetais e materiais). Ao medirmos a concentração de determinado poluente, estamos medindo o grau de exposição dos receptores como resultado final do processo de lançamento deste poluente a partir de suas fontes de emissão e suas interações na atmosfera (NOGUEIRA, 2006).

Entre os poluentes presentes na atmosfera urbana e/ou industrial, estão o monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), hidrocarbonetos (HC), óxidos de enxofre (SO_x) e material particulado com composição variada, incluindo metais pesados, sulfatos e compostos orgânicos, originados dos veículos automotores e dos diferentes processos industriais. Outros poluentes não emitidos diretamente pelas fontes, mas formados na atmosfera através de reações químicas mediadas pela luz, como o ozônio (O₃), destacam-se por suas crescentes concentrações nas áreas urbanizadas (CETESB, 2010).

O material particulado é reconhecido como um dos principais poluentes de impactos negativos à saúde humana e, para estabelecer formas eficientes de controle, é preciso conhecer suas fontes e composição (PANT & HARRISON, 2012). Desta forma, este poluente, alvo da presente Tese de Doutorado, terá suas características estudadas e descritas em detalhes a seguir.

1.2. Material Particulado

O material particulado é constituído por uma complexa mistura de partículas líquidas e sólidas, que estão em suspensão no ar. A natureza heterogênea das partículas atmosféricas é observada em função da sua formação, forma, tamanho, densidade e composição química e o tamanho das partículas depende das fontes de emissão (SPURNY, 1996; FINLAYSON – PITTS & PITTS, 2000; CANÇADO et al. 2006; KELLY & FUSSELL, 2012; MARRIS et al., 2012; PETÄJÄ & WEBER, 2013).

A forma e tamanho do material particulado são bastante variáveis (figura 1). Este pode ser classificado em relação ao seu tamanho aerodinâmico, definido como o diâmetro de uma esfera densa que tem a mesma velocidade de sedimentação que a partícula em questão (DOCKERY & POPE, 1994). Este tamanho também pode estar associado ao potencial para causar danos à saúde, já que quanto menor for a partícula, mais graves serão seus efeitos (CETESB, 2008).

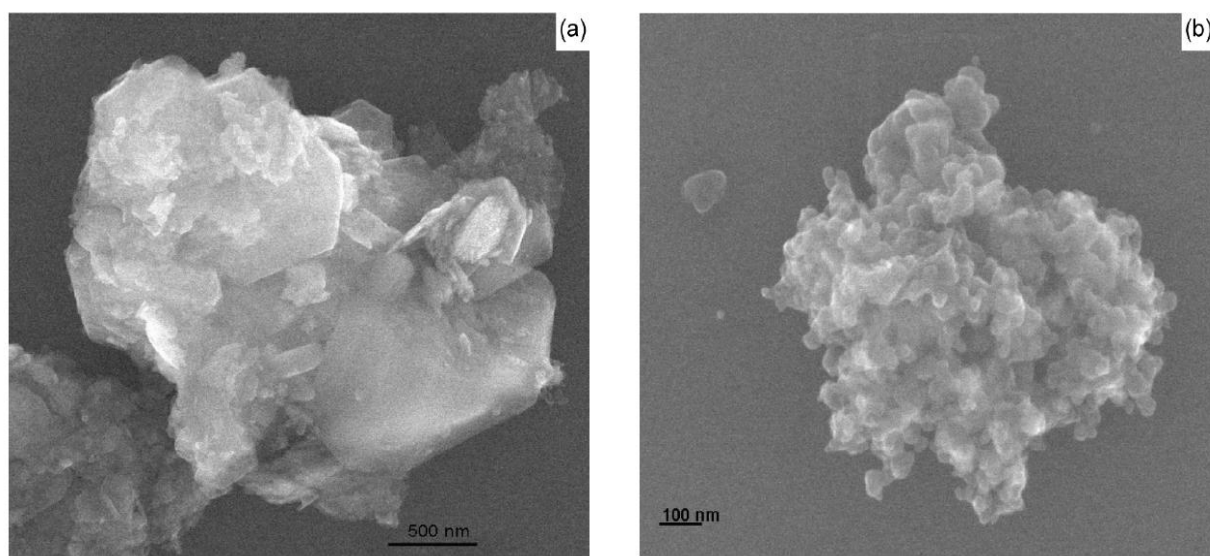


Figura 1. Formato e tamanho variáveis de partículas de material particulado retirado de catalisadores automotivos usados. Partículas mais dispersas (a) e com maior aglomeração (b)
Fonte: SILVA, R.A.et al, 2009

Matérias em estado líquido, como gotículas de água que originam nuvens e nevoeiros, também podem ficar em suspensão no ar. Assim, elas constituem uma forma de material particulado denominado aerossol. Estas gotículas podem também conter partículas de carbono e substâncias tóxicas diversas, assim como organismos patogênicos (BRANCO, 2004).

O material particulado pode ser originado de fontes naturais, como vulcões, queimadas e ressuspensão de solo, ou por fontes antrópicas, como a queima de combustíveis fósseis por indústrias e veículos. O material que é originado diretamente da fonte de emissão recebe o nome de partícula primária. As partículas secundárias são formadas na atmosfera a partir de reações químicas de alguns gases provenientes de processos de combustão, como óxidos de nitrogênio (NO_x), compostos orgânicos voláteis (COVs) e dióxido de enxofre (SO_2) (CETESB, 2007).

Segundo a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), o material particulado pode ser classificado como:

Partículas Totais em Suspensão (PTS): são partículas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 50 μm . Parte deste material pode ser inalável e causar danos à saúde e a outra parte pode afetar as condições estéticas do ambiente, prejudicando a visibilidade, por exemplo.

Partículas inaláveis (MP): são partículas cujo diâmetro aerodinâmico é menor do que 10 μm .

Fumaça: material particulado suspenso na atmosfera proveniente dos processos de combustão. Está diretamente relacionada com o teor de fuligem.

Também são referidas, de acordo com o diâmetro, como partículas grossas (*coarse mode*), aquelas cujo diâmetro varia de 2,5 a 30 μm , e partículas finas (*fine mode*), cujo diâmetro é menor que 2,5 μm (BAIRD, 2002). As partículas menores do que 0,1 μm , denominadas ultrafinas, tem um tempo muito curto na atmosfera, já que estas se agregam para formar as partículas finas (MARTINS, 2010).

A fração grossa das partículas inaláveis pode estar presente naturalmente na atmosfera ou originada a partir da ressuspensão do solo. As partículas finas, de uma maneira geral, são formadas nos processos de combustão. O $MP_{2,5}$ é uma categoria que abrange partículas primárias emitidas diretamente pelas fontes e também partículas secundárias, como os nitratos e sulfatos. Ambos os tipos de partículas possuem um núcleo de carbono, onde estão associados diferentes elementos ou compostos como hidrocarbonetos, metais, cloro, e outros.

O material particulado geralmente apresenta um tempo de permanência de dias ou até semanas na atmosfera, dependendo de seu tamanho aerodinâmico, e pode ser transportado a grandes distâncias por meio das correntes aéreas, o que contribui para a modificação da química atmosférica em escala local e global (CASTANHO, 1999).

No Brasil, a legislação referente à qualidade do ar está muito próxima das leis norte-americanas. A agência de proteção ambiental americana (EPA- Environmental Protection Agency) determinou o controle de partículas inaláveis, ou seja, menores do que 10 micrômetros, pois estas partículas são capazes de atingir as vias respiratórias inferiores e podem transportar substâncias adsorvidas em suas superfícies, como metais pesados e compostos orgânicos, causando sérios danos à saúde.

Muitos estudos já demonstraram os efeitos negativos da poluição particulada na saúde humana (DOCKERY & POPE, 1994; SCHAWARTZ et al., 1996) e também em animais, vegetais e ecossistemas (GRANTZ et al., 2003), já que as partículas podem carregar elementos bastante nocivos aos seres vivos, tais como os metais pesados. Daí a importância de se determinar as concentrações desses elementos contidos no material particulado e não somente o nível de contaminação atmosférica pelo próprio material particulado.

O material particulado está presente na atmosfera em níveis crescentes. Nas áreas urbanas, as emissões veiculares e a ressuspensão da poeira são as fontes mais importantes (BIRMILI, et al.2006). Acredita-se que a queima de combustíveis fósseis seja responsável pela presença

de metais pesados nas partículas em suspensão, como por exemplo Be, Co, Mo, Ni, Cu, Mn e Zn (ALLEN, et al. 2001; SWAINE, 2000 apud PEREIRA, et al. 2002).

Os metais são componentes naturais da crosta terrestre, mas podem ser também originados por ação antrópica devido aos processos de combustão e atividades industriais (SIMON, et al., 2011; SERBULA, et al., 2012).

O termo metal pesado tem várias definições, baseadas no número atômico, densidade atômica, peso, propriedades químicas ou até mesmo no nível de toxicidade ambiental, como é o caso do cádmio (Cd), zinco (Zn) e cromo (Cr), por exemplo, (TOMAZELLI, 2003).

Há 61 elementos enquadrados nesta categoria e a toxicidade depende da concentração no organismo estudado (BAIRD, 2002).

É muito comum utilizar o termo metal pesado a um grupo heterogêneo de elementos que inclui metais, semi-metais e não metais. De acordo com a definição química, os metais pesados são os elementos com densidade superior a 6 g/cm^3 ou número atômico maior do que 20 (ALLOWAY & AYRES, 1997). Sob o viés biológico, encontra-se a descrição de que são elementos que podem ser tóxicos para os seres vivos, mesmo que estejam em baixas concentrações (RASCIO et al., 2011). Alguns autores também se referem a estes metais como elementos traço, por ocorrerem naturalmente em níveis de parte por milhão ou abaixo disso (MATIAZZO-PREZOTO, 1994).

DUFFS (2002) considera que o termo metal pesado não é adequado, sugerindo que a nomenclatura destes elementos seja baseada na toxicidade potencial dos elementos, sejam eles metais, semi-metais ou não metais. Alguns micronutrientes importantes para as plantas são metais pesados, como o Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cobalto (Co) e Cobre (Cu). Outros são tóxicos em qualquer concentração e não apresentam função fisiológica, como é o caso do Cádmio (Cd) e Chumbo (Pb) (MARKERT, 1996). É possível que, mesmo que o metal seja um elemento essencial às plantas, ele se torne tóxico se ficar acumulado nas organelas celulares em altas concentrações (SCHULZE, 2005). Há inúmeros estudos que demonstram que os

metais pesados são persistentes e amplamente espalhados no meio ambiente, interagindo com diferentes componentes naturais e causando danos nos organismos vivos. A maior parte desses metais pesados presentes nos ecossistemas terrestres é originada pela deposição seca (ANIČIĆ et al., 2011).

Em suma, como ainda não há consenso sobre qual a terminologia mais adequada, utilizaremos neste trabalho o termo metal pesado, independentemente de terem ou não reconhecida função fisiológica ou serem descritos como tóxicos ou não. Por outro lado, o termo nutriente poderá eventualmente ser utilizado para os elementos com reconhecida função como tal e, geralmente, não apontados como tóxicos às plantas, como é o caso do cálcio (Ca), potássio (K) e magnésio (Mg).

1.3. As plantas e a poluição aérea

As plantas interagem intimamente com o meio ambiente, extraindo elementos essenciais para a vida, como água, ar e nutrientes. Porém, nesta interação também são absorvidas substâncias que podem ser prejudiciais ao metabolismo do vegetal, como metais pesados e poluentes de maneira geral (BURKEN et al., 2011).

Os metais contidos no material particulado depositado no solo podem entrar nas plantas pelo sistema radicular. Se o material estiver sobre a superfície foliar, os metais podem ser absorvidos por meio de difusão ou transporte ativo. A entrada pelas folhas é um processo mais lento e ocorre principalmente por trocas iônicas entre a cutícula e as substâncias adsorvidas no material particulado (BURKEN et al, 2011; STREIT & STUMM, 1993).

Fundamentalmente, quase toda a água que passa pela planta é proveniente do solo e é absorvida pelas raízes, pois o sistema radicular constitui a principal entrada de água para as plantas superiores (MARENCO & LOPES, 2007). A absorção dos metais pelas raízes ocorre quando estes se encontram na forma iônica e depende da absorção da água. Esta absorção pode ter algumas vias possíveis, como a via apoplástica, simplástica ou transcelular (RAVEN

et al., 2007). De acordo com a figura 2, através do córtex da raiz a água pode movimentar-se pela via simplástica, onde ela passa pelos plasmodesmos sem atravessar a membrana plasmática, ou seja, de protoplasto para protoplasto. Já pela via transcelular o transporte ocorre de célula para célula, de um vacúolo para outro. Quando ocorre o transporte pela via apoplástica, a água passa pelas paredes celulares e, neste caso, pode ser bloqueada pelas estrias de Gaspary (TAIZ & ZEIGER, 2004).

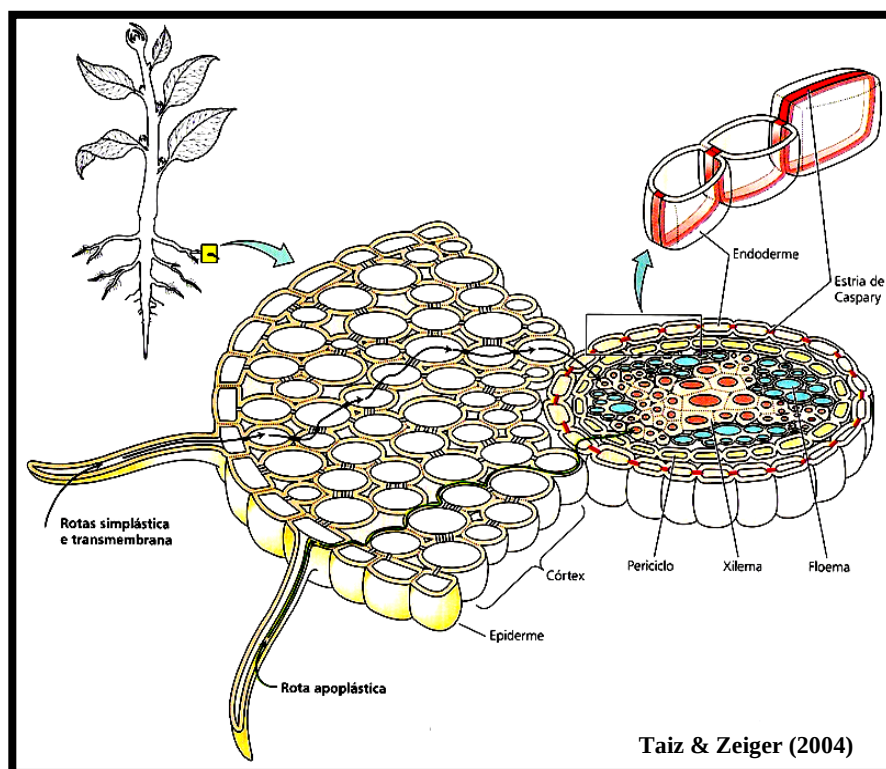


Figura 2. Vias de transporte da água pela raiz

Segundo LARCHER (2000), a raiz pode absorver metais do solo quando os mesmos estiverem disponíveis em forma de soluções, que neste caso, estarão prontamente disponíveis. Outra forma de absorver estes metais é por meio de trocas iônicas na superfície das argilas e partículas de húmus. Esse mecanismo tanto promove a absorção de elementos essenciais (macro e micronutrientes) quanto metais disponíveis no solo (figura 3).

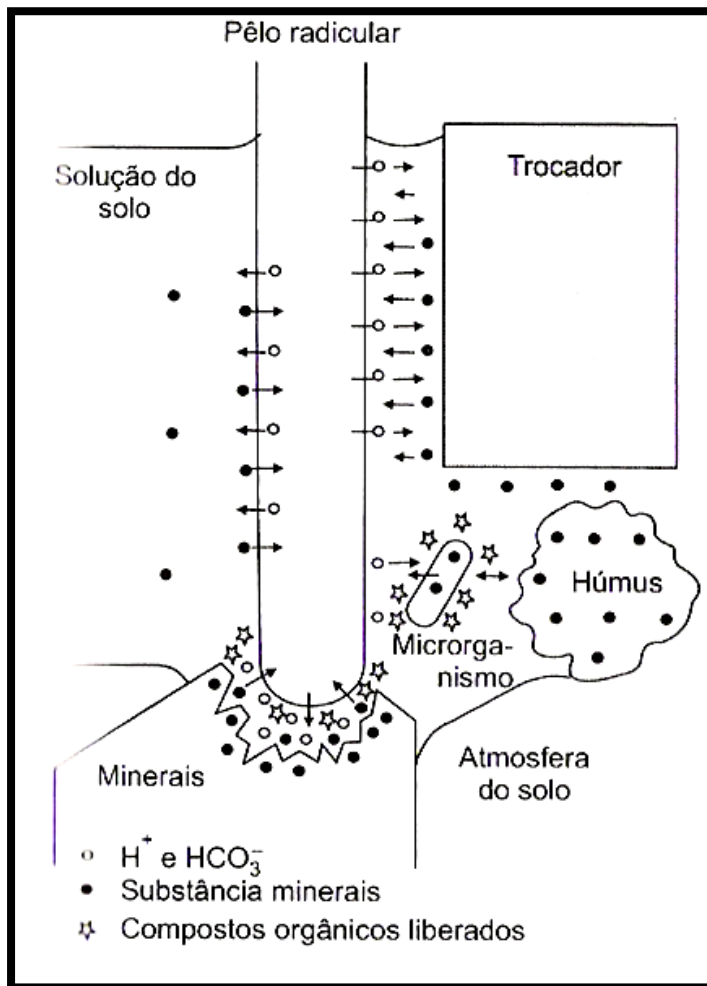


Figura 3. Mobilização dos nutrientes minerais no solo e absorção destes elementos pelas raízes (LARCHER, 2000).

Quando o metal entra na planta via raiz, uma parte se move por meio das membranas das células das raízes, outra parte pode ser imobilizada em vacúolos. Alguns metais podem atravessar as células do xilema e, desta forma, chegar até a parte aérea.

Uma vez absorvidos pela planta, os metais podem causar uma série de efeitos danosos. O nível do impacto depende de diversos fatores, tais como: espécie atingida, formas de crescimento, idade da planta e vigor geral, condições climáticas, tempo de exposição e concentração do poluente.

Os efeitos causados pelos metais pesados em plantas podem ser diretos, como inativação de enzimas, interferência no transporte de elétrons e rompimento de membranas, ou indireto,

ao induzir à produção de espécies reativas ao oxigênio (ROS). Tais efeitos podem causar redução de crescimento, alteração na nutrição, suscetibilidade aos patógenos, alteração no metabolismo da planta e morte (RASCIO & IZZO, 2011).

Nas plantas, a ação tóxica de determinados poluentes, como os metais pesados, causa desarranjo de organelas e de paredes celulares, quebras cromossômicas e mutações gênicas, efeitos fisiológicos e bioquímicos, tais como alterações nas trocas gasosas, bem como em outras etapas do processo fotossintético e nas atividades enzimáticas. As interferências citadas podem resultar em alterações na cutícula, nas ceras epicuticulares, na proporção e arranjo das células e espaços do mesófilo, ou em necroses e cloroses em folhas, além da queda de folhas e diminuição no seu crescimento (CONSTANTIN 1982; DÄSSLER & BORTITZ 1988; KRUPA & MANNING 1988; RODRIGUES et al., 1996; BRAY et al., 2000; LARCHER 2000; FERDINAND et al., 2000; ZHENG et al., 2002, entre outros).

De acordo com LARCHER (2000), a maioria das plantas é bastante sensível aos metais pesados quando estes ultrapassam concentrações mínimas. Porém, algumas espécies são capazes de desenvolver mecanismos de defesa e desintoxicação, como a redução da absorção, imobilização de íons tóxicos nas paredes celulares, quelação no citoplasma, armazenamento de metais nos vacúolos e exportação (figura 4).

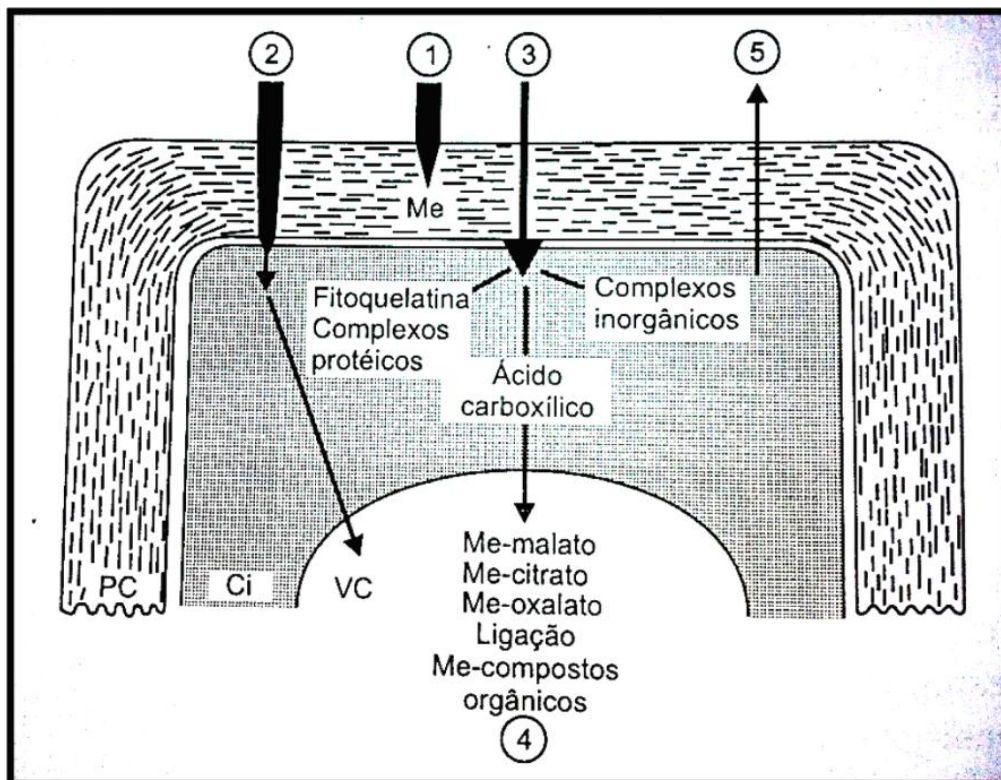


Figura 4. Possíveis mecanismos de defesa aos metais (LARCHER, 2000).

- 1- Imobilização de íons metálicos na parede celular (pectina)
- 2- Impedimento de permeabilidade pela membrana celular
- 3- Formação de quelatos por proteínas que se ligam aos metais
- 4- Armazenamento dos metais em vacúolos
- 5- Exportação ativa

Segundo RASCIO & IZZO (2011), existem plantas que são capazes de sobreviver e se desenvolver em locais poluídos por metais pesados. Estas plantas são capazes de desintoxicar a maior parte dos metais nos tecidos da raiz e translocar para as folhas com o efeito tóxico minimizado. Porém, apesar de não sofrerem os efeitos tóxicos do metal, não deixam de ser tóxicos aos herbívoros (figura 5). Desta forma, estas plantas recebem o nome de bioacumuladoras, já que desenvolvem a capacidade de enriquecerem-se em elevadas concentrações de um ou mais elementos, independente destes apresentarem função fisiológica (MARKERT, 1996).

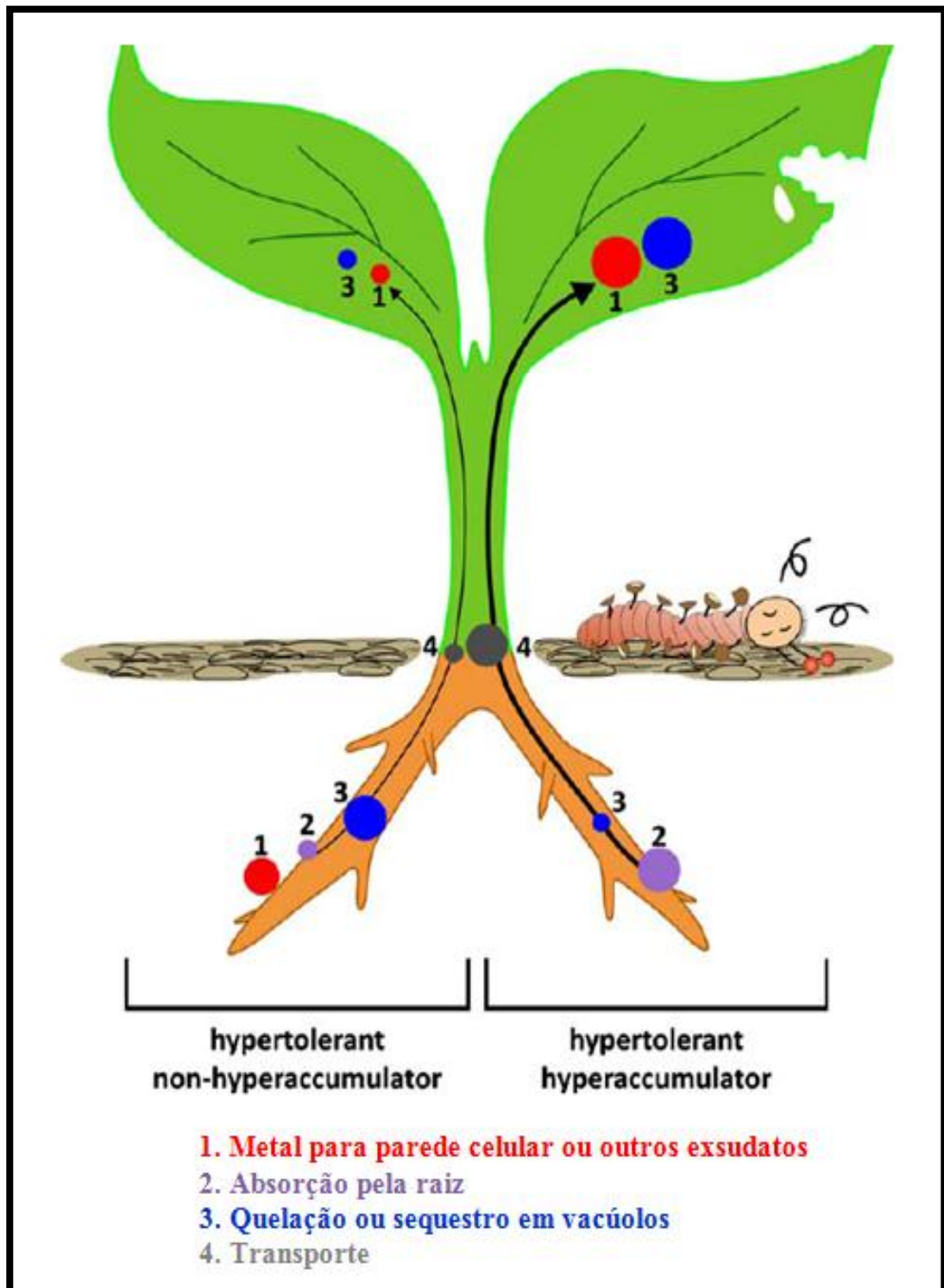


Figura 5. Representação esquemática do mecanismo de defesa de plantas acumuladoras e tolerantes a metais pesados (RASCIO & IZZO, 2011).

1.4. As plantas como bioindicadoras da poluição atmosférica

As primeiras observações de que os poluentes aéreos atingem negativamente as plantas e podem indicar mudanças na qualidade do ar foram feitas por NYLANDER em 1866 (*apud* VDI 1999) em comunidades de líquens. Desde então, inúmeros métodos biológicos têm sido desenvolvidos usando plantas superiores e inferiores como bioindicadoras ou biomonitoras da qualidade do ar (ARNDT & SCHWEIZER 1991, VDI 1999, MULGREW & WILLIAMS 2000). Estes organismos podem ser utilizados para avaliação qualitativa e quantitativa da contaminação atmosférica, delimitando-se, com isso, os riscos impostos aos sistemas biológicos. Vale salientar que alguns autores afirmam que há diferenças conceituais entre bioindicação e biomonitoramento. Para LIMA (2001), a indicação é um mecanismo espontâneo e ativo, enquanto o monitoramento é contínuo e passivo. MULLER (1980) afirma que a bioindicação envolve a decodificação de informações de biosistemas para avaliar uma área, excluindo-se a possibilidade de usar organismos teste. Já STEUBING (1982,1985), afirma que não há diferenças entre bioindicador e biomonitor.

Segundo ARNDT e SCHWEIZER (1991), os bioindicadores são organismos ou um conjunto de organismos que reagem às variações ambientais por meio de alterações em suas funções vitais ou composição química, podendo ser utilizados para a avaliação da extensão das mudanças em seu ambiente. Apesar de algumas divergências, existe algo em comum entre muitos autores, que é considerar o uso de organismos naturalmente existentes em uma área como biomonitoramento passivo e a exposição de organismos em determinada área a ser avaliada, sob condições controladas, como biomonitoramento ativo (LIMA, 2001).

Muitos autores europeus afirmam que o monitoramento refere-se a uma observação contínua do ser vivo avaliado e um organismo indicador tem a função de mostrar uma situação estática (WITTIG 1993 *apud* SUMITA, 2002).

Tais organismos são importantes para estudos sobre poluição atmosférica, pois o efeito biológico provocado pelos poluentes encontra-se no final de uma cadeia de eventos, que se

inicia pela emissão do poluente, seguida por sua dispersão determinada por fatores climáticos, e culmina com os efeitos provocados nos seres vivos.

Os bioindicadores podem ser classificados em três categorias de organismos, de acordo com KLUMMP (2001):

- 1) Organismos apontadores ou indicadores ecológicos: indicam o impacto da poluição por meio de mudanças no tamanho da população ou através da sua existência ou desaparecimento sob determinadas condições ambientais;
- 2) Organismos testes são aqueles padronizados e utilizados em testes de laboratório (bioensaios);
- 3) Organismos monitores, que mostram qualitativa e quantitativamente o impacto da poluição sob os organismos vivos. Podem ser usados em programas de monitoramento passivo ou ativo.

Há também algumas plantas chamadas de bioacumuladoras, que possuem mecanismos fisiológicos, bioquímicos e/ou morfológicos, como os apontados por RENGEL (1997) e CAPE (2009), que lhe conferem alta capacidade de sobreviver em ambientes contaminados e têm a capacidade de acumular elementos químicos presentes em poluentes gasosos e particulados em seus tecidos. Estas plantas desenvolvem a capacidade de enriquecerem-se em elevadas concentrações de um ou mais elementos, independente destes apresentarem função fisiológica (MARKERT, 1996).

Vários vegetais, tanto inferiores como superiores, já foram estudados e identificados como bioacumuladores. Em líquens, já se estudaram os efeitos da poluição geral, por meio do acúmulo de elementos tóxicos, alterações químicas e fisiológicas (FUGA, et al 2002; CARRERAS & PIGNATA, 2002; COCCARO et al., 1999). FUGA (2006) realizou um trabalho com um fungo liquenizado (*Canoparmelia texana*) para monitorar a qualidade do ar na cidade de São Paulo. Foram encontrados alguns elementos associados à poluição industrial como cromo e ferro e também elementos como bário e zinco, presentes na poluição veicular.

Musgos também já foram utilizados como acumuladores de metais pesados provenientes da poluição atmosférica (FERNANDEZ et al., 2000).

Vários estudos já comprovaram o bom potencial de bromélias, como a *Tillandsia usneoides*, para acumular metais pesados (por exemplo, FIGUEIREDO, et al., 2007; AMADO FILHO et al., 2001; NOGUEIRA, 2006). Em estudos na cidade de São Paulo, NOGUEIRA (2006) encontrou altas concentrações de elementos relacionados ao tráfego (zinco e bário) em plantas expostas próximas às avenidas com trânsito pesado. Metais como cádmio, vanádio, níquel e zinco as maiores concentrações foram observadas nas proximidades de indústrias. Nesse trabalho, o autor concluiu que a bromélia *Tillandsia usneoides* tem propriedades acumuladoras e pode ser usada como biomonitora da qualidade do ar em relação aos metais em áreas urbanizadas.

Várias espécies e clones do gênero *Tradescantia* têm sido utilizadas em bioensaios para estudos genotóxicos e mutagênicos provocados pela poluição do ar no Brasil e em outros países (MA, 1983; MA et al., 1994; MONARCA et al., 1999; BATALHA et al., 1999; GUIMARÃES et al 2000; SUYAMA et al 2003; SANT'ANNA, 2003; SILVA 2005; SAVÓIA, 2007; SAVÓIA et al. 2009). Alguns estudos também já apontaram preliminarmente que *Tradescantia pallida* “Purpurea”, uma cultivar amplamente utilizada em ornamentação urbana, é uma possível discriminadora de fontes emissoras de determinados elementos químicos presentes no material particulado urbano e industrial como Zinco, Bário e Lantânio (SUMITA, 2002; SAVÓIA, 2007). No entanto, tais estudos, como foram conduzidos, não puderam estabelecer o potencial acumulador desses elementos por essa cultivar e nem propor modelos lineares capazes de estimar o nível de contaminação atmosférica por material particulado tendo por base a análise do acúmulo foliar de determinados elementos. O presente estudo, assim, foi proposto com a intenção de ampliar o conhecimento acerca do tema e melhorar o modelo de biomonitoramento com essa cultivar bioindicadora para regiões urbanas e industriais. A região do ABC, englobada pela região

metropolitana de São Paulo, que é fortemente atingida por poluentes de ambas as origens, foi escolhida como local alvo do estudo.

2. Objetivos

- Determinar as variações temporais e espaciais nas concentrações de metais pesados marcadores de contaminação atmosférica por material particulado, em folhas de plantas de *Tradescantia pallida* “Purpurea” expostas em locais da região do ABC;
- Verificar se a planta *Tradescantia pallida* “Purpurea” é capaz de acumular os referidos metais pesados em suas folhas, nas condições de realização do presente estudo;
- Determinar a eficiência da mesma para caracterizar o material particulado emitido por fontes industriais e veiculares.

3. Composição da tese

As etapas experimentais serão descritas em dois capítulos para facilitar o entendimento do estudo proposto. O próximo capítulo, de número 2, conterá uma caracterização do material particulado, assim como sua composição química ao longo do período experimental. O terceiro capítulo conterá o experimento realizado com plantas da espécie *Tradescantia pallida* cv. Purpurea com a finalidade de identificar os metais pesados em folhas, além de verificar a capacidade acumuladora desta espécie.

Ao final, será apresentada uma discussão geral dos resultados obtidos, visando verificar até onde podemos chegar com *Tradescantia pallida* cv. Purpurea como bioindicadora de elementos químicos contidos no material particulado em áreas urbanas e industriais.

Todas as referências bibliográficas foram listadas ao final da tese.

Capítulo 2

Metais pesados associados ao material particulado da região do ABC paulista

1. Introdução

A grande concentração de partículas em suspensão no ar, independentemente de sua composição química, compromete minimamente o aspecto estético da região. Essas partículas podem ser originadas por ações antrópicas, como atividades industriais e veículos automotores ou por processos naturais, como ventos e poeiras. A este conjunto de partículas sólidas ou líquidas, que ficam em suspensão no ar e tem origem e composição variada, denominamos material particulado (DOCKERY & POPE, 1994; BRAGA, 2005).

Para efeito de monitoramento da qualidade do ar, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) classifica o material particulado como partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis (MP_{10} e $MP_{2,5}$) e fumaça. As partículas totais em suspensão, de uma maneira geral, podem ser definidas como aquelas que apresentam o diâmetro aerodinâmico menor que 50 μm . Uma parte destas partículas pode ser inalável e outra parte pode afetar desfavoravelmente a qualidade de vida da população, interferindo nas condições estéticas do ambiente e prejudicando as atividades normais da comunidade. As partículas inaláveis são aquelas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 10 μm . São denominadas finas quando forem menores que 2,5 μm ($MP_{2,5}$) e grossas quando atingirem tamanho de 2,5 a 10 μm (MP_{10}) (CETESB, 2010).

No Brasil, os padrões de qualidade do ar são definidos pela resolução CONAMA nº 03, de 28/06/1990. Considera-se nesta resolução os seguintes poluentes: material particulado (PTS, MP e fumaça), dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), ozônio (O_3) e dióxido de nitrogênio (NO_2). Os padrões primários objetivam a proteção à saúde pública e os padrões secundários visam proteger o bem estar da população em geral e o meio ambiente. Na tabela 1, relacionam-se os padrões de qualidade do ar para partículas e fumaça.

Tabela 1. Padrões de qualidade do ar para partículas totais em suspensão, partículas inaláveis e fumaça, segundo Resolução CONAMA 03/90 (CETESB,2006).

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Padrão Secundário $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Partículas totais em suspensão	24 horas ¹	240	150
	MGA ²	80	60
Partículas inaláveis	24 horas ¹	150	150
	MAA ³	50	50
Fumaça	24 horas ¹	150	100
	MAA ³	60	40

1- Não deve ser excedido mais do que uma vez no ano

2- Média Geométrica Anual

3- Média Aritmética Anual

Com o objetivo de facilitar a divulgação dos dados sobre qualidade do ar à população, a CETESB, desde 1981, utiliza uma ferramenta matemática denominada “índice de qualidade do ar”. Cada poluente medido apresenta um cálculo, onde o valor encontrado recebe uma qualificação, de acordo com a tabela 2.

Tabela 2. Índice de Qualidade do Ar, segundo a CETESB.

Qualidade	Índice	MP₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
BOA	0-50	0 – 50	0 - 80
REGULAR	51-100	50 – 150	>80 - 240
INADEQUADA	101-199	150 – 250	>240 <375
MÁ	200 - 299	250 – 420	>375<625
PÉSSIMA	>299	>420	>625

A região metropolitana de São Paulo apresenta um grande complexo de fontes móveis e fixas de poluição. Faz parte desta região as cidades que compõem o ABC paulista, cuja origem está vinculada ao processo de industrialização. É na região do ABC que o país iniciou

a era da indústria automobilística, com a instalação de grandes indústrias como a Volkswagen e a Ford em São Bernardo do Campo e a General Motors em São Caetano do Sul. Começou então, na região e em seu entorno, incluindo a capital paulista, o crescimento de indústrias de outras naturezas (fertilizantes, alimentícias, móveis, química, siderúrgica entre outras), além do aumento da frota automotiva e da população. A partir da década de 70, houve início um processo de deterioração da qualidade do ar na região do ABC (ASSUNÇÃO & PESQUERO, 2006). Desde esta época, a CETESB mantém uma rede de monitoramento da qualidade do ar, medindo poluentes em proporções locais e regionais. Mesmo com ações de controle e inúmeros trabalhos a respeito da poluição atmosférica e seus impactos, ainda há frequentes ultrapassagens dos padrões para alguns poluentes, principalmente nos centros urbanos (CETESB, 2010). Diante de tais características, a região do ABC foi escolhida para desenvolvimento das etapas experimentais desta Tese de Doutorado.

A poluição atmosférica afeta a saúde da população, as construções das cidades e também diversos ecossistemas. Além dos gases presentes na atmosfera, tem um destaque importante o material particulado, que com sua composição bastante variável, pode carregar diversos elementos (BAIRD, 2002).

De acordo com o diâmetro da partícula, este material presente no ar pode causar grandes perturbações, pois permanecem por bastante tempo na atmosfera e podem apresentar substâncias tóxicas em sua superfície, como os metais pesados. Muitos dos efeitos sobre a saúde humana são decorrentes da inalação de material particulado de diferentes tamanhos contendo metais em sua composição (MAGALHÃES, et al. 2010).

O material particulado também provoca efeitos na vegetação e ecossistemas, em virtude de seus constituintes químicos (GRANTZ et al., 2003).

Perante a relevância dos impactos causados pelo material particulado sob diversos aspectos, torna-se essencial aprimorar estudos e conhecer quais elementos tóxicos caracterizam as partículas nos grandes centros industriais e urbanos, com a finalidade de

propor métodos de monitoramento rotineiro e medidas preventivas para as cidades brasileiras.

Sendo assim, esta primeira etapa deste estudo foi desenvolvida com os seguintes objetivos:

- Caracterizar as variações temporais e espaciais nas concentrações de elementos químicos (aqui denominados metais pesados, conforme definições apresentadas no capítulo introdutório) nas partículas totais em suspensão coletadas em algumas cidades que compõem a região do ABC paulista.
- Identificar, entre os elementos analisados nas PTS amostradas na região do ABC paulista, marcadores de fontes de contaminação atmosférica por material particulado.
- Verificar se as condições climáticas podem interferir na composição química das PTS analisadas.

2. Materiais e métodos

2.1. A região do ABC

A região do ABC foi originada no século XVI. Foi em 1553 que João Ramalho, um bandeirante português, fundou a vila de Santo André da Borda do Campo. A precariedade do local, as ameaças de seus habitantes (índios Guaianases) e a necessidade de aumentar a exploração de seus recursos para crescimento econômico, fizeram com que a vila de Santo André fosse transferida para São Paulo de Piratininga em 1560, hoje cidade de São Paulo. A construção da estrada de ferro Santos-Jundiaí, ligando a cidade ao porto de Santos, aconteceu somente no século XIX. Com isto, houve uma grande modernização e várias indústrias começaram a migrar para a região (GAIARSA, 1991).

Somente em 1889 a cidade de São Bernardo do Campo foi criada e ocupava toda a área da Região do ABC. A economia era fortemente dominada pela indústria, principalmente relacionada à fabricação de móveis. Em 1930, importantes indústrias instalaram-se no distrito de Santo André, o que conseqüentemente causou a mudança de sede do município de São

Bernardo para Santo André e toda a região do ABC passou a ser denominada pelo nome Santo André. São Bernardo conseguiu sua emancipação em 1945, São Caetano em 1949 e em 1953 Mauá e Ribeirão Pires. A partir da década de 1950, houve uma mudança nas características das indústrias de região e em 1970 o ABC foi considerada a principal região industrial do Estado. Em São Bernardo do Campo, instalaram-se as primeiras indústrias automobilísticas do Brasil, como a Volkswagen, Ford, Mercedes-Benz, Scania, Karmann-Ghia e Toyota. Santo André e Mauá comportam um grande polo petroquímico e São Caetano do Sul possui ainda indústrias metalúrgicas e de setor mecânico, além da montadora General Motors. Apesar de muitas mudanças ocorridas até os dias atuais, esta região ainda é uma das mais importantes do Estado de São Paulo, em relação à economia e expressão nacional (AFONSO &URIOS, 2008).

Na configuração atual, o grande ABC paulista faz parte da região metropolitana de São Paulo e é composto por sete cidades: Santo André, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul, Mauá, Diadema, Ribeirão Pires e Rio Grande da Serra. Unidas, estas cidades somam mais de 2 milhões e meio de pessoas, sendo São Bernardo do Campo a mais populosa, com aproximadamente 800 milhões de habitantes (IBGE, 2011). A extensão territorial total ocupa 827 Km², sendo que 50% está em área de manancial, abrigando um dos principais reservatórios de abastecimento da região, o reservatório Billings, além de significativas áreas naturais.

Apesar de composta por cidades de tamanhos, características econômicas e concentração populacional tão diferentes, o grande ABC é considerado uma região homogênea, com importante comunicação e interdependência (CARVALHO, 2011).

Além do potencial industrial, a região possui uma importante conexão com a capital paulista, fazendo com que o tráfego de veículos seja bastante intenso na região.

O crescimento da população e os investimentos em infraestrutura local não são proporcionais ao aumento progressivo da produção de veículos. Segundo o IBGE, o número

de carros aumentou 10 vezes mais que o número de habitantes na região. Em dez anos (2000 a 2010) o ABC teve um aumento de 8% na população, enquanto que no mesmo período, o Departamento Nacional de Trânsito registrou um aumento de 85% nos veículos licenciados.

Desta forma, a região tem características bastante relevantes para estudos de poluição atmosférica, já que as indústrias e os automóveis são as principais fontes de emissão de substâncias nocivas à saúde, seres vivos e meio ambiente.

Entre as sete cidades que compõem o grande ABC, o presente estudo foi desenvolvido em quatro delas (Santo André, São Bernardo, São Caetano e Mauá). Estas foram escolhidas por possuírem maiores tráfegos e polo industrial, e também por sediarem estações de monitoramento da qualidade do ar gerenciadas pela CETESB. Além disso, escolheu-se uma região situada em unidade de conservação localizada em Santo André, denominada Parque Natural do Pedroso, visando a estabelecer um local de referência, supostamente isento de poluição atmosférica (SAVÓIA, 2007).

2.2. Locais de estudo e periodicidade de obtenção de amostras de PTS

As amostras de partículas totais em suspensão (PTS), para análise das concentrações de metais pesados, foram obtidas nas estações de monitoramento de qualidade do ar da CETESB instaladas nas cidades de Santo André (Bairro Capuava), São Bernardo do Campo e São Caetano do Sul (figura 1). Tais locais foram escolhidos devido à presença de intenso fluxo de veículos no entorno, além da proximidade com importantes e grandes indústrias, como o Polo Petroquímico em Santo André (Capuava), Mercedes Benz em São Bernardo do Campo e a General Motors em São Caetano do Sul.

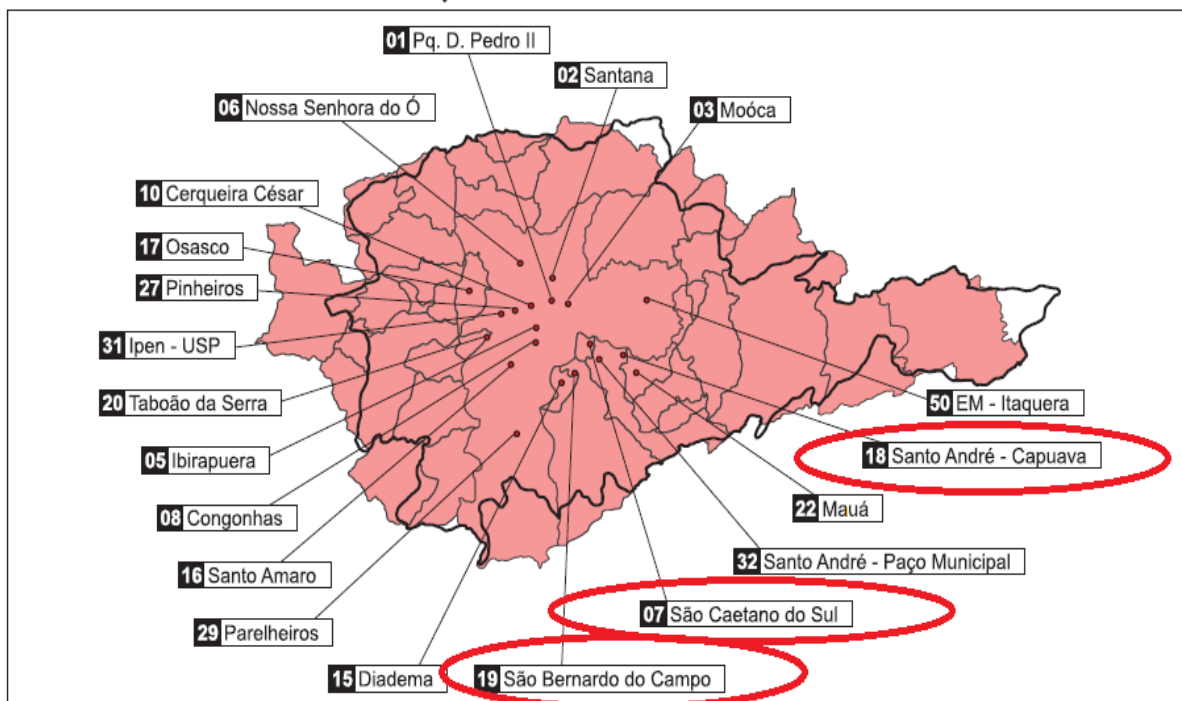


Figura 1. Estações de monitoramento da qualidade do ar na região metropolitana de São Paulo. Destaque para as estações cujas amostras de filtros de PTS foram analisadas. Fonte: CETESB 2011.

Foram obtidos filtros contendo as PTS amostradas nas três estações da CETESB nos meses de outubro, novembro, dezembro de 2007, janeiro, fevereiro, março, abril, novembro, dezembro de 2008, junho, julho, agosto e setembro de 2009, totalizando 13 meses. A estação de São Caetano do Sul permaneceu desativada entre meados de 2007 e 2008, sendo reaberta em novembro de 2008, de modo que se obteve menor número de amostras nessa cidade.

2.3. Aquisição dos filtros de partículas totais em suspensão (PTS) e dos dados das concentrações de PTS e MP_{10}

Os filtros compostos de fibra de vidro, utilizados nos amostradores de grandes volumes (hi-vol) das redes manuais para análises de partículas totais em suspensão (PTS) nas mencionadas estações de monitoramento, foram cedidos pelo setor de amostragem e análise do ar da CETESB. Esta Companhia coleta as PTS por períodos de 24 horas a cada seis dias.

Sendo assim, procurou-se obter todos os filtros utilizados para a coleta de PTS durante o mês que antecedeu cada amostragem de folhas de *T. pallida* cv. Purpurea, para possibilitar a comparação entre os níveis dos elementos químicos nas PTS e nas plantas.

2.4. Preparo das amostras de filtros de PTS

A digestão dos filtros foi feita seguindo o método 3052 USEPA. Para tanto, utilizou-se um digestor de micro-ondas, tubos de TFM®, solução de ácido nítrico/clorídrico 5,5% :16,75 % , água ultrapura, funis, membrana 0,45 µm e tubos de centrifuga. Toda a frascaria utilizada foi lavada em solução de ácido nítrico 10% por 48 horas e enxaguada com água ultrapura.

Foi cortada uma faixa de 1x8 polegadas de cada filtro de ar contendo PTS, dobrada ao meio conforme a figura 2. Cada faixa foi colocada em um frasco de TFM®, acrescido de 10 mL da solução de ácidos (figura 3) e digeridos em micro-ondas por 20 minutos a 200°C. O digerido foi filtrado a vácuo em membrana 0,45 µm, e o volume final aferido para 50 mL (figura 4).

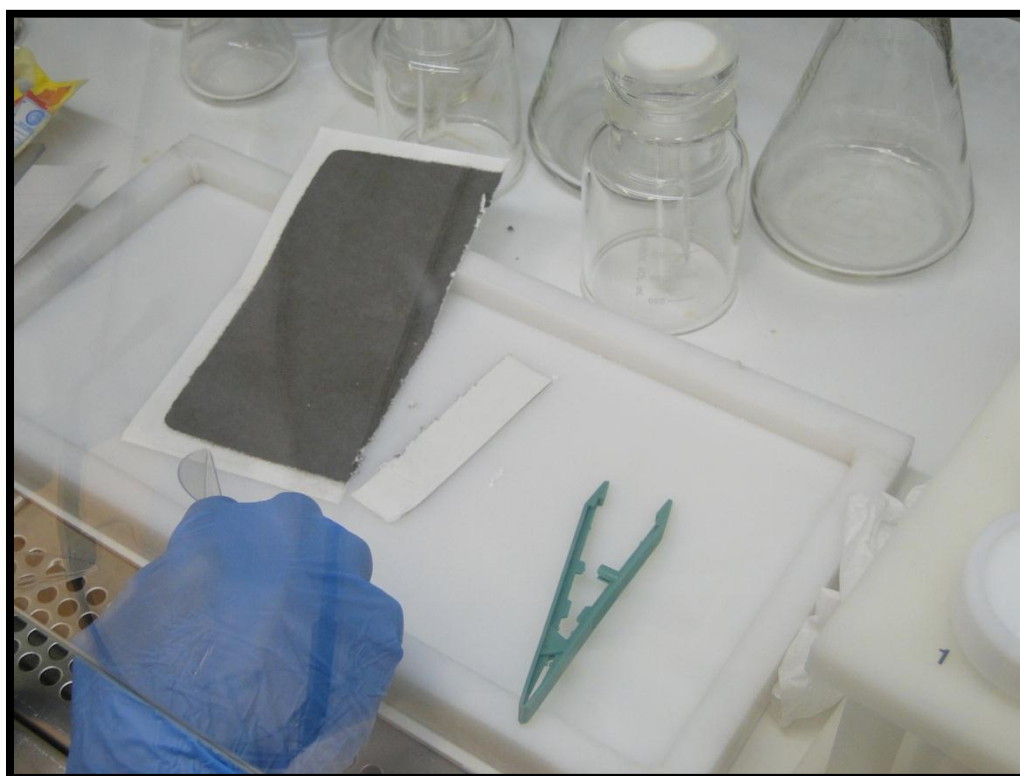


Figura 2. Faixa de uma polegada do filtro de PTS cortada para digestão e análise

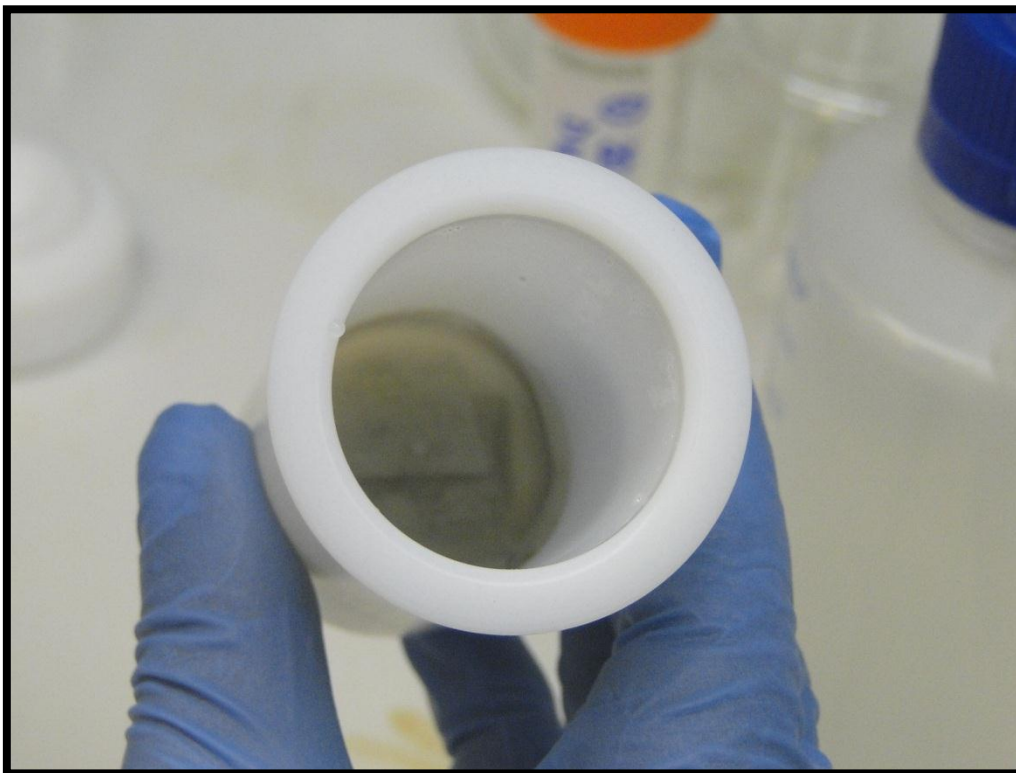


Figura 3. Amostra de filtro em solução ácida

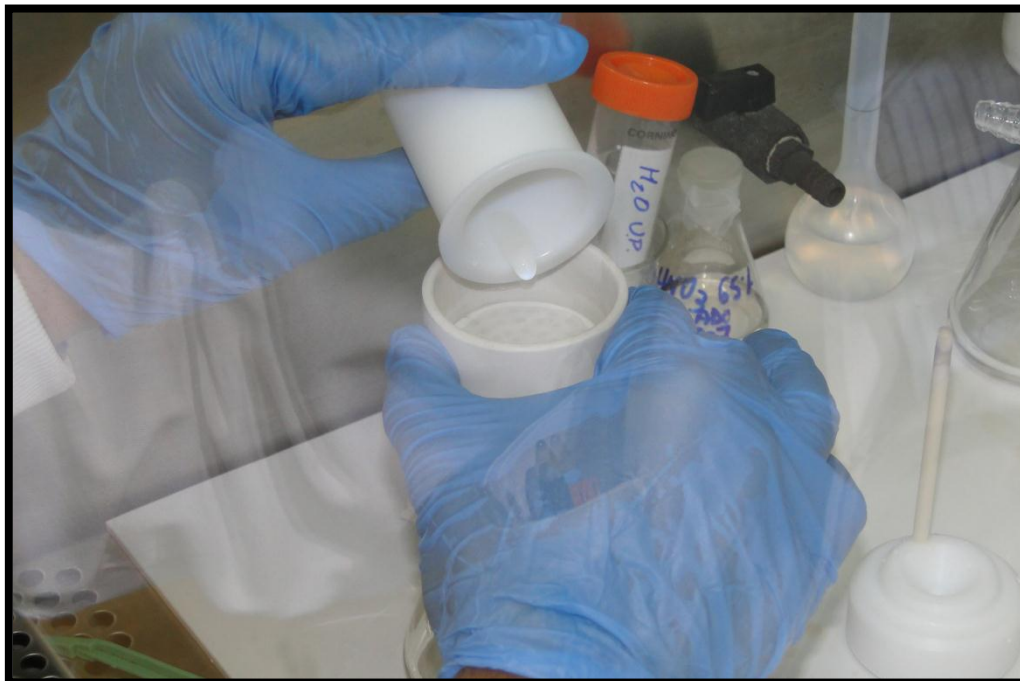


Figura 4. Solução digerida colocada em membrana 0,45 μm para filtragem a vácuo

2.5. Método analítico dos filtros de PTS

Os metais analisados foram lítio (Li), sódio (Na) e potássio (K), classificados como metais alcalinos; berílio (Be), magnésio (Mg), cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e bário (Ba), metais alcalinos terrosos; os metais em transição como titânio (Ti), vanádio (V), cromo (Cr), molibdênio (Mo), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn) e cádmio (Cd); um semi-metal que é o boro (B) e metais considerados pós-transição, como alumínio (Al) e chumbo (Pb). Todos estes metais podem ser considerados como metais pesados, já que possuem densidade superior a 6 g/cm^3 ou número atômico maior do que 20 (ALLOWAY & AYRES, 1997).

A análise de Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Níquel (Ni) e Cádmio (Cd) nos extratos finais de PTS foi feita pelo método de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAA), de acordo com o método 7010-USEPA. Trata-se de um método simples, rápido e aplicado para uma larga escala de metais presentes em amostras ambientais, que tem início pelo estudo de programação do forno, cujo objetivo é tratar a amostra em diferentes temperaturas de secagem, pirólise e atomização, que devem ser estudados para cada tipo de elemento nas diferentes matrizes.

Neste método, a radiação de comprimento de onda típico do elemento a ser estudado é emitida por meio do vapor atômico. Os átomos do elemento absorvem parte desta radiação. Então, a quantidade de radiação absorvida por estes átomos é medida e usada para determinar a concentração do elemento na amostra pesquisada (CSUROS & CSUROS, 2000).

Para Berílio (Be), Cobalto (Co), Lítio (Li), Molibdênio (Mo), Estrôncio (Sr), Titânio (Ti), Vanádio (V), Alumínio (Al), Boro (B), Bário (Ba), Cobre, (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Sódio (Na), Zinco (Zn), Cálcio (Ca), Potássio (K) e Magnésio (Mg), o método analítico utilizado foi a espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES), conforme método 6010C – USEPA.

É uma técnica analítica que utiliza uma fonte de excitação da queima de etileno em argônio formando plasma à alta temperatura para produzir, em uma amostra introduzida sob forma de neblina no centro do plasma, átomos excitados que emitem radiação em comprimentos de onda característicos dos elementos nela presentes. As radiações emitidas, após conveniente separação de seus comprimentos de onda por sistemas ópticos, têm suas intensidades respectivas medidas por meios de detectores de radiação específicos e correlacionadas às concentrações correspondentes através de curvas de calibração obtidas pela medição prévia de padrões certificados de referência. Este método analítico é bastante viável para análises multielementares, além de possuir alta sensibilidade e ampla faixa de linearidade (ROCHA et al.,2010).

Multiplicou-se os resultados por 9 para cálculo da concentração no filtro inteiro, já que a fração digerida foi 1/9 do filtro exposto. Foi utilizado um branco de filtro não exposto para cada lote de 12 amostras digeridas. Para verificação da exatidão do método foi utilizado o material de referência certificado NIST 1648a, com as recuperações descritas na tabela 3.

Tabela 3. Porcentagem de recuperação dos elementos Cd, Ni e Pb em amostra certificada (MRC 1648^a), para verificação da exatidão do método de digestão.

MRC 1648 ^a	Cd (mg kg ⁻¹)		Ni (mg kg ⁻¹)		Pb (mg kg ⁻¹)	
		%		%		%
	73,7 ± 2,3		81,1 ± 6,8		6550 ± 330	
	Cd (mg kg ⁻¹)		Ni (mg kg ⁻¹)		Pb (mg kg ⁻¹)	
MRC ^a -1	81,0	109,9	76,5	94,3	6770	103,4
MRC ^a -3	80,0	108,5	74,0	91,2	6890	105,2
MRC ^a -4	74,0	100,4		85,7	6170	94,2
MRC ^a -5	67,0	90,9	65,0	80,1	6170	94,2
MRC ^a -6	59,5	80,7	58,5	72,1	5110	78,02
Branco	<0,5		<2		<5	
Média	72,5		68,5		6136	
Desvio Padrão	12,6		10,5		12,0	
% média R	98,3		84,4		93,7	

2.6. Condições climáticas e nível de contaminação atmosférica por material particulado

Parâmetros como temperatura máxima e mínima, índice pluviométrico e umidade relativa do ar foram monitorados individualmente em cada local estudado para coleta de amostras de PTS e de plantas, para verificar se haveria diferença de microclima entre as regiões. A coleta de dados climáticos ocorreu diariamente durante os 15 dias que antecederam as amostragens mensais das folhas das plantas. Para cada mês, foi calculada a média entre os dados diários monitorados. Os equipamentos utilizados foram termômetro de temperatura máxima e mínima, termohigrômetro digital e pluviômetro.

Obteve-se, no site oficial da CETESB (www.cetesb.sp.gov.br), dados das concentrações do material particulado, tanto PTS como partículas inaláveis, para todo o período de estudo. Neste caso, esses dados foram compilados não somente para as estações instaladas em Santo André (Bairro Capuava), São Bernardo do Campo e São Caetano do Sul, como também nas de Mauá e Santo André (Centro), visto que estes estavam entre os locais de exposição das plantas.

2.7. Apresentação de resultados e análises estatísticas

Os resultados, inicialmente, foram apresentados na forma de médias mensais, verificando-se as tendências gerais nas variações temporais e espaciais.

Análises de variância não paramétrica (Teste de Kruskal Wallis), seguidas pelo teste de comparações múltiplas de Dunn, foram aplicados para localizar diferenças significativas nas concentrações de material particulado e de elementos contidos neste entre os locais de estudo, tomando como repetições de tratamento as médias mensais.

Análises de regressão linear múltipla foram realizadas com a finalidade de verificar se as variações na concentração de material particulado – PTS ou MP₁₀ (variáveis dependentes) poderiam ser explicadas por variações ao longo do tempo nas concentrações de elementos

químicos nele contidos e nas condições climáticas (todas consideradas variáveis independentes). Essas análises foram realizadas apenas com o conjunto de dados obtidos nos três locais onde houve amostragem de PTS. O método de análise multivariada adotado foi o *stepwise backward*. Cada análise, assim, foi iniciada com todas as variáveis independentes, sendo eliminadas, passo a passo, todas aquelas que não explicaram significativamente as oscilações nas concentrações de PTS ou MP₁₀.

3. Resultados e Discussão

3.1. Condições Climáticas

Durante o período de estudo, a umidade relativa do ar oscilou entre 50 e 95% em quase todos os locais e foi mais elevada, na maioria dos meses estudados, no local denominado Pedroso, o que já era esperado por se tratar de uma área de parque, situada na região de mananciais no município de Santo André. Tal condição justifica-se pela presença da mata, que contribui para o aumento da umidade no ambiente. Nos meses de junho de 2009, para todos os locais, foram registrados os valores mais altos para umidade, seguidos por valores médios registrados em agosto e setembro do mesmo ano. A umidade durante os meses de novembro e dezembro de 2008 foram as mais baixas para todos os locais de estudo, principalmente em São Caetano de Sul e São Bernardo do Campo (figura 5).

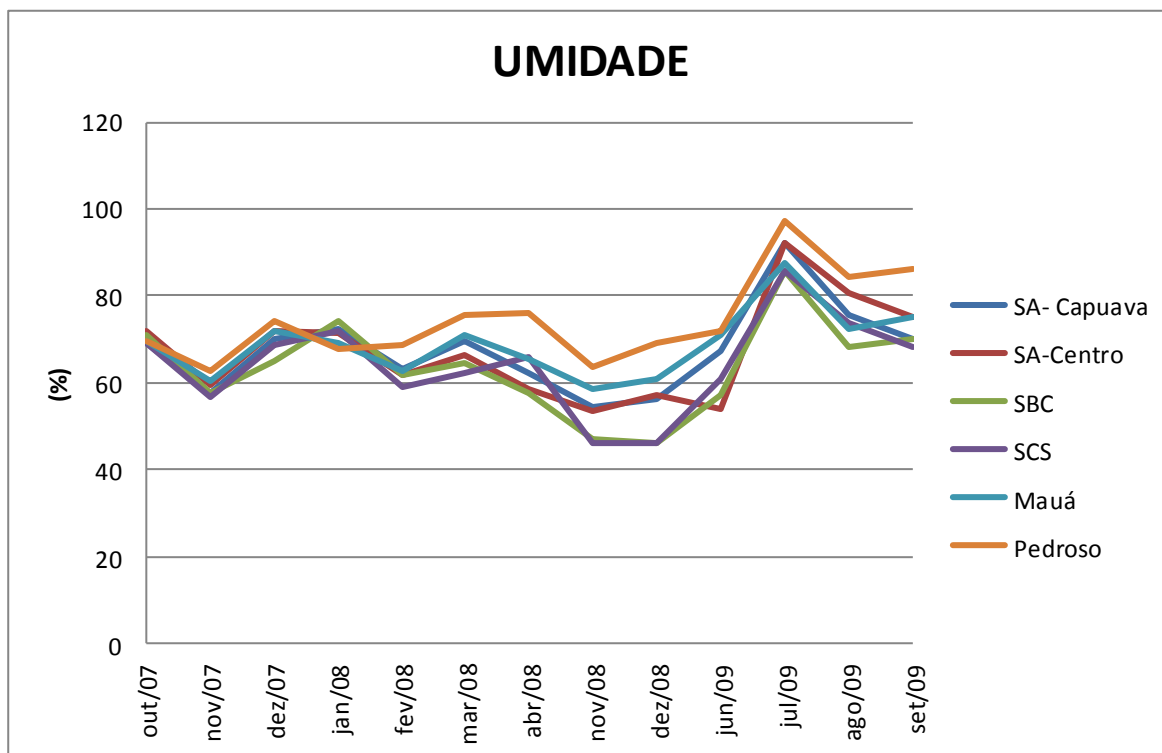


Figura 5. Valores médios de umidade relativa do ar nos diferentes locais de amostragem. Médias referentes a medidas realizadas durante 15 dias de cada mês, anteriores à coleta de amostras de plantas.

Quanto à pluviosidade, houve meses em que não se registrou precipitação ou os valores foram bastante baixos (por exemplo, em novembro/2007, abril/2008 e junho/2009). Isto pode ser explicado, em parte, pelo fato das medidas terem sido feitas apenas nos quinze dias anteriores à coleta das folhas das plantas. Na maioria dos meses, a quantidade de chuva foi maior na região do Parque do Pedroso. Os períodos de maior chuva configuraram-se em outubro de 2007, seguido por dezembro de 2007, janeiro e fevereiro de 2008 em todos os locais estudados. No mês de julho de 2009 também nota-se uma maior quantidade de chuva (figura 6). Este aumento de chuva em julho de 2009, para todos os locais, coincidindo com o registro de umidades mais elevadas (figura 5), foi atípico para o inverno.

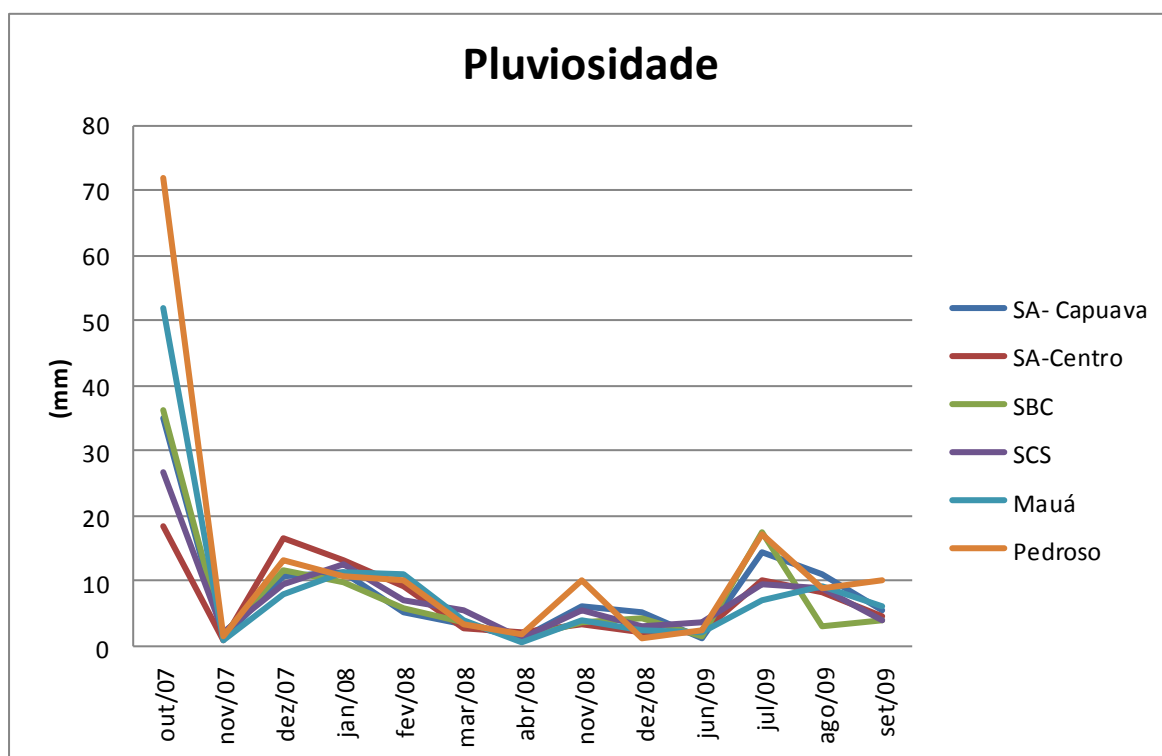


Figura 6. Valores médios de pluviosidade nos diferentes locais de amostragem. Médias referentes a medidas realizadas durante 15 dias de cada mês, anteriores à coleta de amostras de plantas.

As temperaturas máximas durante todo o período de estudo, para todos os locais, ficaram na faixa entre 19 e 30 °C. As temperaturas mais elevadas foram registradas entre os meses de janeiro, fevereiro e dezembro de 2008 (figura 7), o que era esperado para o verão. A região do Parque do Pedroso mostrou-se com temperaturas mais baixas nos períodos de novembro, dezembro de 2008 e de junho a setembro de 2009, porém, para o período de dezembro de 2007 a fevereiro de 2008 apresentou-se com temperaturas um pouco mais elevadas do que todos os outros locais. Houve pouca diferença entre as temperaturas máximas entre todos os locais de estudo, apresentando quase sempre, um padrão regular. As temperaturas mínimas, durante o período de amostragem, variaram de 12 a 21 °C, sendo as temperaturas mais baixas encontradas no Parque do Pedroso na maioria dos meses durante o estudo (figura 8), possivelmente também devido à presença de vegetação no local. Não houve diferença no perfil mensal das temperaturas mínimas nos locais de estudo, durante o período de

amostragem. Durante o mês de junho de 2009 foi o período em que as temperaturas se apresentaram mais baixas, em todos os locais.

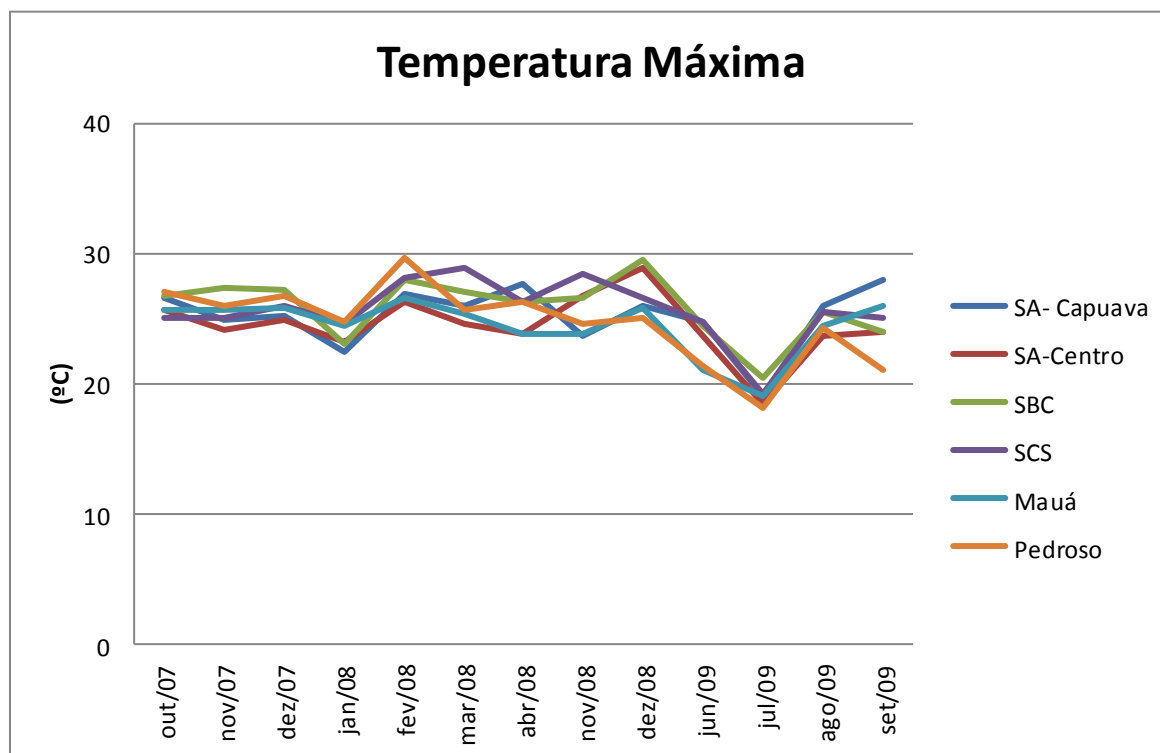


Figura 7. Valores médios de temperatura máxima nos diferentes locais de amostragem. Médias referentes a medidas realizadas durante 15 dias de cada mês, anteriores à coleta de amostras de plantas.

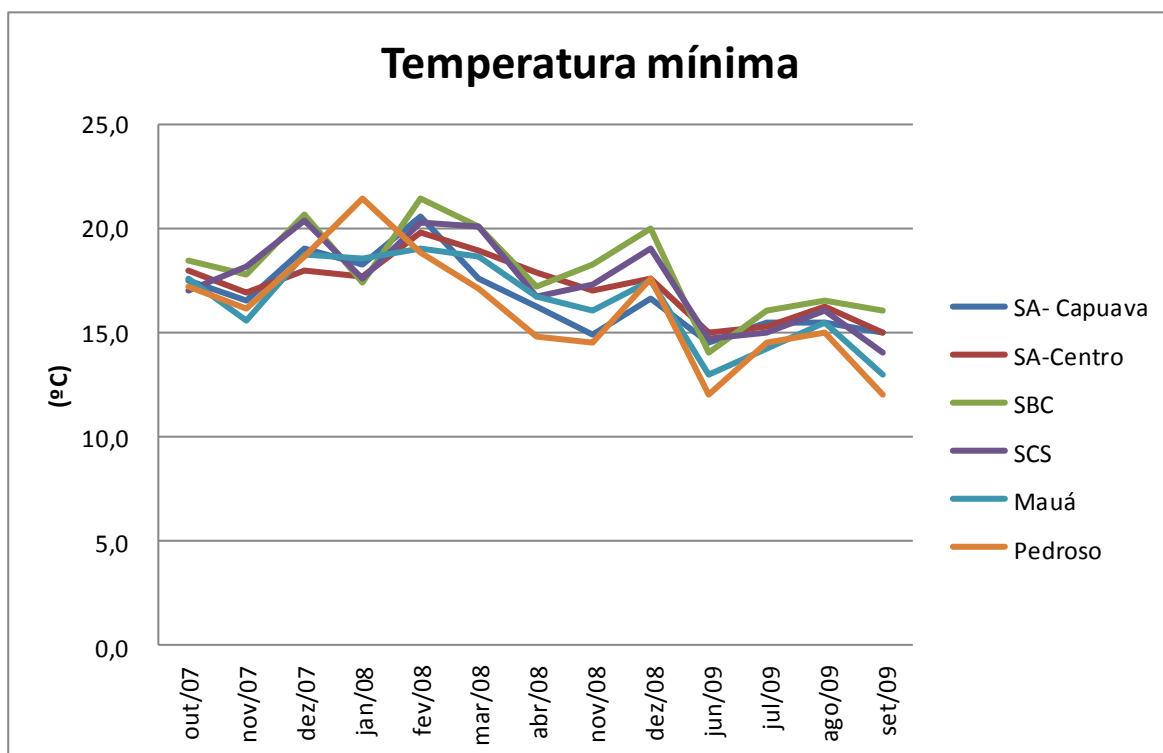


Figura 8. Valores médios de temperatura mínima nos diferentes locais de amostragem. Médias referentes a medidas realizadas durante 15 dias de cada mês, anteriores à coleta de amostras de plantas.

Em suma, nota-se que as variações temporais nos parâmetros climáticos monitorados ao longo do período experimental tenderam a ser similares em todos os locais e foram mais evidentes do que as variações espaciais. Sendo assim, possíveis diferenças entre locais nas concentrações de material particulado e em sua composição química não poderiam ser explicadas por diferenças microclimáticas locais.

3.2. Concentrações de material particulado

Os dados da qualidade do ar foram obtidos por meio dos registros das estações automáticas e manuais de medições da CETESB. Todas as estações utilizadas neste estudo monitoram material particulado inalável (MP_{10}) em medidas diárias de 24 horas, porém, a estação Santo André – Centro permaneceu desativada até junho de 2009, havendo registro somente dos três últimos meses da pesquisa. As partículas totais em suspensão (PTS) são monitoradas pelas

redes manuais em medidas diárias de 24 horas e, no caso da região do ABC, há dados somente das estações Santo André-Capuava, São Bernardo do Campo e São Caetano do Sul. A estação de São Caetano do Sul permaneceu desativada devido à construção de um hospital ao lado da mesma, sendo reaberta em novembro de 2008.

Durante quase todos os meses de estudo, a estação Santo André-Capuava registrou os níveis médios mais baixos de concentração de material particulado inalável, sendo a média máxima de $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em junho de 2009 e a mínima de $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em janeiro de 2008. Somente em julho de 2009, a estação Mauá apresentou o menor valor médio de concentração de material particulado inalável ($15 \mu\text{g}/\text{m}^3$). A estação de SBC apresentou as maiores médias na maioria dos meses estudados, sendo o valor máximo de $58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em junho de 2009 e o mínimo de $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ em janeiro de 2008. São Caetano do Sul apresentou em junho de 2009 sua maior concentração média de material particulado ($49 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

São Bernardo do Campo e Mauá atingiram valores muito próximos no período de outubro de 2007 a dezembro de 2008. A partir de junho de 2009 os níveis médios de São Bernardo do Campo foram bem acima dos níveis de Mauá. Santo André-Centro apresentou nos últimos três meses de estudo (período em que a estação retornou ao funcionamento) valores médios entre 26 e $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ficando muito próximo a São Bernardo no mesmo período de estudo (figura 9).

De acordo com a resolução CONAMA 03 de 28 de junho de 1990, o padrão primário para material particulado inalável é de $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ por 24 horas, e o secundário é de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ também por 24 horas. Durante todo o período de estudo não houve ultrapassagem dos padrões em nenhum dos locais.

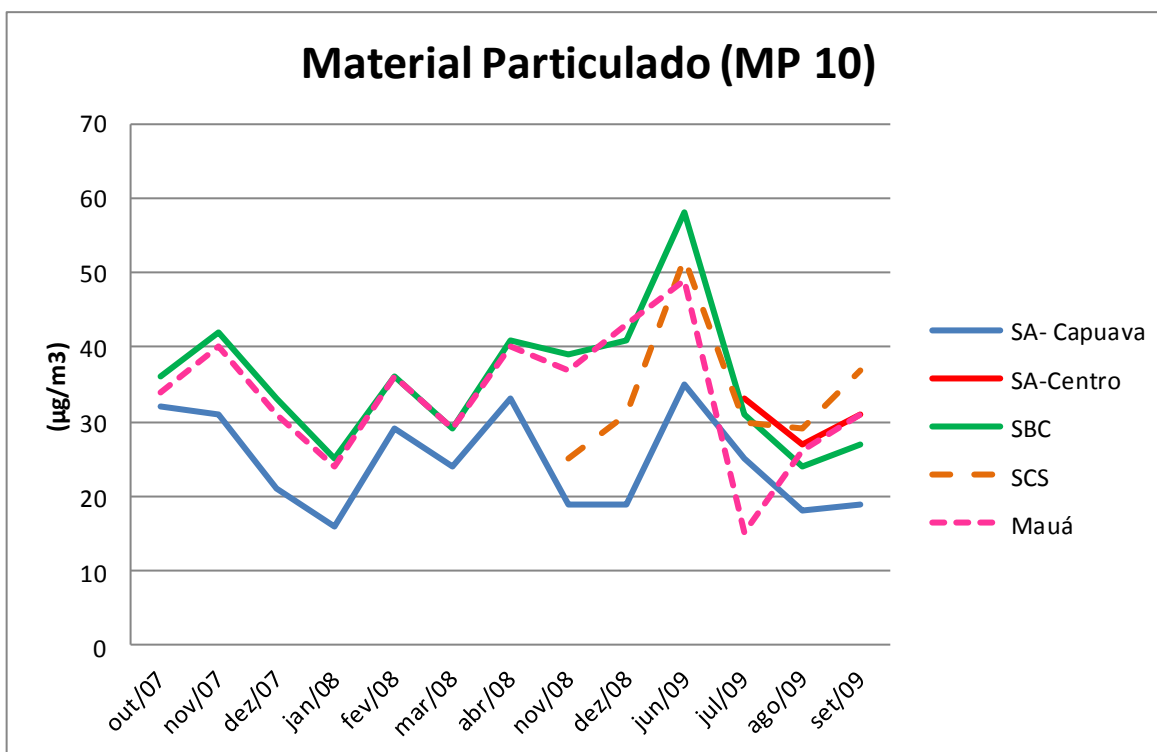


Figura 9. Concentração média de material particulado inalável durante o período de estudo nas estações de Santo André Capuava, Santo André Centro, SBC, SCS e Mauá. Médias das concentrações horárias monitoradas ao longo dos 15 dias de cada mês anteriores à coleta de amostras de plantas.

As partículas totais em suspensão são monitoradas nas estações manuais com amostradores de grandes volumes (Hi-Vol). Para este tipo de partícula, há monitoramento em três estações do ABC (Santo André-Capuava, São Bernardo do Campo e São Caetano do Sul).

Como demonstra a figura 10, Santo André-Capuava também manteve as menores concentrações médias de PTS durante todo o período de estudo, ao contrário de São Bernardo do Campo que, na maioria das vezes, apresentou os valores mais elevados. São Caetano do Sul apresentou os índices médios mais elevados de partículas nos meses de julho, agosto e setembro de 2009. Tanto em Santo André-Capuava quanto em São Caetano do Sul, as concentrações médias mais altas de partículas foram registradas no mês de agosto de 2009.

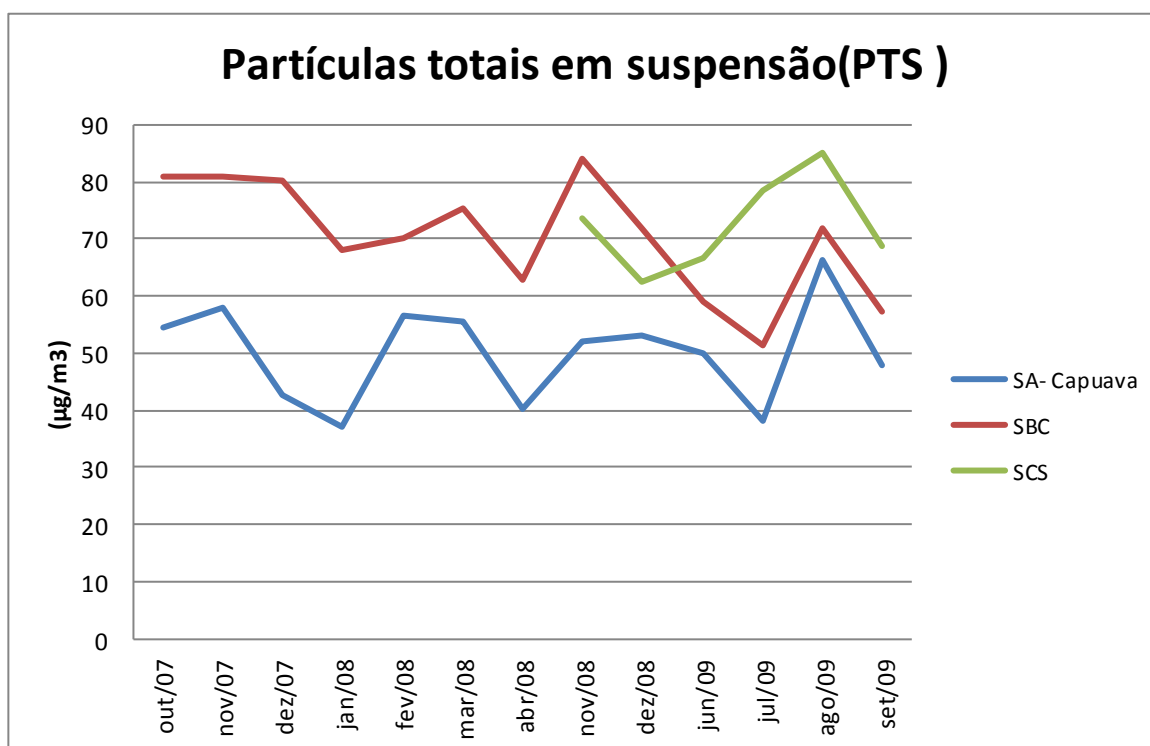


Figura 10. Concentração média diária de partículas totais em suspensão durante o período de estudo nas estações de Santo André Capuava, SBC, SCS. Médias das concentrações horárias monitoradas ao longo dos 15 dias de cada mês anteriores à coleta de amostras de plantas.

As características do entorno das três estações são bastante semelhantes, como a presença de grandes avenidas e relevantes indústrias nos três locais estudados. Porém, a estação Santo André-Capuava está localizada ao lado do maior polo industrial da região (Polo Petroquímico), o que pode contribuir para uma maior emissão de poluentes gasosos do que para a poluição particulada, motivo que pode explicar a menor concentração de material particulado neste local durante o período analisado.

Em geral, as análises de variância não paramétrica indicaram que a mediana da concentração de PTS e MP_{10} durante o período estudado foi significativamente maior nas cidades de São Caetano do Sul e São Bernardo do Campo do que em Santo André-Capuava (tabela 4).

Tabela 4. Médias, mensais das concentrações de PTS, MP₁₀ e metais pesados nos filtros analisados em cada local. Valores mensais máximos e mínimos respectivamente colocados entre parênteses. Medias em cada linha seguidas por letras distintas são significativamente diferentes entre si pelo teste de Dunn ($p < 0,05$). Algumas concentrações de metais estão expressos em g Kg⁻¹ devido ao grande número de casas decimais

	SA/Capuava	S. B. C.	S. C. S.
PTS (µg/m³)	50,1 (66,3– 37,2) b	70,3 (84,0-51,2) a	72,5 (85,3-62,5) a
MP₁₀ (µg/m³)	28,2 (42,7 – 19) b	35,4 (43 – 29,5) a	29,7 (35 – 26) ab
Cd (mg kg ⁻¹)	17,7 (34,5 - 2,2) a	26,6 (64,3 – 6,8) a	57,7 (150,7 – 13,6) a
Ni (mg kg ⁻¹)	205,3 (485,2 – 13,9) ab	176,1 – 102,5) b	351,7 (614,4 –186,1) a
Cr (mg kg ⁻¹)	467,9 (682,3 – 200) a	391,6 (548,4 – 223,4) a	376,7 (484,8 – 283,7) a
Pb (mg kg ⁻¹)	650,4 (1013,9 – 332,5) a	727,2 (1387,4 – 348,4) a	631,9 (881,5 – 419,6) a
Be (mg kg ⁻¹)	2,89 (4,66 – 1,83) a	2,25 (3,34 – 1,35) a	2,52 (3,27 – 1,87) a
Co (mg kg ⁻¹)	50,77 (118,7 – 9,4) a	16,9 (21,2 – 13,8) b	15,1 (20,8 – 9,4) b
Li (mg kg ⁻¹)	114,8 (164, 3 – 83,3) a	99,1 (128,4 – 73,3) a	90,2 99,5 (121 – 84,4) a
Mo (mg kg ⁻¹)	53,8 (174, 2 – 14,5) ab	20,1 (27,6 – 10,2) b	34,9 (47,6 – 24,8) a
Sr (mg kg ⁻¹)	914,6 (1270,2 – 628,2) a	783,4 (1018,3 – 575,1) a	846,2 (1109,1 – 693,4) a
V (mg kg ⁻¹)	110,8 (149,4 – 76,8) b	117,2 (153,9 – 90,4) b	171,8 (213,6 – 117,2) a
Ti (mg kg ⁻¹)	1472,3 (2195,4 – 1090,8) b	2204,3 (3065,1 – 1724) a	1485,6 (1814 – 1235,4) b
Al (g kg ⁻¹)	189,4 (247,3 – 134,9) a	167,7 (229,9 – 124,8) a	167,5(211,6 – 139,4) a
B (g kg ⁻¹)	426,2 (638,4 – 299,3) a	344,2 (541,7 – 223,5) a	380,5 (492,1 – 309,7) a
Ba (mg kg ⁻¹)	16230,5 (58721,8 – 14772,2) b	16497,7 (53038,3 – 2897,3) b	23889,3 (47857,2 – 1542,1) a
Cu (mg kg ⁻¹)	4589,5 (8660,2 – 2245,7) b	9778,9 (24735,5 – 3164,1) ab	8229,2 (14244,2 – 3252,4) a
Fe (g kg ⁻¹)	33,5 (45,3 – 24,5) a	36,2 (44,2 – 30,6) a	36,3 (39,8 – 32,6) a
Mn (mg kg ⁻¹)	3219,5 (11118,- 837,7) a	1054,3 (1265,2 – 912,6) a	999,2 (1151,6 – 813,7) a
Na (g kg ⁻¹)	3357,3 (49,3 – 23,8) a	2639,1 (37,8 – 17,8) b	2882,5 (3740,1 – 2260,9) ab
Zn (mg kg ⁻¹)	9860,2 (24200,7 – 3406,4) ab	7100,4 (12606,4 – 2860,9) b	13471,3 (21416,8 – 8267,1) a
Ca (g kg ⁻¹)	1243,3 (1831,6 – 846,8) a	10224,8 (1667,8 – 667,5) a	1108,8 (21416,8 – 8267,1) a
K (g kg ⁻¹)	155,2 (222,3 – 111,1) a	126,7 (179,6 – 88,1) a	137,1 ,5 (170,8 – 112,4) a
Mg (g kg ⁻¹)	359,9 (534,4 – 246,2) a	294,2 (467,7 – 190,2) a	323.1 (415,3 – 261,2)a

3.3. Concentrações de metais pesados nos filtros de partículas totais em suspensão

Foram analisadas as concentrações de 22 elementos químicos em filtros de partículas totais em suspensão (PTS) dispostos nas estações de Santo André-Capuava, São Caetano do Sul e São Bernardo do Campo. Os elementos pesquisados foram Cadmio (Cd), Cromo (Cr), Chumbo (Pb), Berílio (Be), Lítio (Li), Estrôncio (Sr), Alumínio (Al), Boro (B), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Cálcio (Ca), Potássio (K), Magnésio (Mg), Níquel (Ni), Vanádio (V), Bário (Ba), Cobre (Cu), Cobalto (Co), Sódio (Na), Zinco (Zn), Molibdênio (Mo), Titânio (Ti) (Figuras 11 a 32).

As análises de variância (tabela 4) mostraram não haver diferenças significativas nas concentrações médias de Cd (figura 11), Cr (figura 12), Pb (figura 13), Be (figura 14), Li (figura 15), Sr (figura 16), Al (figura 17), B (figura 18), Fe (figura 19), Mn (figura 20), Ca (figura 21), K (figura 22) e Mg (figura 23) nas PTS entre os três locais da região do ABC paulista amostrados.

Essas comparações estatísticas indicam que a composição das partículas totais em suspensão é, em grande parte, similar nos três locais de estudo, apesar da massa de partículas por unidade de volume de ar ter sido menor em Santo André-Capuava, como foi destacado anteriormente.

Destes elementos, K, Ca, e Mg são considerados macronutrientes e B, Fe e Mn micronutrientes presentes no solo (TAIZ & ZEIGER, 2004). Desta forma, é provável que tenha ocorrido ressuspensão de partículas solo no entorno das estações de monitoramento da CETESB instalados nesses locais, que foram amostradas.

FIGUEIREDO et al. (2007); CARRERAS et al. (2009) e MARTINS et al. (2010) já comprovaram que o Cr é um metal proveniente de fontes industriais. No entorno dos três locais de estudo, há importantes fontes industriais, como a General Motors do Brasil, em São Caetano do Sul, a Mercedes Benz em São Bernardo do Campo e o Polo Petroquímico em

Santo André-Capuava, o que pode explicar a presença deste metal em concentrações bastante similares em todos os locais.

Nas PTS amostradas em São Caetano do Sul, a média de concentração de Ni (figura 24), V (figura 25) e Cu (figura 27) foi significativamente mais alta do que nos demais locais (tabela 4). RECK et al (2008) apud KABATA-PENDIAS (2011) estimam que 68% do metal níquel é utilizado para a produção de aço inoxidável, componentes elétricos e magnéticos. Considerando que a estação de medição da qualidade do ar de São Caetano do Sul está em um raio menor do que 500 metros da fábrica da General Motors do Brasil, este metal possivelmente é proveniente dos insumos liberados na fabricação dos veículos (soldas de chapas, componentes metálicos e baterias automotivas). O cobre também pode ser oriundo da mesma fonte, já que, devido a sua elevada condutividade elétrica e térmica, é amplamente usado na indústria elétrica e de motores (QUINÁGLIA, 2012). QUEIROZ et al. (2007) ao verificar a composição elementar do material particulado na cidade de Sete Lagoas, MG, relacionou a presença de cobre às fontes industriais e queima de combustíveis fósseis. O vanádio é um metal altamente resistente à corrosão. Aproximadamente 85% deste elemento é utilizado na indústria de pneu, principalmente por causa de sua resistência. Além disto, pode ser originado pela emissão de fumaça, resíduos de petróleo e catalisadores (KABATA-PENDIAS, 2011). Desta forma, o vanádio pode ter sido encontrado em maiores concentrações em São Caetano do Sul tanto pela proximidade de uma indústria automobilística como pela poluição veicular.

Já Ba (figura 26), Co (figura 28), Na (figura 29) e Zn (figura 30) apareceram em maiores concentrações médias em Santo André – Capuava (tabela 4). O cobalto tem diversos usos industriais, principalmente na catálise e síntese do plástico. Uso semelhante tem também o zinco, que é utilizado na indústria de borracha, plástico, pigmentos e lubrificantes, além de estar presente em baterias, equipamentos automotivos e aplicações na odontologia e medicina (KABATA-PENDIAS, 2011). A estação Santo André-Capuava está localizada no entorno do

Polo Petroquímico, que é composto por 14 indústrias cujos produtos petroquímicos (etileno, propileno e polietileno) são matérias - primas para produção de resinas, plásticos e borracha. Por isso, elementos associados à produção de plásticos diversos, como Co e Zn, apareceram em maiores concentrações nas PTS deste local. O sódio é um micronutriente necessário para o crescimento dos vegetais. A presença deste elemento nos filtros de PTS possivelmente foi de ressuspensão do solo, já que entre as três estações estudadas, Santo André-Capuava é a única estação cercada por uma grande área gramada. O bário é um metal facilmente encontrado na crosta terrestre e tem um uso industrial, como na produção de vidros, cerâmica e borracha. Bário também tem sido frequentemente utilizado para a redução da fumaça do diesel. Por este fato, tem sido considerado como marcador de emissão veicular no lugar do chumbo, que já está ausente na gasolina há tempo (MONACI et al 2000). Este elemento também foi bastante evidenciado no entorno de indústrias na região de Sete Lagoas, em Minas Gerais (QUEIROZ et al., 2007). Esse metal pesado, então, está presente tanto nas proximidades de áreas industriais como em regiões de intenso tráfego, como é o caso da estação de monitoramento da qualidade do ar Santo André-Capuava.

Em São Bernardo do Campo, destacaram-se em maiores concentrações médias de Mo (figura 31) e Ti (figura 32) (tabela 4). O molibdênio é usado na produção de ligas de alta resistência, que suportam bem temperaturas elevadas e resistem à corrosão. Estas ligas são usadas principalmente na construção de peças para aviões e automóveis. O titânio, também pela sua alta resistência, é bastante utilizado em indústrias aeroespaciais, em ligas metálicas em substituição ao aço, fabricação de tintas e pigmentos, além do seu uso em ortopedia e odontologia (VAITSMAN et al., 2001 apud QUINÁGLIA, 2011).

A estação de monitoramento da qualidade do ar de São Bernardo do Campo está muito próxima à fábrica da Mercedes Benz. Nesta unidade há a produção de caminhões, chassis e plataforma para ônibus. Tanto Mo quanto Ti são metais usados em ligas metálicas de alta resistência e podem ser provenientes desta fonte industrial.

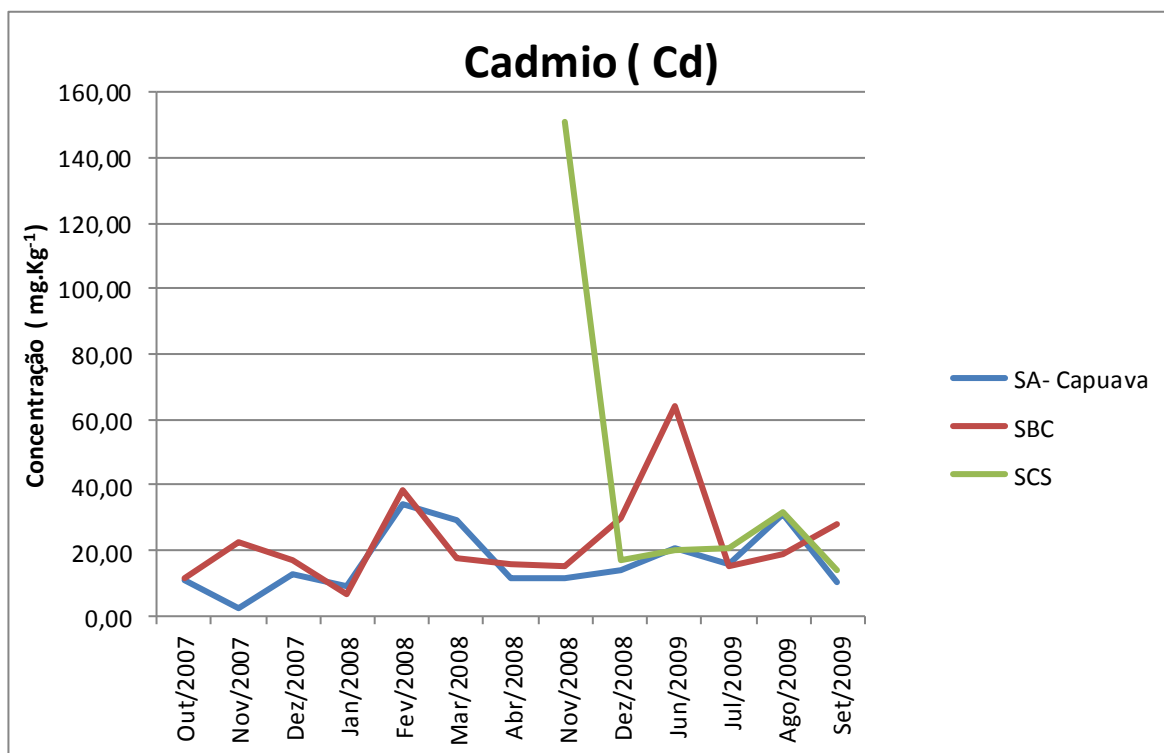


Figura 11. Concentração média de Cadmio nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

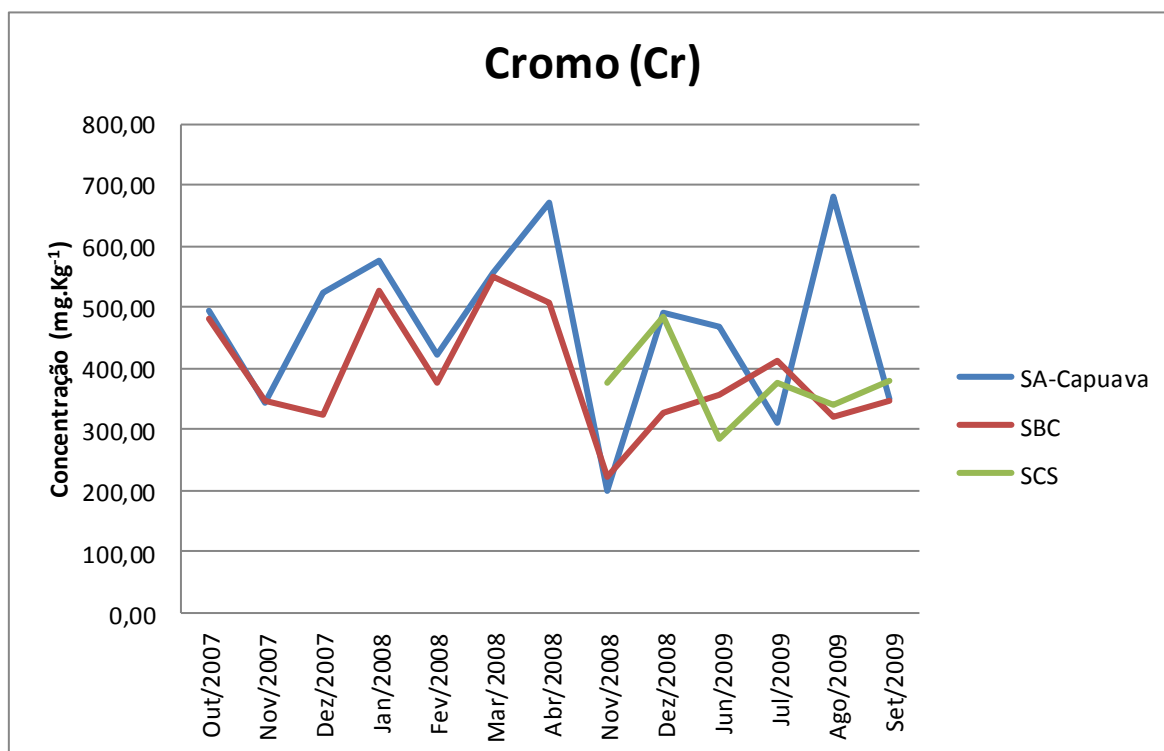


Figura 12. Concentração média de Cromo em filtro de PTS nos três locais de monitoramento das partículas totais em suspensão na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

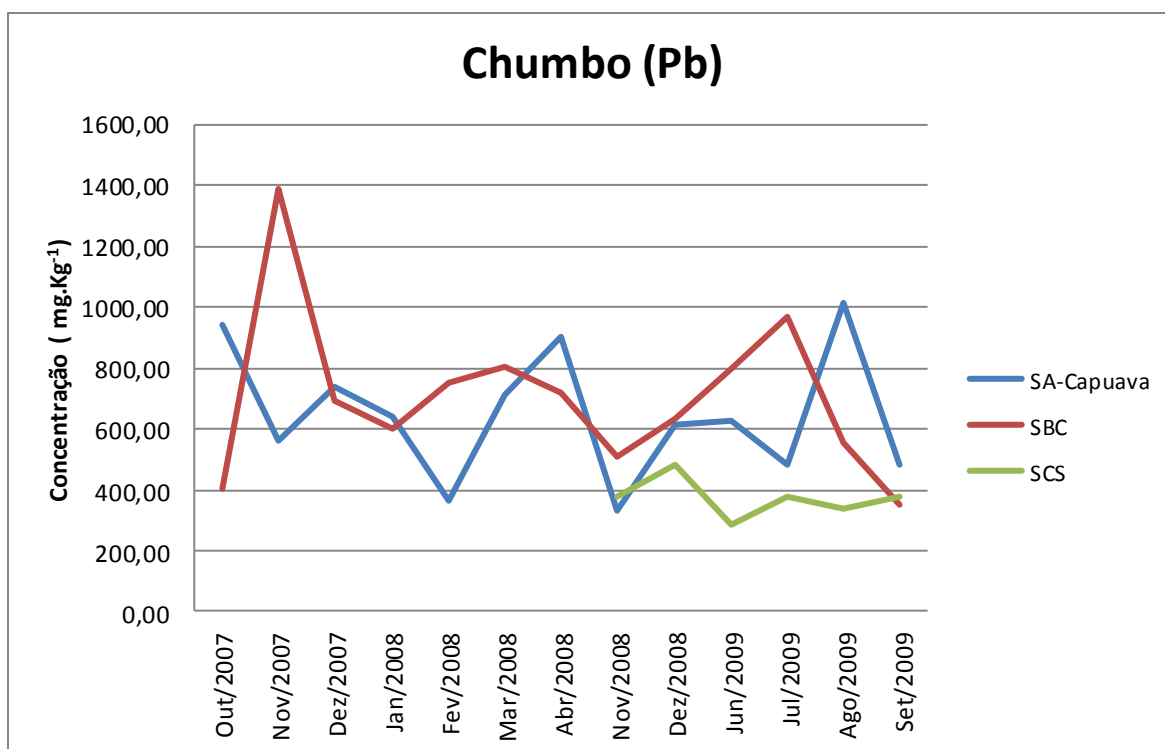


Figura 13. Concentração média de Chumbo nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

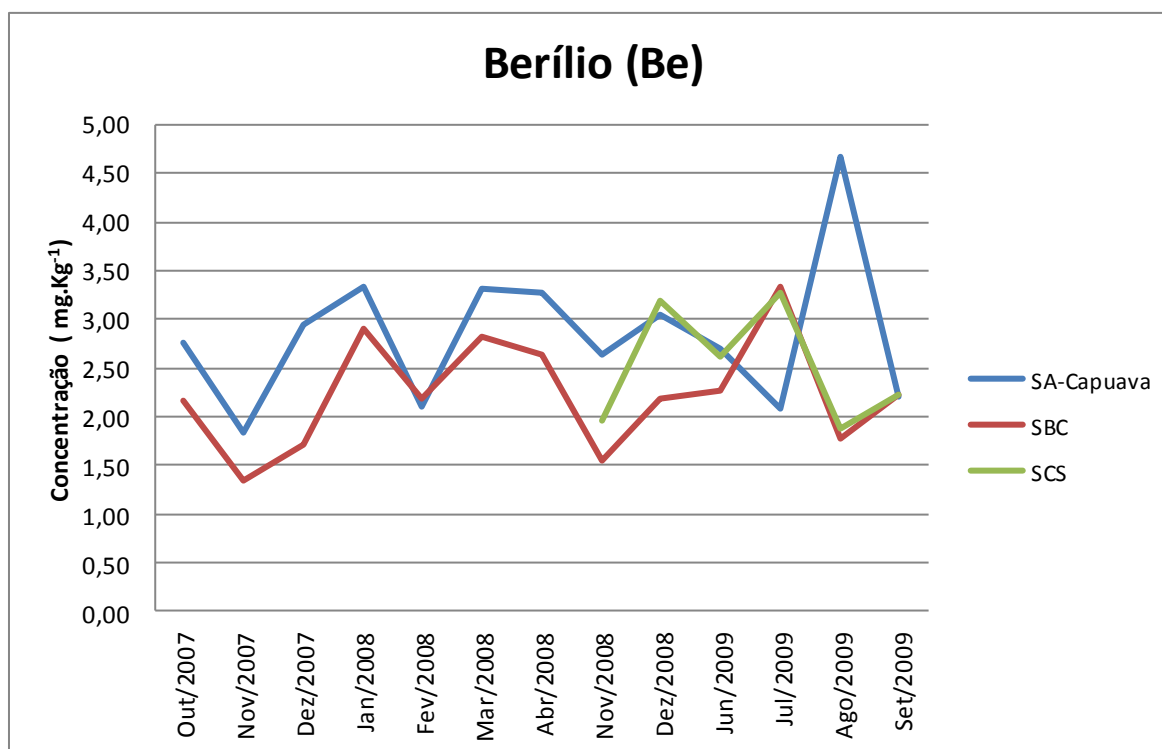


Figura 14. Concentração média de Berílio nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

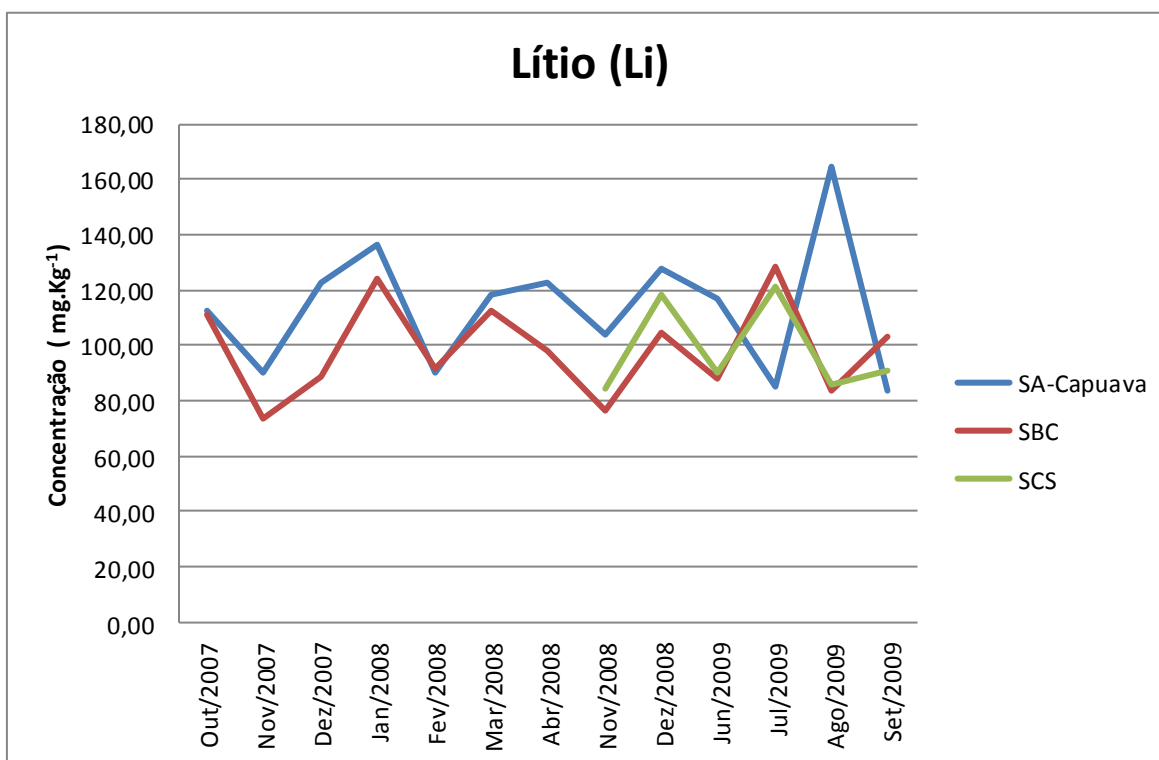


Figura 15. Concentração média de Lítio nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

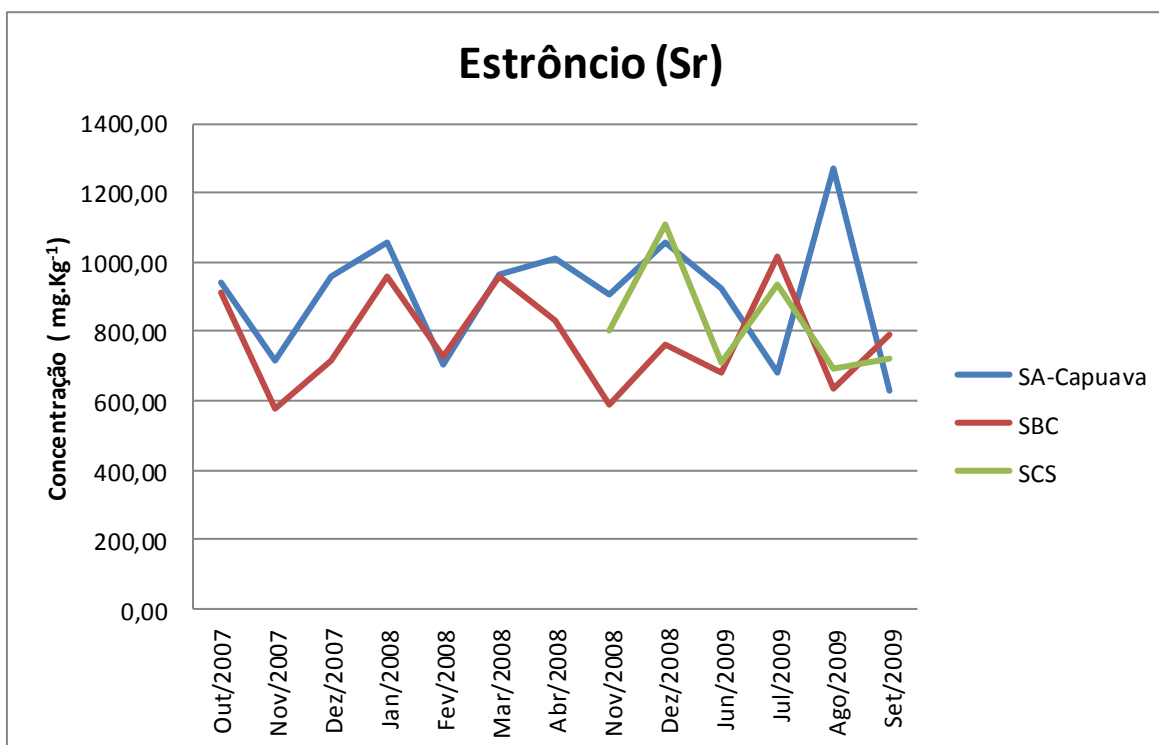


Figura 16. Concentração média de Estrôncio nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

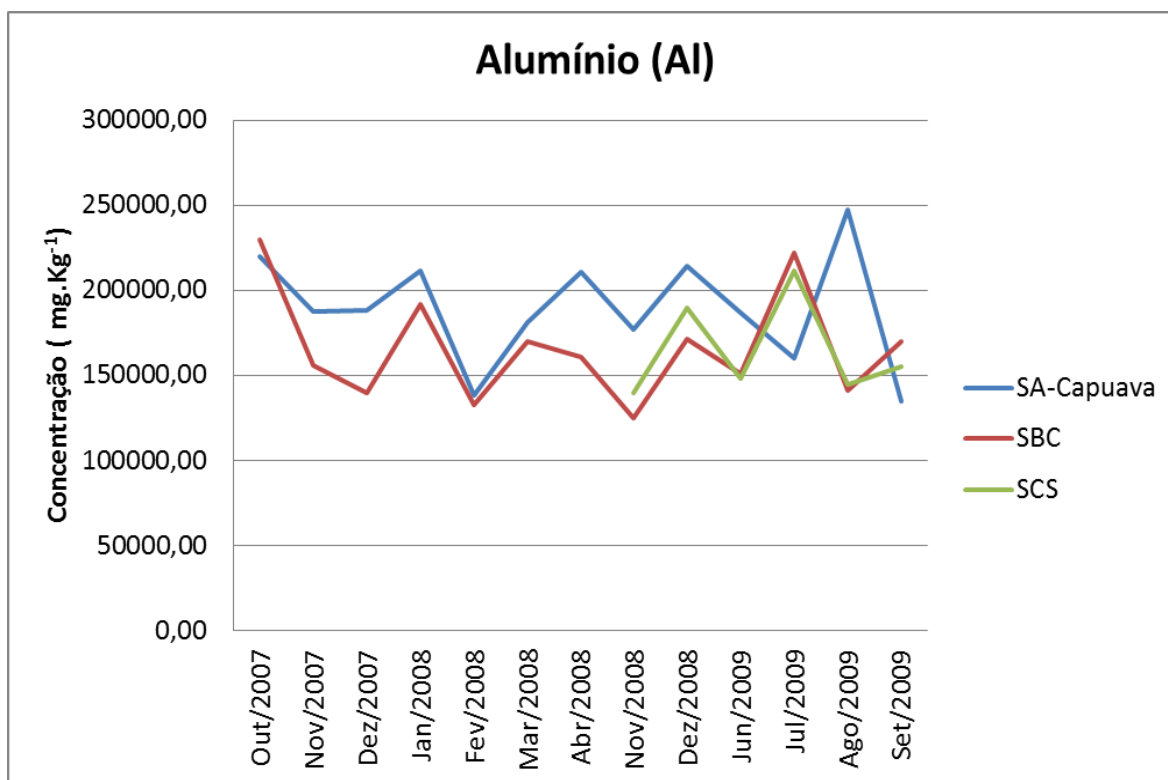


Figura 17. Concentração média de Alumínio nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

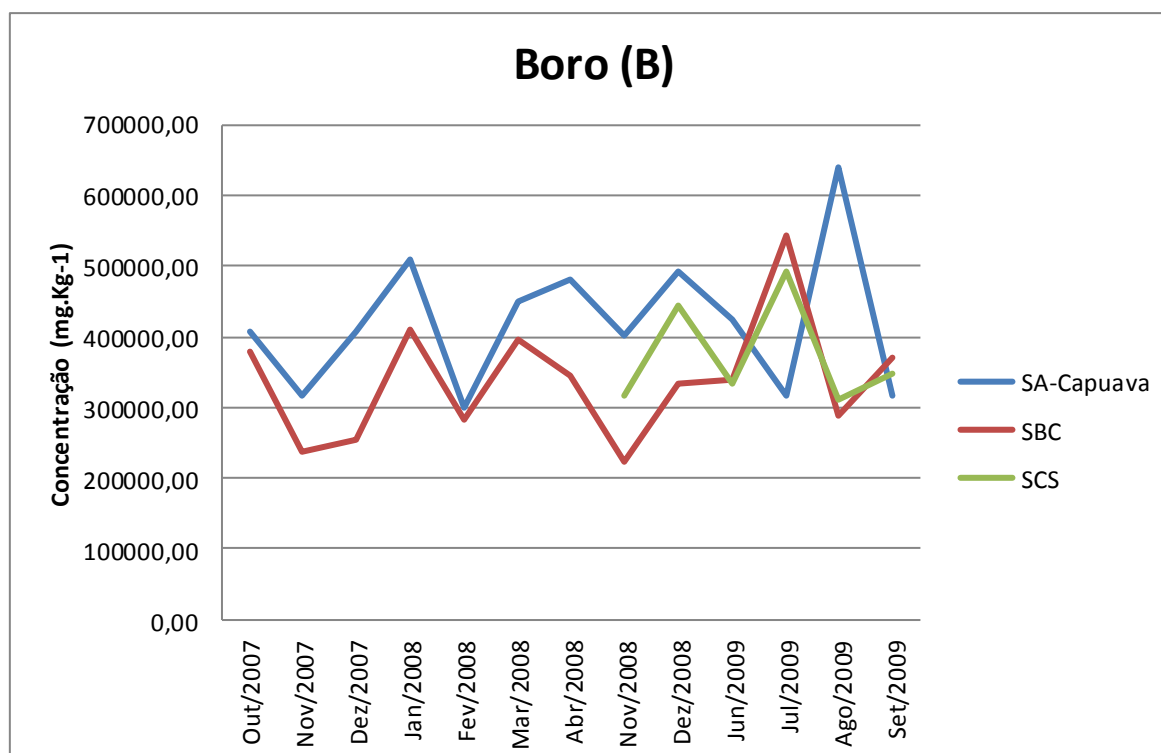


Figura 18. Concentração média de Boro nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

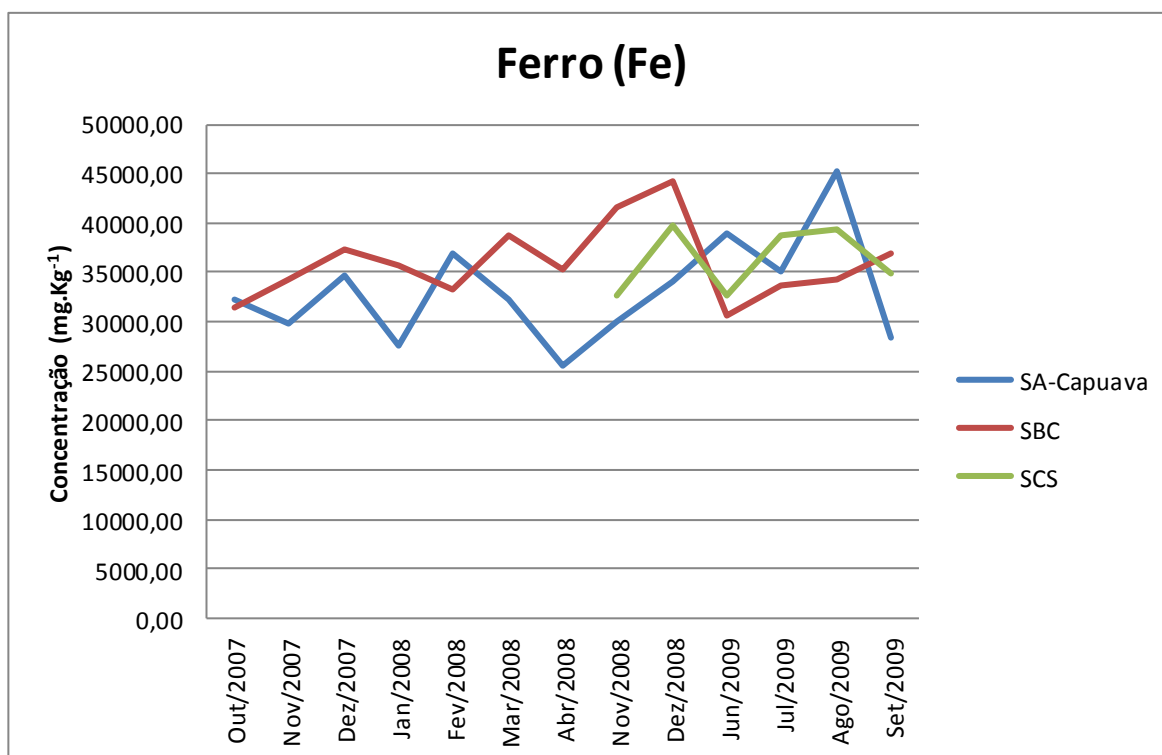


Figura 19. Concentração média de Ferro nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

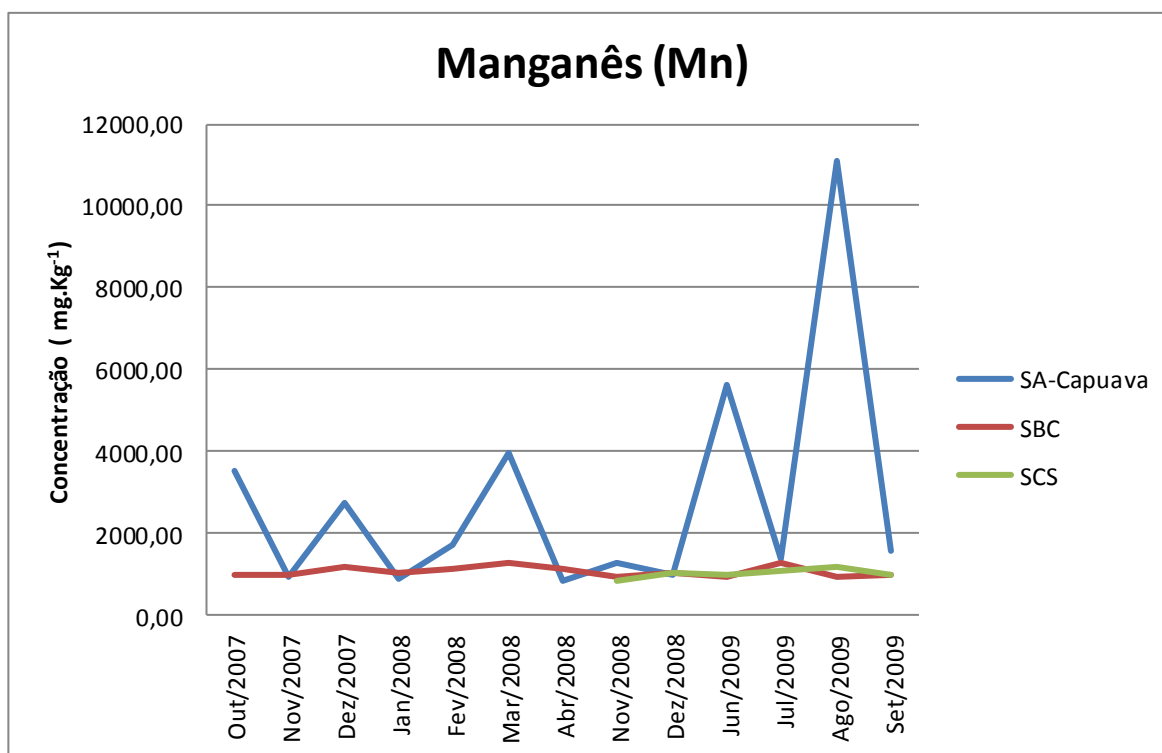


Figura 20. Concentração média de Manganês nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

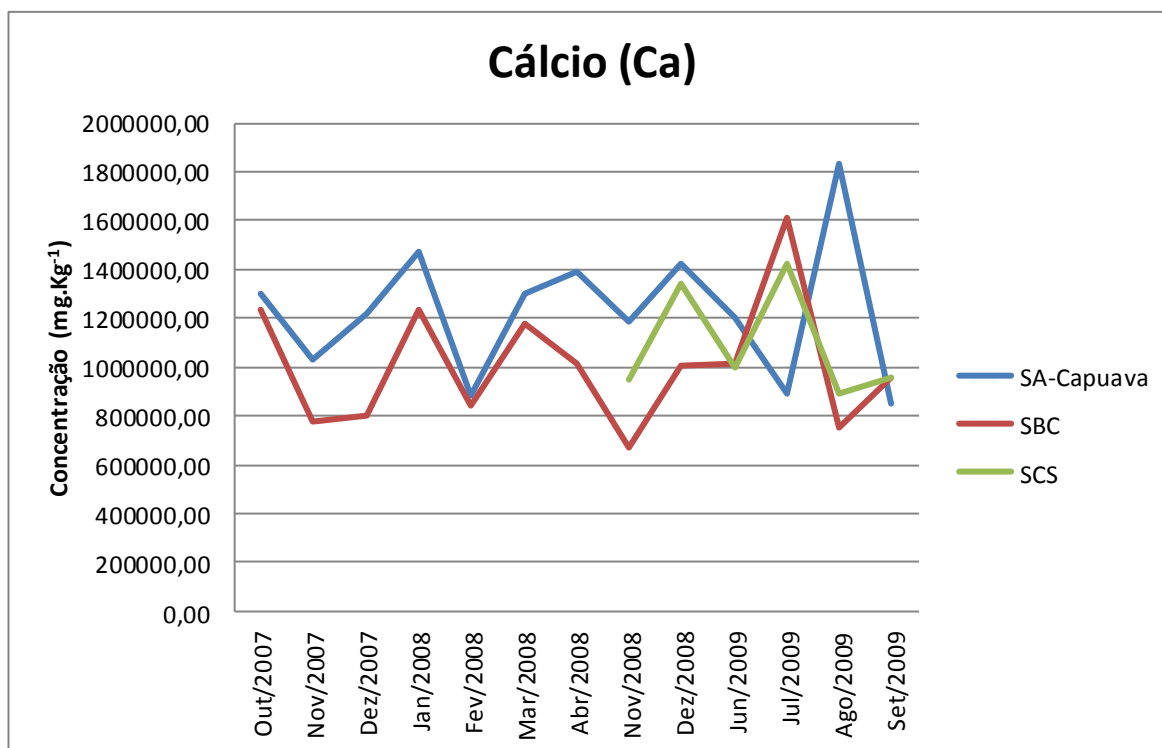


Figura 21. Concentração média de Cálcio nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

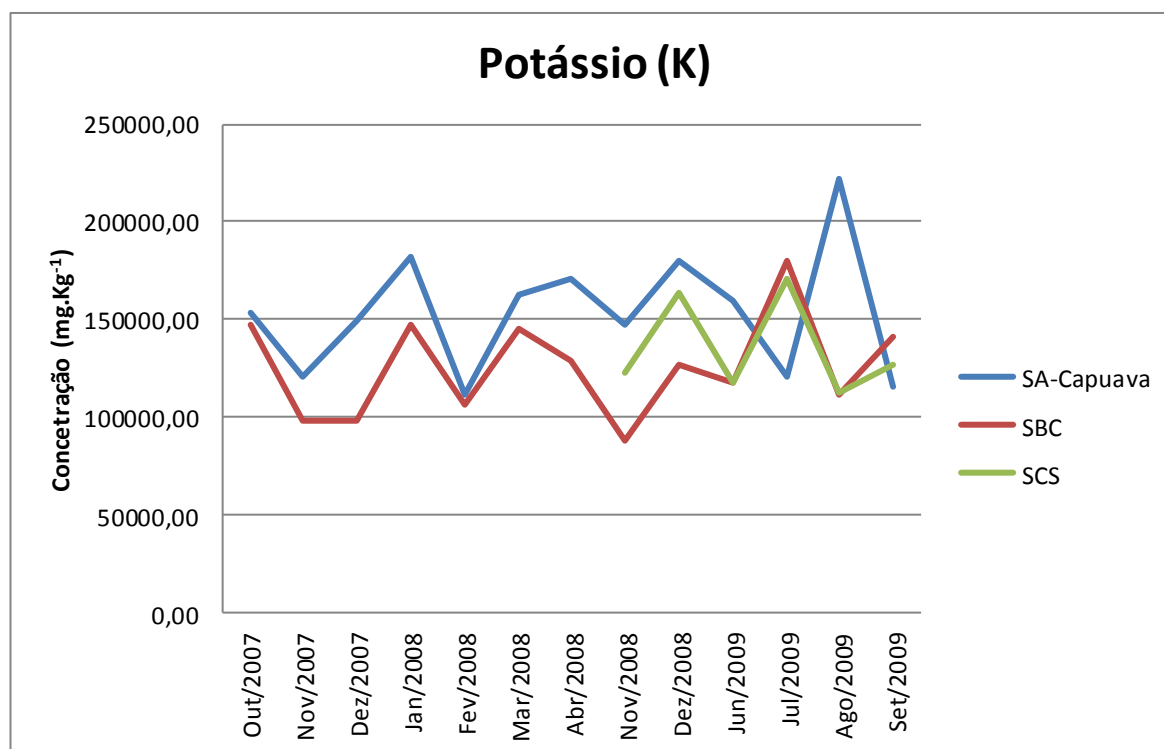


Figura 22. Concentração média de Potássio nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

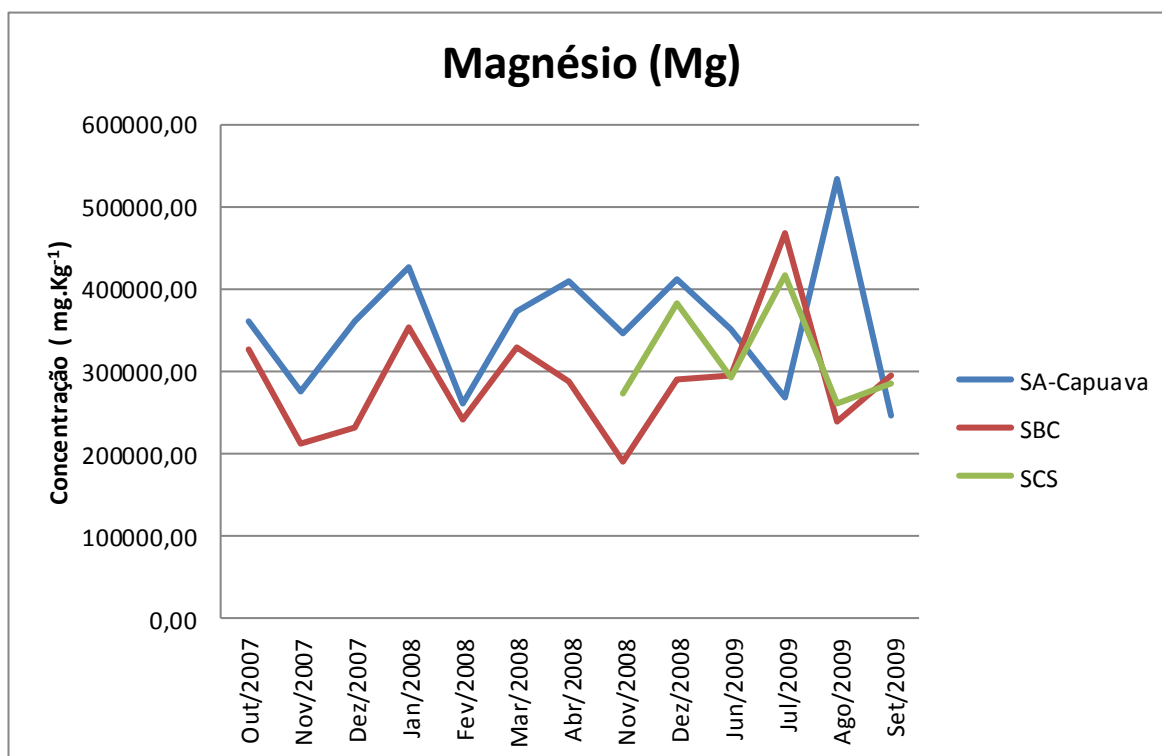


Figura 23. Concentração média de Magnésio nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

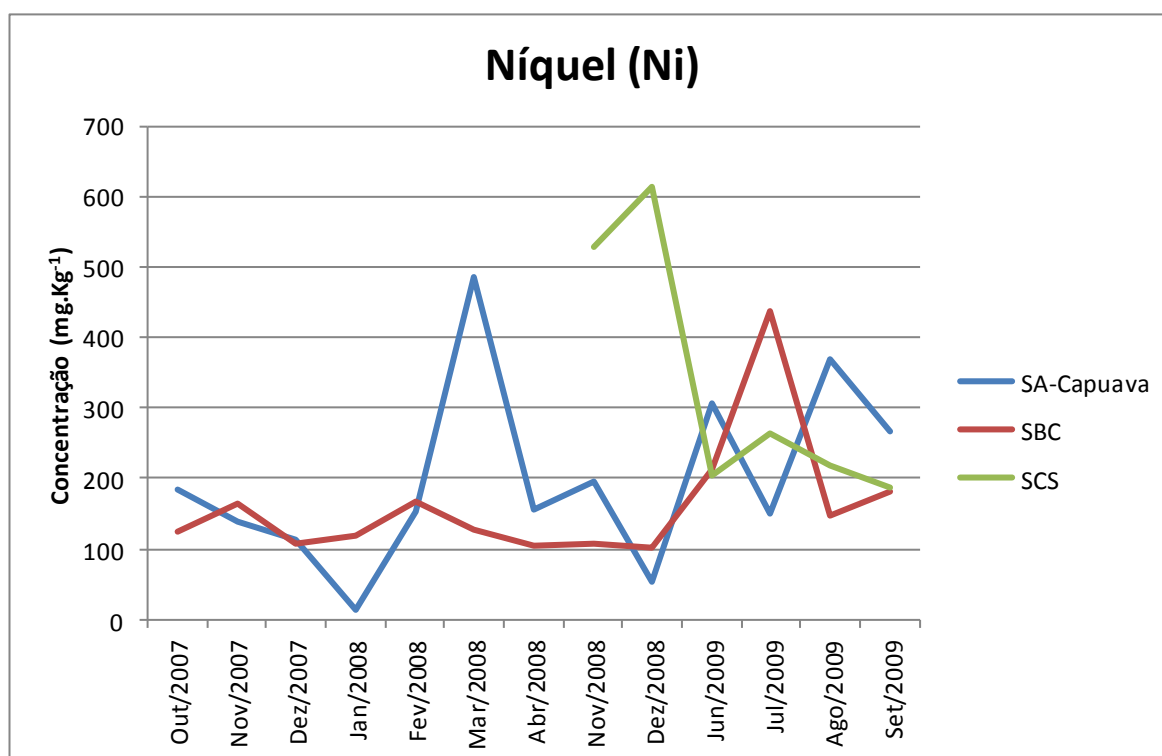


Figura 24. Concentração média de Níquel nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

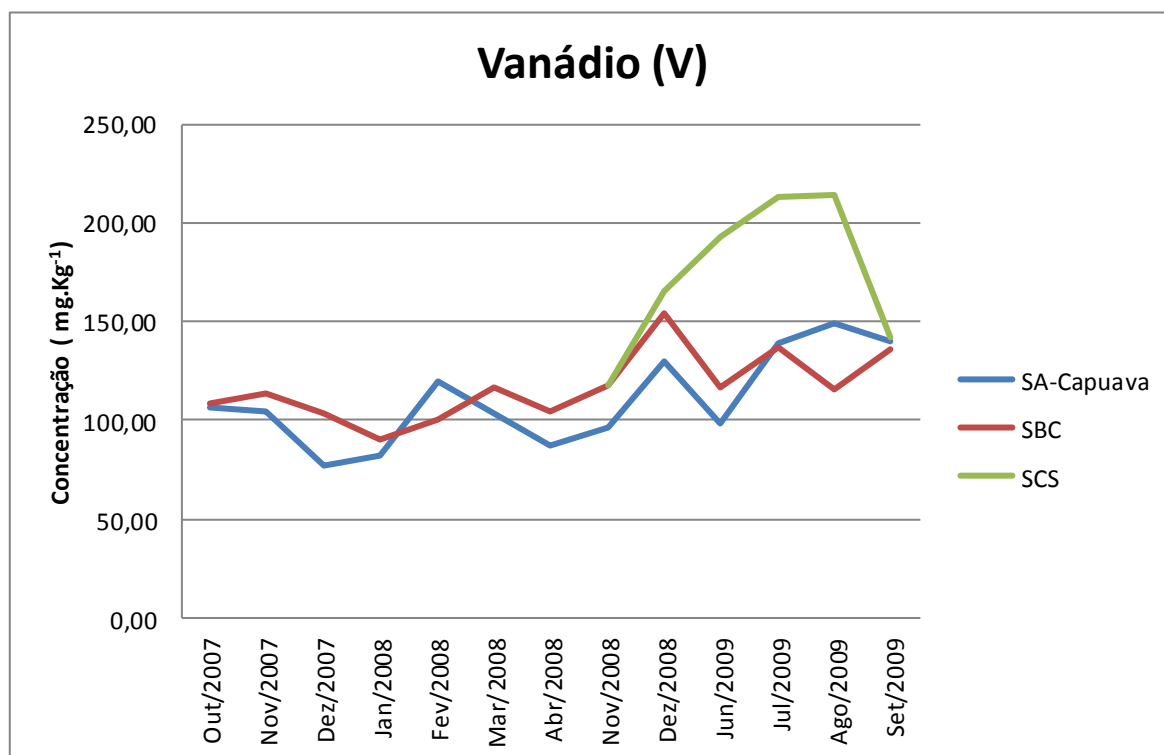


Figura 25. Concentração média de Vanádio nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

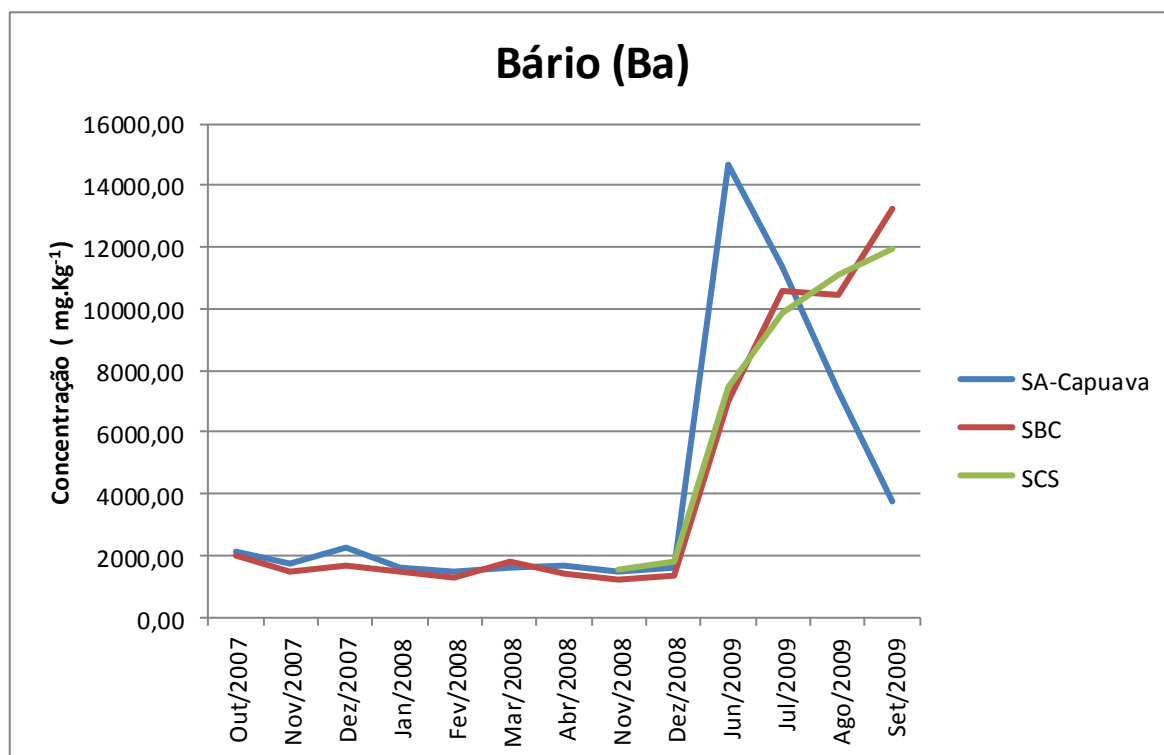


Figura 26. Concentração média de Bário nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

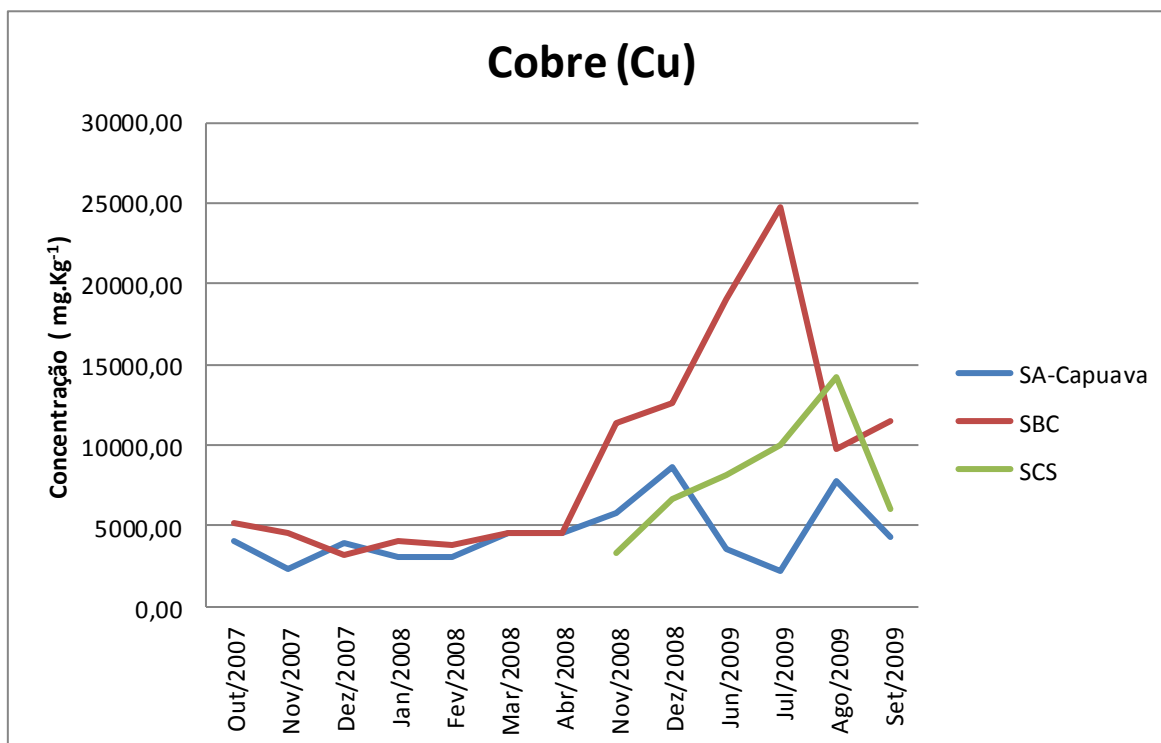


Figura 27. Concentração média de Cobre nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

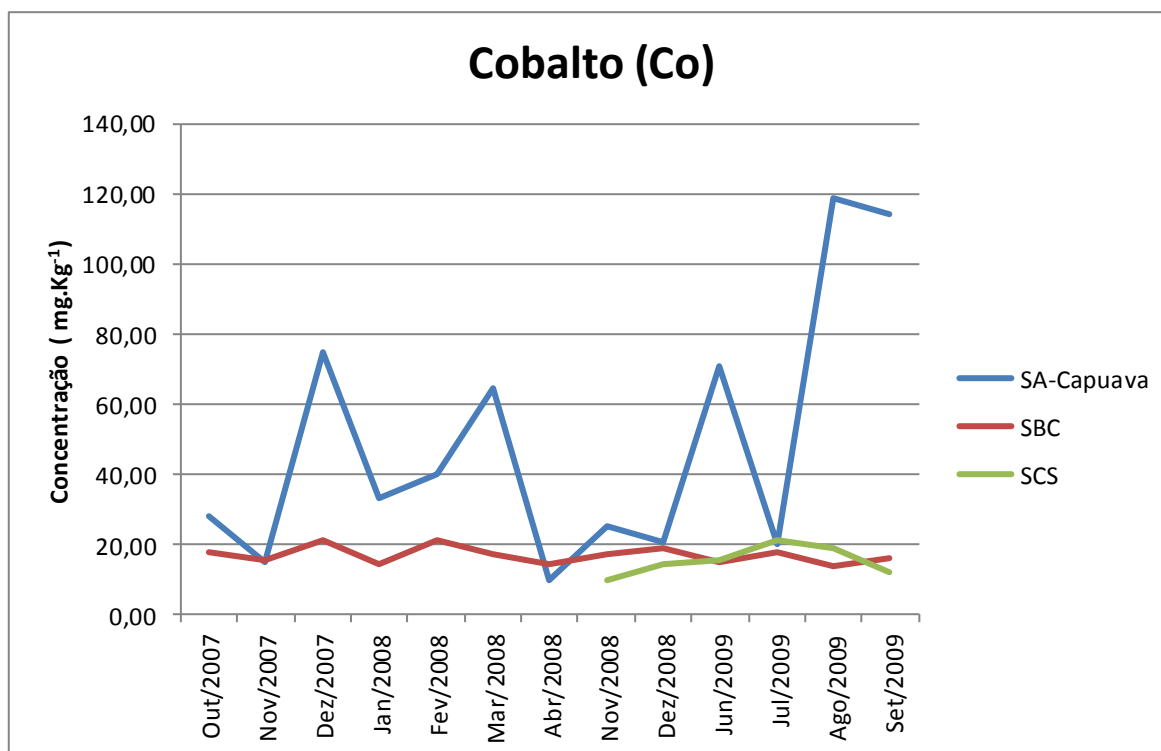


Figura 28. Concentração média de Cobalto nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

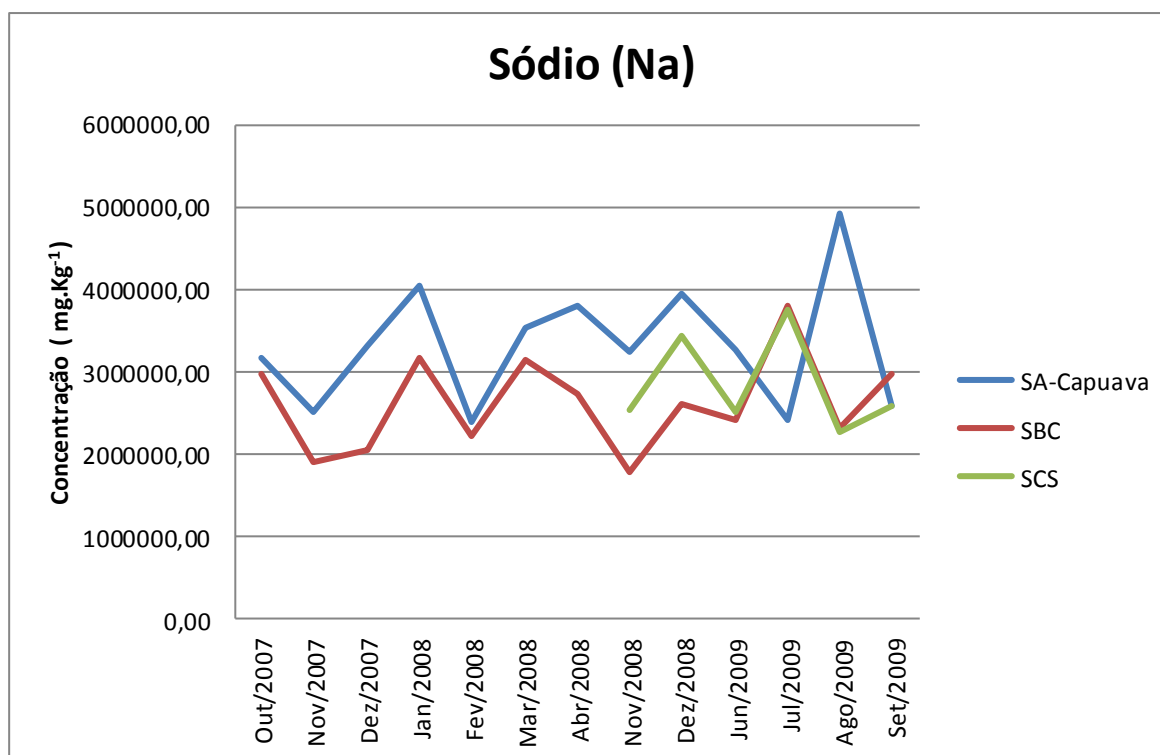


Figura 29. Concentração média de Sódio nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

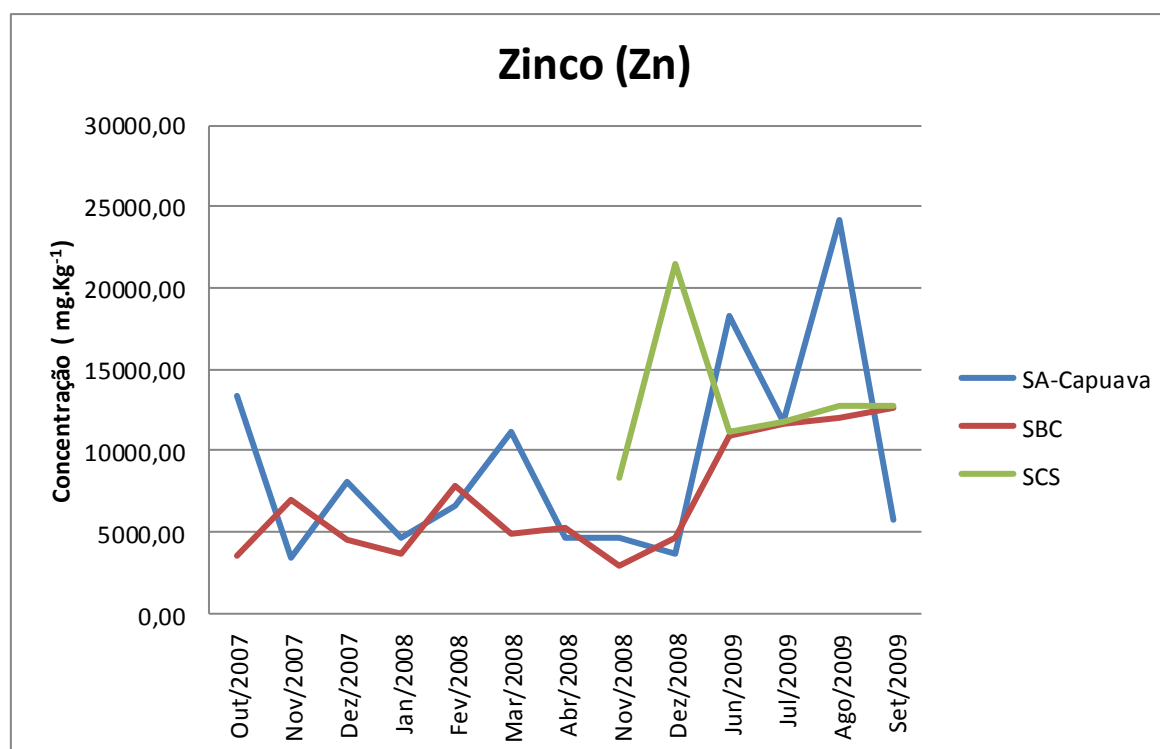


Figura 30. Concentração média de Zinco nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

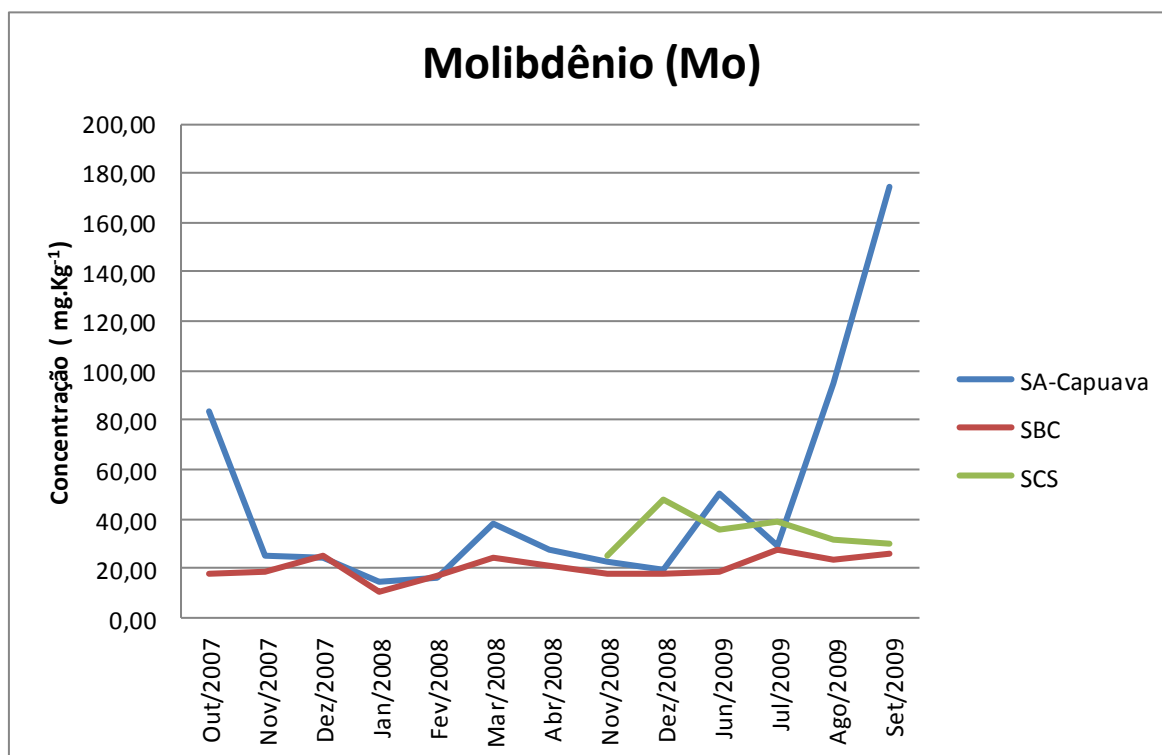


Figura 31. Concentração média de Molibdênio nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

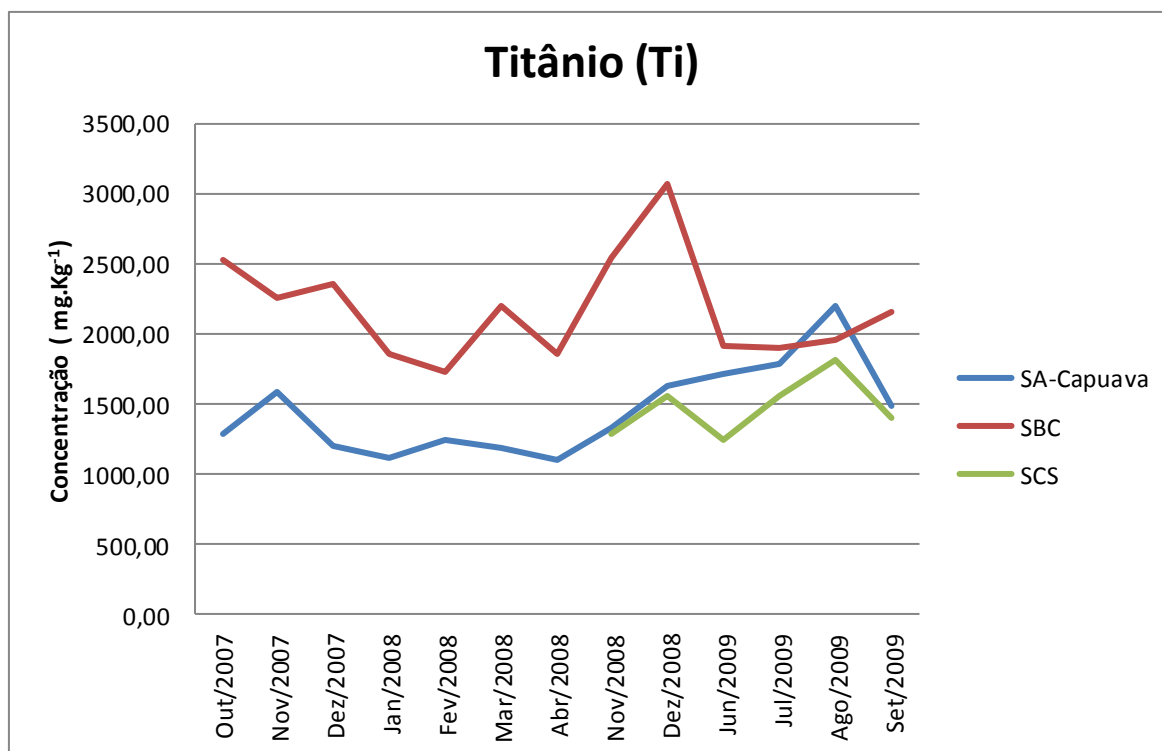


Figura 32. Concentração média de Titânio nas partículas totais em suspensão amostradas na região do ABC, a cada seis dias nos meses de estudo.

Destaca-se ainda que, ao longo do período experimental, verificaram-se picos de concentração média de alguns dos elementos analisados nas partículas amostradas nos diferentes locais. O cádmio, por exemplo, apresentou uma alta concentração em São Caetano do Sul em dezembro de 2008 e em São Bernardo do Campo em junho de 2009, conforme destaca a figura 11. Bário foi um metal que se destacou em Santo André-Capuava, principalmente durante o mês de junho de 2009 (figura 26). Neste mesmo local, o cobalto apresentou, durante todo o período estudado, as maiores concentrações, sendo a mais elevada em julho de 2009 (figura 28). Durante todos os meses de estudo, o metal manganês destacou-se em Santo André-Capuava, sendo a maior concentração no mês de agosto de 2009.

Os metais Cr, Pb, Be, Li, Sr, Al, B, Fe, Ca, K, Mg e Zn não apresentaram grandes variações de concentração entre os locais analisados, indicando a similaridade de fontes destes elementos em todos os locais .

3.4. Análise de regressão multivariada para PTS e MP₁₀

As análises de regressão multivariada apontaram que houve forte coincidência entre as variações mensais nas concentrações de material particulado e de elementos nele contido. Mostrou, também, que houve a influência de parâmetros climáticos, especialmente nos níveis de PTS. Destacam-se a seguir os principais resultados obtidos nessas análises.

Verificou-se que a variação mensal nas concentrações de material particulado inalável (MP₁₀) pode ser prevista linearmente e de forma combinada pela variação nas concentrações de 13 dos 22 elementos químicos analisados (Ni, Co, Li, Mo, Sr, Ti, B, Cu, Mn, Na, Ca, K, Mg) e na umidade relativa do ar, conforme tabela 5. A umidade relativa do ar apresentou uma relação positiva com o material particulado, assim como os elementos Ni, Li, Mo, Ti, Cu, Mn, Na e Ca . Já o Co, Sr, B, K e Mg apresentaram uma relação negativa. Este modelo teve uma alta explicabilidade (92%). Estes metais que apresentaram uma correlação positiva com o MP₁₀ são, em sua maioria, provenientes de fontes industriais, como produtos de refino do

petróleo e produção de plástico (Li, Mo), componentes de ligas metálicas (Ni, Ti, Cu), uso em tintas e corantes (Mn), além de alguns nutrientes (QUINÁGLIA, 2012; KABATA-PENDIAS, 2006).

Fatores climáticos são essenciais para estudos de poluição, pois podem interferir na dispersão dos poluentes. COSTA et al (2009), ao estudar o efeito das PTS na saúde da população do Rio de Janeiro, encontrou uma correlação também positiva entre a umidade relativa do ar e o material particulado. A maior quantidade de água na atmosfera pode levar à maior deposição dos poluentes e causar maior adsorção das moléculas de água nos filtros de partículas totais em suspensão.

As demais variáveis independentes inseridas nessa análise (Cd, Cr, Pb, Be, V, Al, Ba, Fe, Zn, pluviosidade, Tmax, Tmin) foram eliminadas do modelo, indicando que suas variações ao longo do período experimental não coincidiram com as oscilações nas concentrações de MP₁₀ monitoradas em Santo André – Capuava, São Bernardo do Campo e São Caetano do Sul.

Tabela 5. Síntese de resultados da análise de regressão multivariada linear entre as concentrações de MP₁₀ ao longo dos 13 meses (variável dependente; transformadas em log₁₀) e concentrações de elementos no PTS e variáveis climáticas (variáveis independentes).

Elementos	Coefficiente	P
Constante	1,442	
Ni	0,000358	<0,001
Co	-0,0043	<0,001
Li	0,00616	0,013
Mo	0,000884	0,015
Sr	-0,00105	<0,001
Ti	0,0000778	0,002
B	-0,00000337	0,018
Cu	0,00000565	0,045
Mn	0,0000468	<0,001
Na	0,000000841	<0,001
Ca	0,000000998	<0,001
K	-0,00000872	0,004
Mg	-0,00000366	0,025
U.R.	0,00186	0,029
R² = 0,920 (p < 0,001)		

Quando este mesmo teste estatístico foi aplicado, tendo como variável dependente as concentrações das PTS no período de estudo, e as variáveis independentes as concentrações

de metais nos filtros e os dados climáticos, o modelo encontrado foi mais explicativo que o anterior (95%). Um número maior de metais pesados explicaram de forma combinada as oscilações nas concentrações das partículas totais em suspensão em relação ao MP_{10} . Dos 22 elementos analisados, 15 indicaram relação com o PTS. Ni, Pb, Li, Fe, Na, Zn, Ca, umidade relativa do ar, temperatura máxima e a pluviosidade apresentaram uma relação positiva. Já os elementos Cd, Be, Co, Mo, Sr, Al, K, Mg e temperatura mínima se correlacionaram negativamente com PTS (tabela 6). Somente Cr, Ti, V, B, Ba, Cu e Mn foram eliminados do modelo linear multivariado, de modo que suas variações ao longo do período experimental não coincidiram com as oscilações nas concentrações de PTS monitoradas nos três locais de estudo.

Os elementos que apresentaram correlação com as PTS são provenientes de fontes industriais (Ni, Li, Zn) e veiculares (Pb), além de apresentar elementos típicos de ressuspensão do solo, como Fe, Na e Ca. QUEIROZ et al (2007), ao analisar a composição do material particulado da cidade de Sete Lagoas, em Minas Gerais, verificou que o alumínio e ferro são elementos sempre predominantes nas PTS. Esses elementos geralmente são traçadores de indústrias e solo.

Em suma, os metais encontrados no MP_{10} indicam que as cidades do ABC paulista apresentam uma maior tendência à poluição particulada de origem industrial. Como a gama de metais identificados nas PTS foi maior do que nas partículas inaláveis, houve também a presença de metais marcadores de poluição veicular, como o chumbo, assim como elementos provenientes do solo.

Os metais que não tiveram correlação com PTS e nem com MP_{10} podem ser provenientes de fontes que não contribuem de forma linear para a composição do material particulado, são emitidos esporadicamente ou são fracamente adsorvidos no MP, podendo ser perdidos por ação de fatores climáticos. As correlações negativas entre concentração do material particulado (PTS ou MP_{10}) e de alguns elementos, como Sr, Co, K e Mg, mostrando que

quanto maior o nível de partículas menor é a concentração destes nas mesmas, parecem indicar que esses elementos devem estar adsorvidos a partículas ultrafinas, cuja massa é menor, em comparação à de partículas de maior diâmetro. Estas, em maiores proporções, poderiam causar um efeito de diluição das concentrações dos elementos contidos nas partículas de pequeno diâmetro.

Tabela 6. Síntese de resultados da análise de regressão multivariada linear entre as concentrações de PTS ao longo dos 13 meses (variável dependente; transformadas em log10) e concentrações de elementos nas PTS e variáveis climáticas (variáveis independentes).

Elementos	Coefficiente	P
	28,294	
Cd	-0,124	0,041
Ni	0,0632	<0,001
Pb	0,0199	0,004
Be	-33,578	<0,001
Co	-0,455	<0,001
Li	1,566	0,001
Mo	-0,255	0,002
Sr	-0,12	0,005
Al	-0,000774	0,001
Fe	0,00246	<0,001
Na	0,000208	<0,001
Zn	0,0012	0,012
Ca	0,000426	<0,001
K	-0,00384	<0,001
Mg	-0,00159	<0,001
U.R.	0,636	0,002
Pluviosidade	1,276	<0,001
T.max	4,629	<0,001
T.min	-6,888	<0,001
R² = 0,959 (p < 0,001)		

Um maior número de metais pesados contribuiu para explicar as variações nas partículas totais em suspensão, quando comparado às partículas inaláveis (MP₁₀). Entre estes, alguns foram tanto identificados como variáveis significativas para explicar o nível de PTS na

atmosfera quanto de MP₁₀, como foi o caso do Ni, Co, Li, Mo, Sr, Na, Ca, K. Outros se correlacionaram exclusivamente nas PTS, como o Cd, Pb, Al, Fe, Be e Zn e os elementos Ti, B, Cu, Mn e Mg foram associados linearmente com MP₁₀. A massa atômica dos elementos explicativos das PTS variou de 9 a 207u e a dos elementos explicativos do MP₁₀ variou de 10,8 a 63,6u (tabela 7). Isto indica, de uma maneira geral, que elementos de menor massa atômica estejam associados preponderantemente à fração mais fina do material particulado.

Tabela 7. Elementos cujas concentrações explicaram exclusivamente e de forma linear as oscilações nas concentrações de MP₁₀ ou de PTS, com as respectivas massas atômicas.

Elemento	Massa atômica (u)
Ti (MP ₁₀)	47,9
B (MP ₁₀)	10,8
Cu (MP ₁₀)	63,6
Mn (MP ₁₀)	54,93
Cd (PTS)	112,4
Pb (PTS)	207,2
Al (PTS)	26,98
Fe (PTS)	55,84
Zn (PTS)	65,3
Be (PTS)	9

Entre todos os elementos analisados, o bário foi o único que não apresentou correlação com o PTS e nem MP₁₀. Trata-se de um elemento de uso variável, tendo com fontes antrópicas a produção de tintas, vidro, cerâmica, fluidos da gasolina, medicamentos e aparelhos de raio-X (KABATA-PENDIAS, 2006). Desta forma, este metal pode ser oriundo tanto de fontes industriais como veiculares. Mesmo não apresentando correlação com o material particulado e fatores climáticos, este elemento, como veremos no próximo capítulo, foi o que teve uma maior afinidade com as plantas da espécie *T. pallida*. O bário é um elemento bastante comum em plantas, porém não é essencial para o tecido vegetal. O fato de

estar presente nos tecidos foliares, porém não ter tido correlação com as PTS e MP₁₀, pode indicar que houve boa interação com as superfícies foliares, ou uma boa absorção deste metal pelas plantas, ou até mesmo uma retenção do metal por algum mecanismo de defesa.

4. Conclusões

As concentrações medianas de PTS e MP₁₀ durante o período estudado foi significativamente maior nas cidades de São Caetano do Sul e São Bernardo do Campo do que em Santo André-Capuava. Porém, a composição das partículas totais em suspensão foi, para a maioria dos elementos, similar nos três locais de estudo.

Os metais encontrados no material particulado como Ni, Zn, Li, Co e Cu indicam que as cidades do ABC paulista apresentam uma maior tendência à poluição particulada de origem industrial. Como a gama de metais identificados nas PTS foi maior do que nas partículas inaláveis, houve também a presença de metais marcadores de poluição veicular, como Pb, assim como elementos provenientes do solo (Fe, Ca, Na), associados a partículas de maior diâmetro.

Os fatores climáticos são relevantes e significativos para os estudos referentes à poluição atmosférica e concentração de elementos químicos, já que eles podem contribuir para a dispersão, deposição ou acúmulo deste elemento.

Capítulo 3

***Tradescantia pallida* cv. Purpurea e o acúmulo de metais pesados**

1. Introdução

Tradescantia pallida (Rose) D.R. Hunt. cv. *Purpurea Boom* é uma planta da família Commelinaceae, tendo como sinônimos os nomes *Setcreasea purpurea* Boom, *Treleasea purpurea* Rose, *Setcreasea pallida* Rose. É conhecida popularmente como Trapoerabão, Trapoeraba Roxa ou Coração Roxo.

Esta planta é de fácil cultivo, alta resistência aos fatores climáticos e ambientais e pode ser facilmente propagada vegetativamente. É muito utilizada em ornamentação por todo o País, sendo inclusive muito marcante no paisagismo de grandes cidades, como São Paulo e o grande ABC paulista.

Trata-se de uma planta herbácea de pequeno porte (atinge no máximo 25 centímetros de altura), com folhas lanceoladas e suculentas, nativa da América do Norte e América Central (México e Honduras) (LORENZI & SOUZA, 2001).

De acordo com JOLY (2008), apresenta na epiderme das folhas uma grande quantidade de pigmento antocianina, o que lhe confere a coloração roxa, que se manifesta mais facilmente na presença de intensidade luminosa. As folhas têm uma larga bainha e a inflorescência é protegida por duas grandes brácteas em forma de canoa. As flores são vistosas e de coloração rósea, contrastando com as folhas roxas, causando um bonito efeito para ornamentação (figura 1).

Além da facilidade de obtenção das plantas para o uso no biomonitoramento, a vantagem regional de se empregar tal planta ornamental para este fim nas cidades brasileiras, reside no fato desta ter, apesar da origem exótica, perfeita adaptação aos fatores ambientais em todo o país, desenvolvendo-se o ano todo nos campos, canteiros, vasos e quintais (SANT'ANNA, 2003).

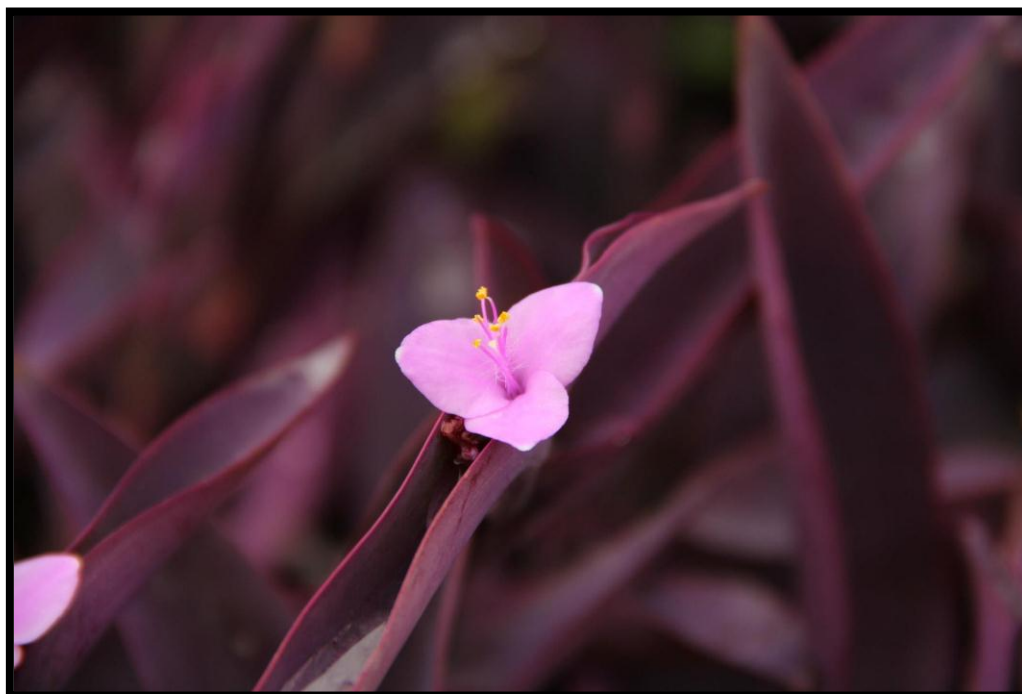


Figura 1. *Tradescantia pallida* (Rose) D.R. Hunt. cv. purpurea Boom (Foto: Alex Cavanha)

Esta planta tem sido amplamente utilizada em bioensaios no Brasil para análise de riscos genotóxicos associados a perturbações ambientais, sejam provenientes dos mais diversos tipos de poluição ou por alterações e variações climáticas (BATALHA et al., 1999; GUIMARÃES et al., 2000; SUYAMA et al., 2003; ALVES, et al., 2003; SANT'ANNA, 2003; SILVA, 2005; ANDRÉ, 2007; SAVÓIA, et al., 2009;).

Os estudos de SUMITA (2002), SUMITA et al., (2003) e SAVÓIA (2007) também indicam esta planta como uma possível discriminadora de fontes emissoras de partículas urbanas e industriais, com base na determinação de elementos químicos, como zinco e bário, em suas folhas. Essa espécie foi especialmente eficiente para discriminar regiões com alta contaminação de material particulado emitido pela indústria petroquímica, destacadamente através do acúmulo de lantânio e zinco. Por intermédio do acúmulo de bário, foi capaz de indicar riscos relacionados à emissão veicular. Contudo, seu emprego como planta acumuladora em programas de biomonitoramento somente poderá acontecer após se estabelecer sua capacidade acumuladora de elementos químicos tóxicos

efetivamente marcadores da poluição atmosférica particulada, para o que ainda falta base científica. Portanto, esta etapa da presente tese de doutorado foi proposta visando ao preenchimento dessa lacuna.

Ressalta-se que, para que o biomonitoramento seja eficiente e medidas preventivas sejam adotadas nas cidades, deve-se propor um modelo padronizado, minimizando ao máximo a influência de fatores ambientais climáticos sobre o crescimento das plantas e produção de biomassa foliar e, assim, sobre a capacidade acumuladora dos elementos de interesse, visto o acúmulo ser expresso por unidade de massa foliar seca.

2. Objetivo

Verificar se a planta *Tradescantia pallida* ‘Purpurea’ é uma cultivar capaz de acumular metais pesados presentes no material particulado urbano e de mapear espacial e temporalmente fontes poluidoras e danos associados a esses elementos.

3. Materiais e métodos

3.1. Locais de exposição e coleta das amostras

As plantas foram expostas ao lado de cinco estações de monitoramento da qualidade do ar da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) instaladas na região do ABC, conforme discriminação abaixo:

- Duas estações na cidade de Santo André (Centro e Bairro Capuava)
- Uma estação em São Caetano do Sul
- Uma estação em Mauá
- Uma estação em São Bernardo do Campo

- Parque do Pedroso – Santo André cuja área é supostamente menos afetada por poluentes de origem veicular, por estar em uma área de mananciais, sendo tomada como referência para fontes naturais de elementos químicos analisados (figura 2).

Maiores detalhes a respeito dos locais de estudo foram inseridos no capítulo 2.

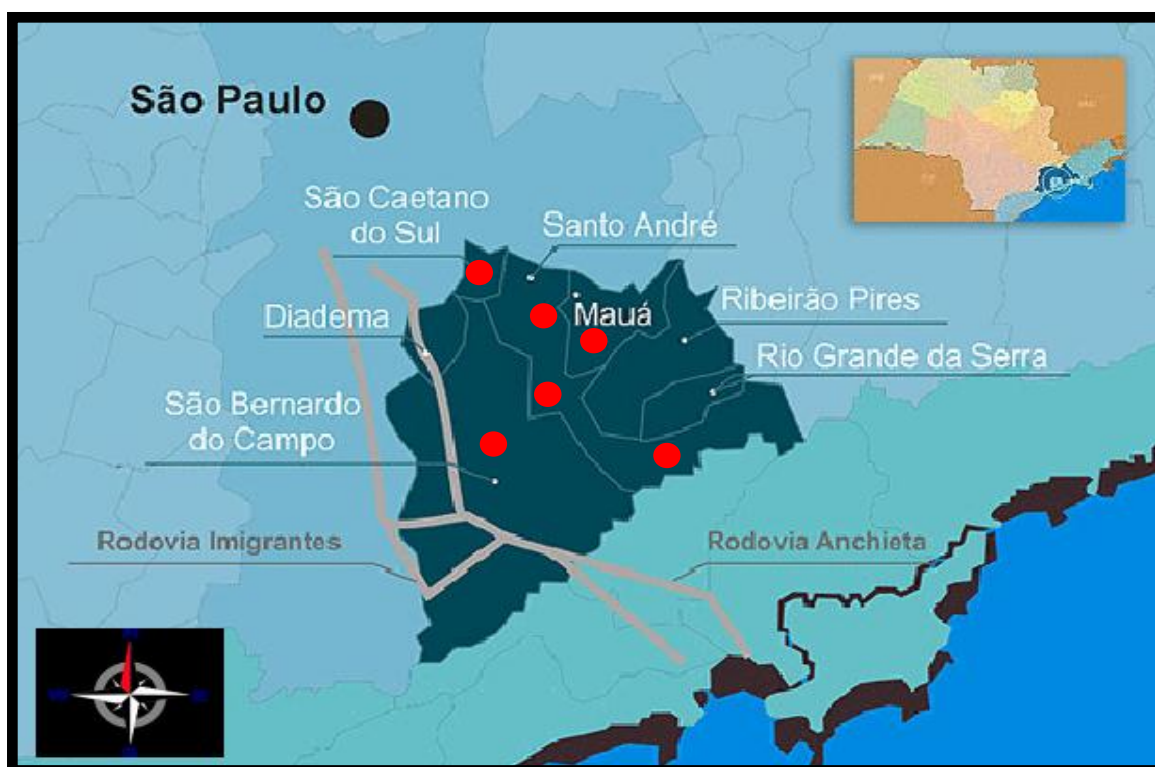


Figura 2. Mapa da região do ABC com os pontos de amostragem destacados em vermelho (<http://www.cidadespaulistas.com.br/prt/cnt/mp-reg-abc.htm>)

Em cada um desses locais, foram mantidas quatorze floreiras com plantas de *Tradescantia pallida* ‘Purpurea’, cultivadas em terra vegetal. Seis meses antes do período experimental em campo, todas as floreiras foram mantidas em um local do Parque do Pedroso, localizado na cidade de Santo André, que se configurou como um local de referência adequado para crescimento das plantas, segundo SAVÓIA (2007), supostamente afetado por baixos níveis de poluição de origem urbana e industrial. Durante a exposição, as plantas foram mantidas a

pleno sol e a irrigação foi contínua e mediada por cordões de náilon inseridos na base das floreiras, em uma das extremidades, e mergulhados em água, na outra extremidade (figuras 3 e 4).



Figura 3. Mesa para irrigação contínua mediada por cordões de náilon



Figura 4. Mesa com as floreiras expostas na estação de monitoramento da qualidade do ar em Santo André-Capuava

Ao longo do período de amostragem, foram mantidas no mencionado local de referência, em paralelo, quatorze floreiras com plantas cultivadas do mesmo modo acima descrito. A cada quatro meses, ao longo desse período, algumas floreiras eram trocadas por novas produzidas da mesma maneira.

Nos meses de outubro, novembro e dezembro de 2007, janeiro, fevereiro, março, abril, novembro, dezembro de 2008 e junho, julho, agosto e setembro de 2009, foram coletadas apenas folhas inseridas no segundo nó do ramo floral de plantas de mantidas em cada local, inclusive no local de referência.

SAVÓIA (2007), em um estudo preliminar sobre acúmulo foliar em *T. pallida*, verificou que quanto maior a idade da folha amostrada, maior foi o acúmulo de metais pesados. Desta forma, decidiu-se utilizar neste estudo as folhas inseridas mais velhas (folha 3), que nascem aproximadamente 15 dias antes das brácteas que protegem as inflorescências (figura 5).

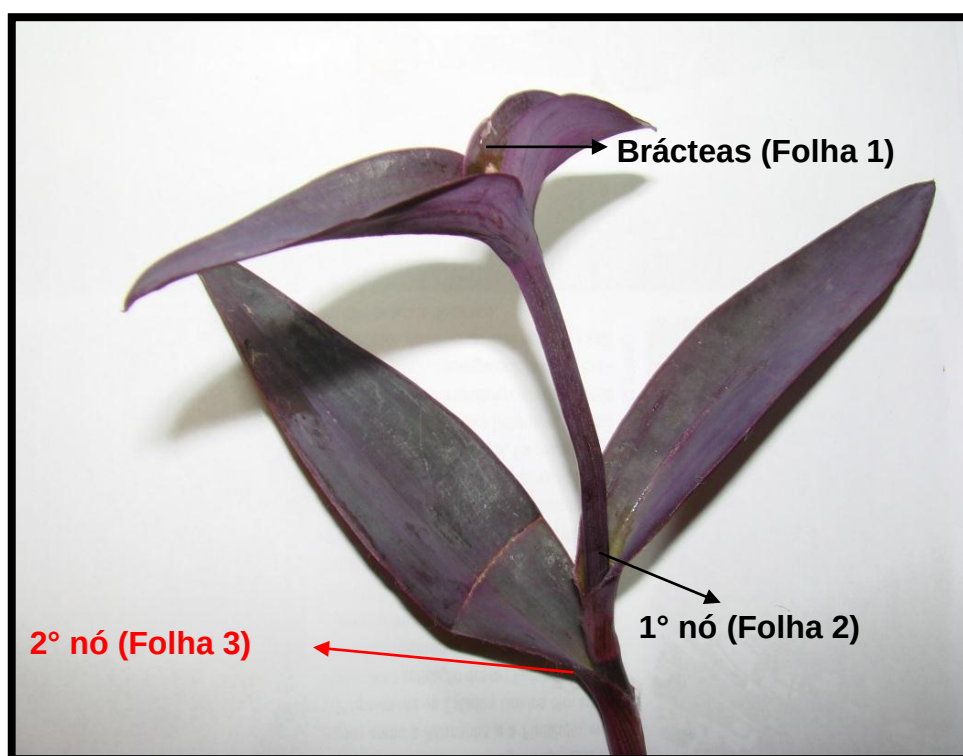


Figura 5. Indicação da folha coletada (folha 3) , situada no segundo nó do ramo floral.

Para não haver contaminação do material, as folhas foram coletadas com luvas plásticas e colocadas em recipiente também plástico, lavado com água destilada. As amostras foram compostas por 10 folhas coletadas aleatoriamente de cada local. No laboratório, ocorreu a lavagem das folhas, uma a uma, com uso de luvas e água destilada. As folhas ainda frescas foram pesadas e o comprimento e a largura medidos, com a finalidade de estimar a área das folhas. Após a lavagem, as folhas secaram sob papel absorvente e após este procedimento foram levadas à estufa a uma temperatura de 60° C, até ficarem completamente secas. Após a secagem total, as folhas foram pesadas para obtenção da massa seca e, então, a trituração ocorreu em um micro moinho vibratório de bola confeccionada em ágata (Vibratory micro-mill Pulverisette – Fritsch) onde todo material transformou-se em um pó muito fino (figura 6). Este pó foi colocado em pequenos frascos plásticos identificados por data e local, lacrados com filme plástico e, em seguida, encaminhados para a análise.



Figura 6. Micro moinho vibratório de bola confeccionada em ágata (Vibratory micro-mill Pulverisette – Fritsch), utilizado para moagem das folhas.

No laboratório, com dados de área e massa seca foliar para todas as amostragens realizadas, foi possível calcular a massa foliar específica (biomassa seca/cm² de superfície foliar). Uma vez que a concentração de um determinado elemento químico é expressa em base de unidade de massa foliar, esses índices, se variarem entre as plantas mantidas nos diferentes locais, poderiam ser utilizados como fatores de correção para determinar a capacidade real de acúmulo foliar dos elementos.

3.2. Digestão das amostras de folhas

As amostras foliares moídas foram encaminhadas ao laboratório de análises toxicológicas da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, (CETESB), gerenciado pelo Dr. Gilson Alves Quináglia, onde foi feito um pré-tratamento por digestão ácida. O método utilizado é específico para amostras biológicas e consiste na digestão ácida assistida por micro-ondas (USEPA, método 3052).

Uma massa de aproximadamente 0,5 g da amostra foi transferida para frascos de TFM® (PTFE quimicamente modificado) e a digestão foi programada em digestor de micro-ondas Milestone Ethos-1, utilizando 9,0 mL de ácido nítrico PA 65% e 0,5 mL de ácido fluorídrico 40%, por 10 minutos a 180 °C, com rampa de aquecimento de 20 minutos e 40 minutos de resfriamento.

Após o término do programa de digestão, as amostras foram transferidas para tubos cônicos de polipropileno graduados de 50 mL, cujo interior foi lavado previamente com água ultra pura 18,2 MΩ/cm recolhida no mesmo tubo cônico com a amostra e o volume final aferidos para 50 mL.

Para controle de qualidade em cada ciclo de digestão, foram digeridos os materiais de referência certificados NIST 1573 (Tomato Leaves) e NIST 1547 (Peach Leaves) e um branco de ácidos, nas mesmas condições das amostras.

3.3. Método analítico das amostras de folhas de *T. pallida*

Nas amostras foliares, também foram analisados os seguintes metais pesados: lítio (Li), sódio (Na), potássio (K), berílio (Be), magnésio (Mg), cálcio (Ca), estrôncio (Sr) e bário (Ba), titânio (Ti), vanádio (V), cromo (Cr), molibdênio (Mo), manganês (Mn), ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), cádmio (Cd), boro (B), alumínio (Al) e chumbo (Pb). Acrescenta-se que, para os elementos Cd, Ni, Cr e Pb, foram analisadas amostras de todos os locais de estudo (Santo André-Capuava, Santo André-Centro, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul, Mauá e Parque do Pedroso). Os demais metais, por dificuldades metodológicas, foram analisados nas amostras de Santo André-Capuava e Parque do Pedroso, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul.

A análise dos metais pesados Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Níquel (Ni) e Cadmio (Cd) nas folhas das plantas foi feita pelo método de espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAA), de acordo com o método 7010-USEPA.

Para Berílio (Be), Cobalto (Co), Lítio (Li), Molibdênio (Mo), Estrôncio (Sr), Titânio (Ti), Vanádio (V), Alumínio (Al), Boro (B), Bário (Ba), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Sódio (Na), Zinco (Zn), Cálcio (Ca), Potássio (K) e Magnésio (Mg), o método analítico utilizado foi a espectrometria de emissão óptica com plasma de argônio (ICP-OES), conforme método 6010C – USEPA.

Os princípios desses métodos analíticos se encontram descritos no capítulo 2.

3.4. Apresentação de Resultados e Análises Estatísticas

Os resultados relativos à massa foliar específica e às concentrações foliares de elementos foram inicialmente apresentados na forma de médias mensais, verificando-se as tendências gerais nas variações temporais e espaciais. Para área foliar, massa foliar específica e concentrações elementares foram calculadas, ainda, as porcentagens médias de aumentos

(indicados por valores positivos) ou reduções (indicados por valores negativos) dos valores obtidos para plantas expostas em cada local poluído, em relação aos valores encontrados nos locais de referência.

Análises de variância não paramétrica (Teste de Kruskal Wallis), seguidas pelo teste de comparações múltiplas de Tukey, foram aplicados para localizar diferenças significativas nas medidas de biomassa, área foliar e concentrações foliares de metais pesados entre os locais de estudo, tomando como repetições dentro de cada local as médias mensais.

Análises de regressão linear múltipla foram realizadas com a finalidade de verificar se:

- As concentrações de PM10 ao longo dos 13 meses (variável dependente) poderiam ser explicadas pelas concentrações de elementos nas folhas, pela área foliar e biomassa (ou massa foliar específica) e/ou por variáveis climáticas (variáveis independentes);
- As concentrações de PTS ao longo dos 13 meses (variável dependente) poderiam ser explicadas pelas concentrações de elementos nas folhas, pela área foliar e biomassa (ou massa foliar específica) e/ou por variáveis climáticas (variáveis independentes);
- As concentrações foliares de cada elemento na planta ao longo dos 13 meses (variável dependente) poderiam ser explicadas pelas concentrações dos elementos no material particulado, pela área foliar e biomassa (ou massa foliar específica) e/ou por variáveis climáticas (variáveis independentes).

O método de análise multivariada adotado também foi o *stepwise backward*. Cada análise, assim, foi iniciada com todas as variáveis independentes, sendo eliminadas, passo a passo, todas aquelas que não explicaram significativamente as oscilações nas variáveis dependentes.

4. Resultados e Discussão

4.1. Massa foliar específica, biomassa e área foliar

Com os valores da área foliar e o peso seco das folhas, foi calculada a massa foliar específica das amostras foliares dispostas em todos os locais de amostragem, durante todo o período de estudo. Os valores médios encontrados ficaram entre 0,04 e 0,15 g/cm² e os menores valores foram estimados no Parque do Pedroso, em junho de 2009 e em São Caetano do Sul e Santo André-Centro, em outubro de 2007. O valor mais alto da massa foliar específica foi em São Caetano do Sul, em janeiro de 2008, seguido de Mauá em abril do mesmo ano (figura 7).

De uma maneira geral, os valores de massa foliar específica variaram ao longo do período estudado, porém, não apresentaram variações muito significativas entre os locais. Nota-se uma semelhança entre as massas foliares entre os locais estudados.

Quando foi calculada a porcentagem de alteração da massa específica foliar, biomassa seca e área foliar em relação às folhas oriundas do local de referência confirma-se que as folhas apresentaram características muito semelhantes em todos os locais poluídos (figuras 8, 9,10). A semelhança entre os perfis temporais encontrados nas massas foliares específicas das folhas, em todos os locais, pode ser explicada pela rigorosa padronização do experimento em relação ao preparo do substrato, adubação, cultivo e irrigação, que objetivava minimizar esses possíveis fatores de confusão.

Contudo, verificou-se que a massa foliar específica, em pelo menos nove meses de estudo, tendeu a ser maior nos locais poluídos do que no local de referência (resultado indicado por porcentagens positivas). Esse resultado possivelmente foi em decorrência da redução da área foliar nas plantas mantidas nos locais poluídos proporcionalmente aos valores estimados para as plantas do local de referência (figura 9). A biomassa foliar, por sua vez, foi pouco alterada nas plantas expostas nos locais poluídos, em comparação aos valores obtidos para as plantas expostas no Parque Pedroso (figura 10). Apesar dessas variações ao longo do tempo

apontadas nas figuras, a análise de variância não paramétrica não chegou a identificar diferenças significativas nos valores médios de massa foliar específica, biomassa e área foliar entre os locais de estudo (tabela 1).

Plantas sob condições de estresse, de fato, apresentam alterações de crescimento e desenvolvimento. A diminuição do conteúdo hídrico, por exemplo, provoca uma diminuição da área foliar e do número de folhas, já que quanto menor for a área das folhas, maior será a economia de água (TAIZ & ZEIGER, 2004). Sendo assim, embora as plantas tenham se desenvolvido sob condições ótimas para crescimento, tendências de variação ao longo do tempo nas condições de estresse nos locais de estudo levaram a alterações nas proporções entre área foliar e biomassa, o que pode afetar a eficiência da espécie como bioacumuladora. Por isso, a biomassa e a área foliar, ou alternativamente a massa foliar específica foram tomadas como variáveis independentes nas análises multivariadas, cujos resultados serão apresentados a seguir.

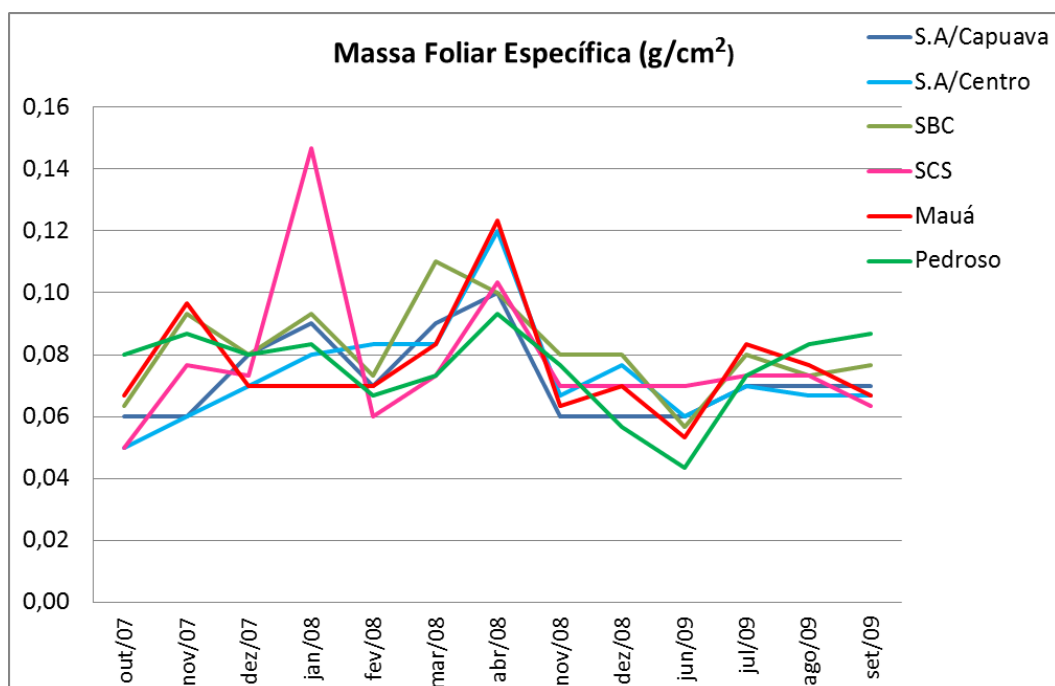


Figura 7. Massa foliar específica média das folhas de *T. pallida* cv. *Purpurea* coletadas em todos os locais de estudo, durante todo o período de amostragem.

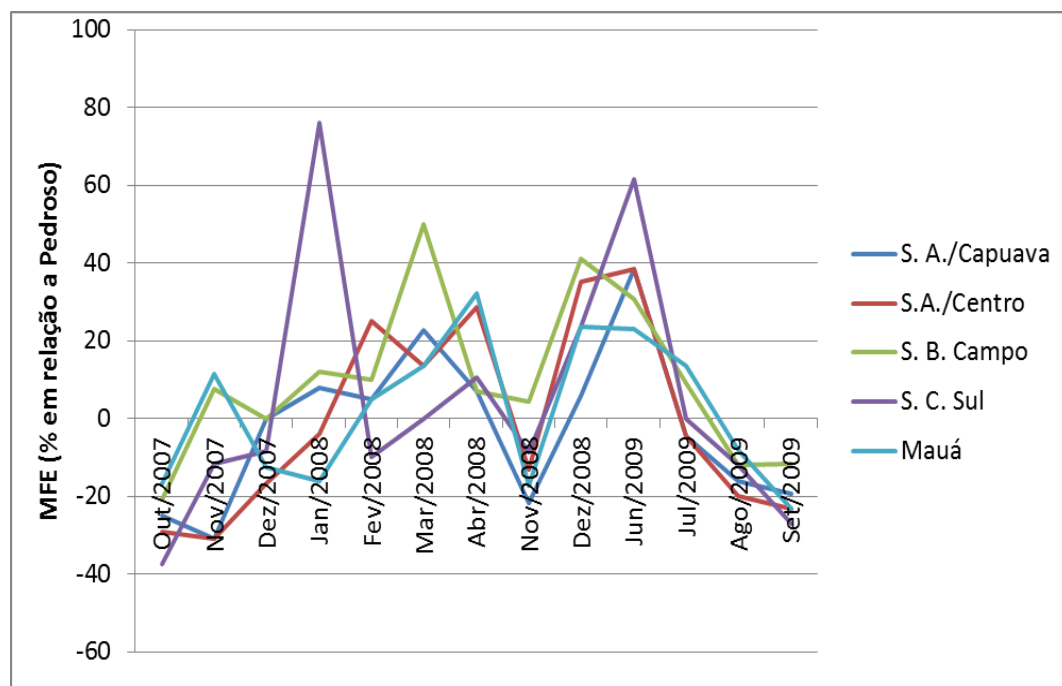


Figura 8. Porcentagem média de aumento ou redução da massa foliar específica (MFE) de folhas de plantas de *T. pallida* cv. *Purpurea* expostas nos locais poluídos em relação às folhas provenientes das plantas expostas no Pedroso (local de referência).

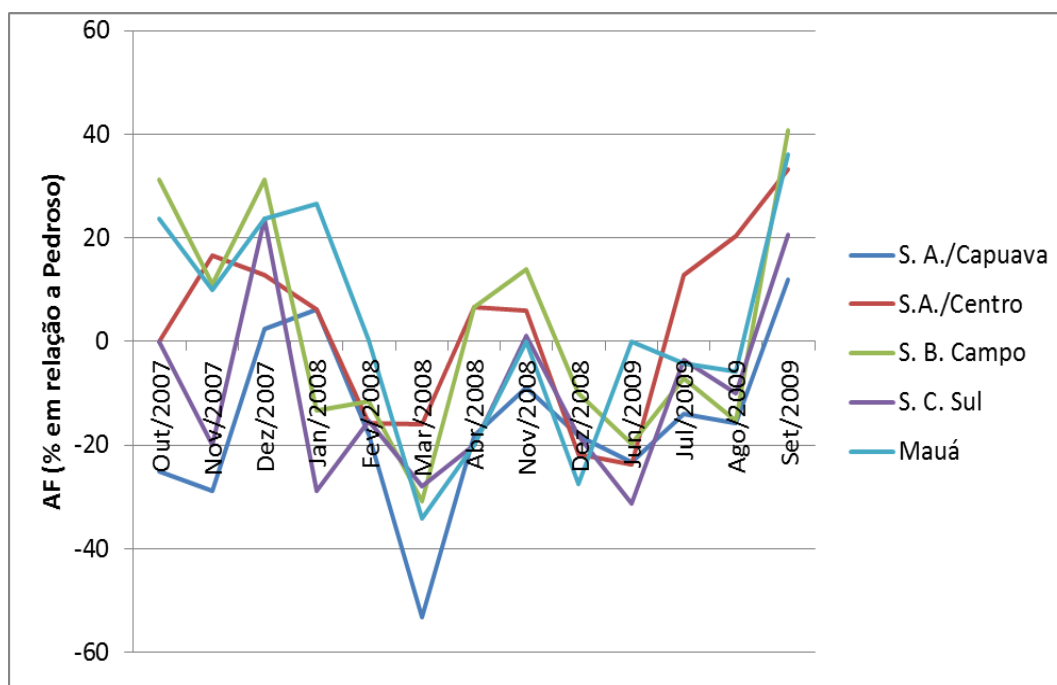


Figura 9. Porcentagem média de aumento ou redução da área foliar (AF) de folhas de plantas de *T. pallida* cv. Purpurea expostas nos locais poluídos em relação a das folhas provenientes das plantas expostas no Pedroso (local de referência).

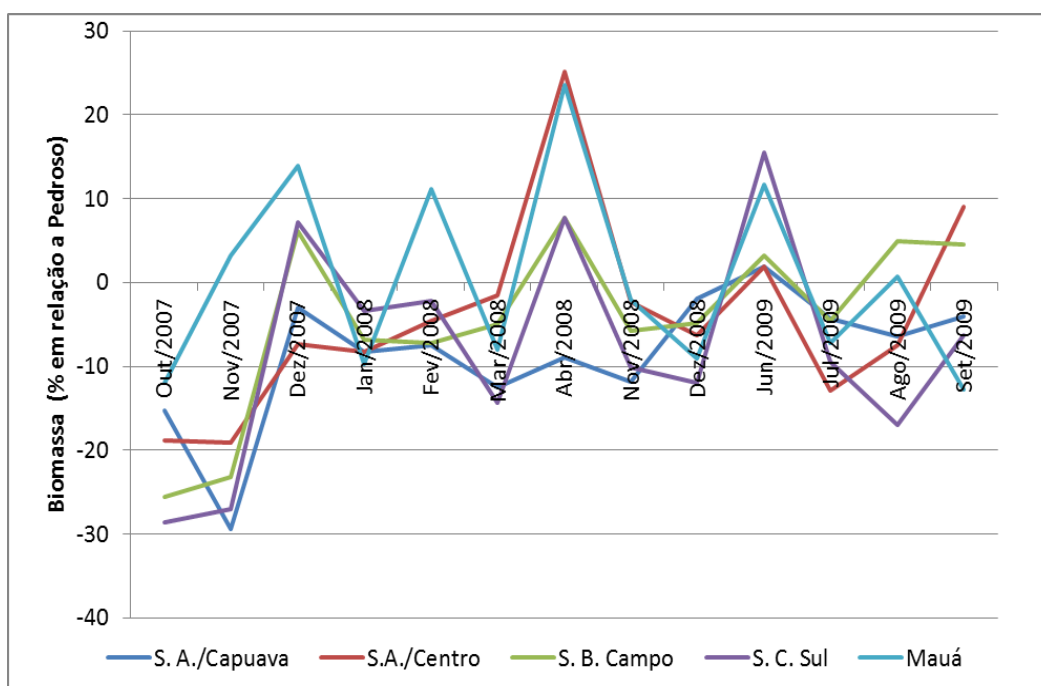


Figura 10. Porcentagem média de aumento ou redução da biomassa seca de folhas de plantas de *T. pallida* cv. Purpurea expostas nos locais poluídos em relação a das folhas provenientes das plantas expostas no Pedroso (local de referência).

Tabela 1. Médias das medidas de crescimento e de concentrações foliares mensais de metais pesados em folhas de plantas de *T. pallida* cv, Purpurea expostas em todos os locais de estudo (Kruskal Wallis e Tukey). A.F.: área foliar; P.S.: biomassa seca; M.F.E.: Massa foliar específica. Médias em cada linha seguidas por letras distintas são significativamente diferentes entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) e entre parênteses os valores máximos e mínimos respectivamente. Alguns valores estão representados em g Kg devido ao grande número de casas decimais.

M.F. E. (g/cm ²)	0,07 a (0,1 - 0,06)	0,08 a (0,1 - 0,05)	0,08 a (0,14 - 0,05)	0,07 a (0,12 - 0,05)	0,08 a (0,09 - 0,04)	0,07 a (0,12 - 0,05)
Cd (mg kg ⁻¹)	0,04 ab (0,08 - 0,04)	0,04 ab (0,05 - 0,04)	0,04 ab (0,10 - 0,04)	0,04 b (0,04 - 0,04)	0,04 ab (0,06 - 0,04)	0,15 a (0,65 - 0,04)
Ni (mg kg ⁻¹)	2,62 a (4,79 - 2,64)	2,88 a (5,73 - 0,30)	2,59 a (3,96 - 0,57)	3,75 a (5,90 - 2,10)	2,04 a (3,83 - 0,0)	2,51 a (4,53 - 0,55)
Cr (mg kg ⁻¹)	0,95 ab (2,53 - 0,24)	0,97 ab (2,43 - 0,24)	0,52 b (0,98 - 0,14)	0,49 b (0,76 - 0,16)	1,86 ab (4,87 - 0,14)	1,31 a (2,43 - 0,47)
Pb (mg kg ⁻¹)	1,25 ab (2,06 - 0,50)	1,40 a (3,12 - 0,50)	0,79 ab (1,10 - 0,50)	0,67 b (1,22 - 0,50)	0,61 b (0,86 - 0,50)	0,91 ab (0,91 - 0,50)
Co (mg kg ⁻¹)	0,28 a (0,46 - 0,11)	0,27 b (1,05 - 0,03)	0,15 b (0,21 - 0,03)	0,0 (0,0 - 0,0)	0,0 (0,0 - 0,0)	0,0 (0,0 - 0,0)
Li (mg kg ⁻¹)	6,71 a (12,78 - 3,03)	6,96 a (13,9 - 2,37)	7,45 a (12,8 - 2,8)	0,0 (0,0 - 0,0)	9,96a (17,48 - 3,2)	0,0 (0,0 - 0,0)
Mo (mg kg ⁻¹)	0,84 ab (1,64 - 0,23)	0,66 b (1,86 - 0,19)	0,68 a (1,10 - 0,18)	0,0 (0,0 - 0,0)	0,0 (0,0 - 0,0)	0,0 (0,0 - 0,0)
Sr (mg kg ⁻¹)	253,64 a (343,6 - 146,3)	244,39 a (300,1 - 174,8)	245,34 a (331,9 - 190,5)	0,0 (0,0 - 0,0)	235,24 a (308,8 - 176,1)	0,0 (0,0 - 0,0)
Ti (mg kg ⁻¹)	13,84 b (27,7 - 5,84)	20,53 ab (40,73 - 8,47)	13,03 a (20,59 - 5,32)	0,0 (0,0 - 0,0)	38,72 a (95,7 - 8,81)	0,0 (0,0 - 0,0)
V (mg kg ⁻¹)	0,29 b (0,54 - 0,11)	0,44a (0,84 - 0,05)	0,3 b (0,56 - 0)	0,0 (0,0 - 0,0)	0,0 (0,0 - 0,0)	0,0 (0,0 - 0,0)
Al (mg kg ⁻¹)	235,95 a (406,4 - 117,6)	345,8 a (667,5 - 134,2)	228,7 a (340,5 - 77,76)	0,0 (0,0 - 0,0)	265,43 a (571,1 - 44,9)	0,0 (0,0 - 0,0)
B (mg kg ⁻¹)	25,15 a (69,12 - 3,0)	21,71 a (60,16 - 3,0)	23,99 a (68,9 - 3,0)	0,0 (0,0 - 0,0)	0,0 (0,0 - 0,0)	0,0 (0,0 - 0,0)
Ba (mg kg ⁻¹)	87,20 a (173,5 - 22,8)	84,2 a (169,6 - 20,04)	71,7 (121,3 - 26,7)	0,0 (0,0 - 0,0)	87,6 a (148,7 - 49,24)	0,0 (0,0 - 0,0)
Cu (mg kg ⁻¹)	13,11 a	11,20 a	10,4 a	0,0	10,39 a	0,0

	(21,2 - 8,68)	(17,22 - 6,7)	(16,4 - 6,7)	0,0	(16,38 - 5,39)	0,0
Fe (mg kg ⁻¹)	208,11 a	261,56 a	208,44 a	0,0	298,52 a	0,0
	(351,5 - 119,55)	(486,73 - 138,8)	(290,51 - 138,84)	0,0	(529 - 145,6)	0,0
Mn (mg kg ⁻¹)	455,10 a	386,36 a	392,46 a	0,0	231,79 a	0,0
	(1100 - 131,2)	(922,61 - 78,11)	(819,13 - 116,71)	0,0	(422,4 - 124,7)	0,0
Na (mg kg ⁻¹)	297,51 b	434,11 a	271,77 ab	0,0	183 b	0,0
	(610,24- 123,83)	(958,4 - 103,41)	(599,56 - 103,14)	0,0	(448,4 - 101,4)	0,0
Zn (mg kg ⁻¹)	119,84 a	95,5 b	96,36 ab	0,0	72,49 b	0,0
	(213,26 - 73,82)	(147,54- 55,27)	(125,27 - 55,27)	0,0	(100,6 - 57,6)	0,0
Ca (g kg ⁻¹)	40,53 b	40,01ab	41,57b	0,0	67,17 a	0,0
	(53,91 - 26,03)	(48,40 - 28,93)	(52,93 - 33,76)	0,0	(86,32 - 53,46)	0,0
K (g kg ⁻¹)	41,62 b	36,59 ab	38,81 ab	0,0	98,12 a	0,0
	(62,40 - 17,52)	(54,32- 15,33)	(346,60 - 19,17)	0,0	(127,33 - 55,79)	0,0
Mg (g kg ⁻¹)	17,73 b	18,70 b	19,62 ab	0,0	32,33 a	0,0
	(25,82- 99,07)	(23,65 - 11,53)	(22,72- 14,04)	0,0	(44,72 - 20,1)	0,0

4.2. Concentração de metais pesados nas folhas de *T.pallida*

Os resultados das análises de variância não paramétrica e do teste de comparações múltiplas (Kruskall Wallis e Tukey, respectivamente), que compararam as concentrações medianas dos metais analisados m folhas de *T. pallida* cv Purpurea entre os diferentes locais de estudo foram incluídos na tabela 1, já apresentada anteriormente. Aplicou-se tal procedimento estatístico apenas para os elementos analisados tanto nas amostras foliares retiradas dos locais poluídos quanto nas obtidas nas floreiras mantidas no Parque do Pedroso.

Os testes estatísticos mostraram que as concentrações foliares medianas de Fe, Li, Ba, Sr, Al, Cu, Mn e Ni (tabela 1; figuras 14 A, 16 A, 18 A, 21 A, 22 A, 23 A, 26 A, 28 A) não diferiram significativamente entre os locais de estudo. As medianas de Cr e Cd (tabela 1; figuras 19A e 27 A) foram significativamente mais altas nas amostras foliares provenientes de Santo André-Centro, as de Pb e Na (tabela 1; figuras 20A e 24A), nas amostras de São

Bernardo do Campo, as de Zn, nas amostras de Santo André-Capuava e de Ti, Ca, K e Mg (tabela 1; figuras 25A, 17A, 12 A, 13 A e 11A), nas amostras do Parque do Pedroso. As medianas das concentrações de Be, Co, Mo, V e B determinadas nas plantas de *T. pallida* expostas nos diferentes locais, ao longo do período amostral, não foram comparadas estatisticamente devido à indisponibilidade de dados para o local de referência.

A medianas das concentrações foliares de Ni, Li, Sr, Al, Ba, Cu, Fe e Mn obtidas ao longo dos meses de estudo possivelmente não diferiram significativamente entre os locais de estudo porque ocorreram picos de concentração ora em uma das áreas poluídas ora em outra, como mostram as figuras 28 A e B, 16 A e B, 21 A e B, 22 A e B, 18 A e B, 23 A e B, 14 A e B, 26 A e B. A concentração de Ni nas folhas coletadas em junho de 2009, por exemplo, foi mais de 800% superior em Mauá, 500% em São Caetano e 300% no centro de Santo André., comparada a medida nas plantas do Pedroso. A concentração de Fe foi mais elevada no local de referência no período de janeiro, fevereiro, março, abril e novembro de 2008 e em São Bernardo do Campo em dezembro de 2007. Este metal é um marcador de solo e, desta forma, seria esperado mesmo que aparecesse em maiores concentrações em áreas naturais como no Pedroso. Porém, Fe pode ocorrer em áreas urbanas em decorrência eventos meteorológicos específicos, como ventos fortes e correntes de ar.

Bário (figura 18 A e B), que ocorreu em maiores concentrações nas plantas mantidas nos locais poluídos no período de verão/outono de 2008 (janeiro a abril), especialmente em Santo André-Capuava e São Bernardo do Campo (entre 20 e 40% de incremento, em relação aos valores encontrados no Pedroso), apresentou-se em níveis mais altos nas amostras coletadas no inverno de 2009 em folhas providas do próprio local de referência. Encontrar este elemento de origem antrópica em altas concentrações nesse local, que está cercado por vegetação, nascentes, afastado de indústrias e com pouco fluxo automotivo, justifica-se, possivelmente, pela presença de veículos pesados movidos a diesel, que semanalmente trafegam pelo local. Estes veículos circulam nas proximidades do Parque para a manutenção

ou para abastecimento de água no bairro, que é feito por caminhão-pipa. Além disto, o período de estudo coincidiu com as obras do trecho Sul do Rodoanel, cujo traçado corta este parque. Tais obras, além do aumento do material em suspensão, aumentou também o fluxo de caminhões nas proximidades do Parque.

O bário pode ser um elemento comumente encontrado em plantas, mas não é essencial. É um metal que pode ser encontrado facilmente na crosta terrestre e tem grande uso industrial, como na produção de vidro e cerâmicas. Tem aplicação na fabricação de borracha, na indústria farmacêutica e equipamentos de raios-X (KABATA-PENDIAS, 2011). Em Santo André-Capuava e São Bernardo do Campo, onde a concentração de bário destacou-se em alguns meses, há grandes indústrias no entorno e também avenidas de grande movimento. SAVÓIA (2007), em um estudo preliminar, também havia encontrado uma concentração maior de bário em plantas de *T. pallida* dispostas na região central da cidade Santo André, cujo tráfego de automóveis é bastante intenso. SUMITA (2002) e NOGUEIRA (2007) também identificaram em plantas dispostas em áreas centrais do município de São Paulo uma maior concentração de bário, confirmando que esse metal pesado é marcador de fontes de poluição emitidas por indústrias ou veículos. Estes estudos, incluindo a presente tese, evidenciam que as plantas são boas bioindicadoras de bário no entorno de fontes antrópicas.

A concentração de Al nas folhas foi 350% maior em São Bernardo do Campo e 250% em Santo André-Capuava do que aquelas encontradas no local de referência. Este metal é o terceiro mais abundante na crosta terrestre. É bastante utilizado em diversos processos industriais, como metalurgia, refinaria, construção, transporte e muitos outros (KABATA-PENDIAS, 2011).

O cromo (figura 19 A e B) seguiu os mesmos padrões do bário, ou seja, também se destacou em plantas expostas em áreas urbanizadas (especialmente em Santo André - Centro) em muitos meses de amostragem (havendo um incremento máximo de concentração superior

a 1000% em novembro/2008), exceto no período de janeiro a abril de 2008, quando o conteúdo do metal foi cerca de 100% maior nas plantas mantidas no Pedroso.

A concentração de Cd também se destacou significativamente em folhas das plantas localizadas em Santo André-Centro, onde foram encontrados os níveis mais altos, principalmente entre os meses de março e abril de 2008 (Figura 27A). Quando se verifica o incremento deste metal em relação ao local de referência, confirma-se a alta capacidade de acúmulo desse elemento apresentado pela cultivar em estudo, variando entre 200 e 1500% de aumento da concentração nas folhas das plantas introduzidas em Santo André-Centro. Nos demais locais poluídos, o conteúdo foliar desse metal foi baixo e praticamente idêntico ao encontrado nas plantas do local de referência ao longo de todo o período experimental (Figura 27 B).

Pb foi significativamente mais alto nas amostras de São Bernardo do Campo. Na maioria dos meses, houve enriquecimento em relação ao Pedroso, que variou entre 0 e 327% (figura 20 A e B). O uso deste metal foi drasticamente reduzido após a descoberta dos seus efeitos danosos a saúde. Até 1989, aditivos a base de chumbo eram usados na gasolina. Atualmente sua principal aplicação é em baterias de automóveis, além do uso em indústrias químicas ou de construção, já que se trata de um metal bastante resistente à corrosão e com alta flexibilidade. Usa-se o chumbo também como ingrediente de soldas e no material de revestimento da indústria automotiva (KREUSH, 2005). Desta forma, as fontes de chumbo no entorno da estação São Bernardo do Campo tem origem industrial, já que há uma grande indústria de caminhões nas proximidades.

Em relação ao Na, a concentração foi significativamente mais alta nas amostras de São Bernardo do Campo, com enriquecimento em todos os meses de 1,5 a 540% (figura 24 A e B). Trata-se de um elemento traçador de massas de ar marinhas. Na Região Metropolitana de São Paulo, VIEIRA-FILHO et al., (2010), em uma avaliação preliminar, encontrou 22 eventos que caracterizaram a influência da brisa marítima em São Paulo através da análise dos

ventos. Sendo assim, é possível que a maior concentração de sódio identificada em São Bernardo do Campo, seja proveniente deste tipo de fonte, já que entre as cidades do ABC paulista, São Bernardo é a que está mais próxima a Serra do Mar.

Zn foi significativamente mais alto nas amostras de Capuava, com enriquecimento em todos os meses, com exceção de abril 2008 (2,3 a 149%). Nas demais áreas poluídas, também houve enriquecimento em muitos meses (figura 25 A e B). Uma quantidade significativa de zinco entra no meio ambiente por fontes antrópicas, que podem ser indústrias de tintas, borracha, plásticos, pilhas, baterias, entre outros (QUINÁGLIA, 2012). Santo André-Capuava está cercado pelo maior polo industrial da região do ABC (Polo Petroquímico), cujos produtos são matérias-primas para a fabricação de resinas, borrachas, tintas e plásticos em indústrias de todo o país. Assim, a maior concentração deste metal na região de Santo André-Capuava pode ser explicada por esta importante fonte industrial na cidade. Em São Caetano do Sul e São Bernardo do Campo, também houve enriquecimento de zinco em relação ao local de referência, porém em menor proporção do que em Santo André- Capuava. Vale salientar que, tanto em São Caetano do Sul quanto em São Bernardo do Campo há no entorno grandes indústrias, como as montadoras General Motors do Brasil e Mercedes Benz, respectivamente.

A preponderância de amostras foliares do Pedroso contendo mais Ti, Ca, K e Mg ocorreu durante todo o período experimental (figuras 11 A e B, 12 A e B, 13 A e B, 14 A e B, 16 A e B, 17 A e B). As plantas mantidas nos locais poluídos continham até 80% (para Ti) menos desses metais em suas folhas do que as plantas mantidas no Pedroso. Com exceção do Li e Ti, todos os demais elementos são nutrientes para as plantas e, desta forma, estão presentes no solo (TAIZ & ZEIGER, 2004). As plantas dispostas no Parque do Pedroso, apesar de suspensas em mesas, ficaram cercadas por uma grande área de grama e solo. Assim, esses elementos apresentaram uma maior concentração possivelmente devido à ressuspensão do solo. NOGUEIRA (2006), após análises de clusters para verificar o comportamento de metais em plantas da espécie *Tillandsia usneoides*, também observou que alguns dos elementos

citados (Fe, Ca, K, por exemplo), são originados por suspensão de solo e não por origem antrópica.

O acompanhamento mensal do acúmulo dos 22 metais pesados nas amostras foliares das plantas de *T. pallida* cv. *Purpurea* permitiram, ainda, inferir sobre fontes de emissão de material particulado. Alguns metais pesados ocorreram muitas vezes em concentrações mais altas nas amostras obtidas nas áreas urbanizadas e industriais do que nas provenientes do local de referência (Parque do Pedroso), como foi o caso do Pb, Sr, Al, Cu, Na, Zn e Mn (figuras 20A e B, 21A e B, 22 A e B, 23 A e B, 24 A e B, 25 A e B, 26 A e B). Estes elementos, em sua maioria, são provenientes tanto de emissões veiculares como industriais.

O zinco, por exemplo, é um metal de ocorrência natural, mas frequentemente associado às fontes antropogênicas, sendo um elemento chave para identificar áreas urbanas contaminadas (VIANNA et al, 2011). Altas concentrações de zinco em plantas de *Tillandsia usneoides* foram encontrados na região de Santo André, tanto no centro da cidade como na região industrial. *Tradescantia pallida* também foi capaz de discriminar este elemento na área industrial desta mesma cidade, o que indica que as fontes de zinco podem ser tanto industrial como veicular (NOGUEIRA, 2006; FIGUEIREDO, 2007; SAVÓIA, 2007).

PEREIRA et al (2007) estudaram a concentração de Cu e Zn em filtros de material particulado na região de Salvador, BA, concluindo que estes elementos estão fortemente associados com atividades antropogênicas.

O níquel foi um elemento bastante marcante nas áreas urbanizadas, porém, com maior destaque nas plantas provenientes de Mauá e São Bernardo do Campo, principalmente em novembro, dezembro de 2008 e julho de 2009 (figura 28 A e B). Considerando que 68% da utilização do níquel seja para a produção do aço inoxidável e ligas metálicas (RECK et al, 2008 apud KABATA-PENDIAS, 2011) e o restante na produção baterias recarregáveis, reações de catálise, cunhagens de moedas, revestimentos metálicos e fundição, a fonte antrópica deste elemento é certamente industrial. Tanto em São Bernardo do Campo como em

Mauá, encontram-se instaladas, nas proximidades das estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB, indústrias de grande porte, como a Mercedes Benz e o Polo Petroquímico respectivamente.

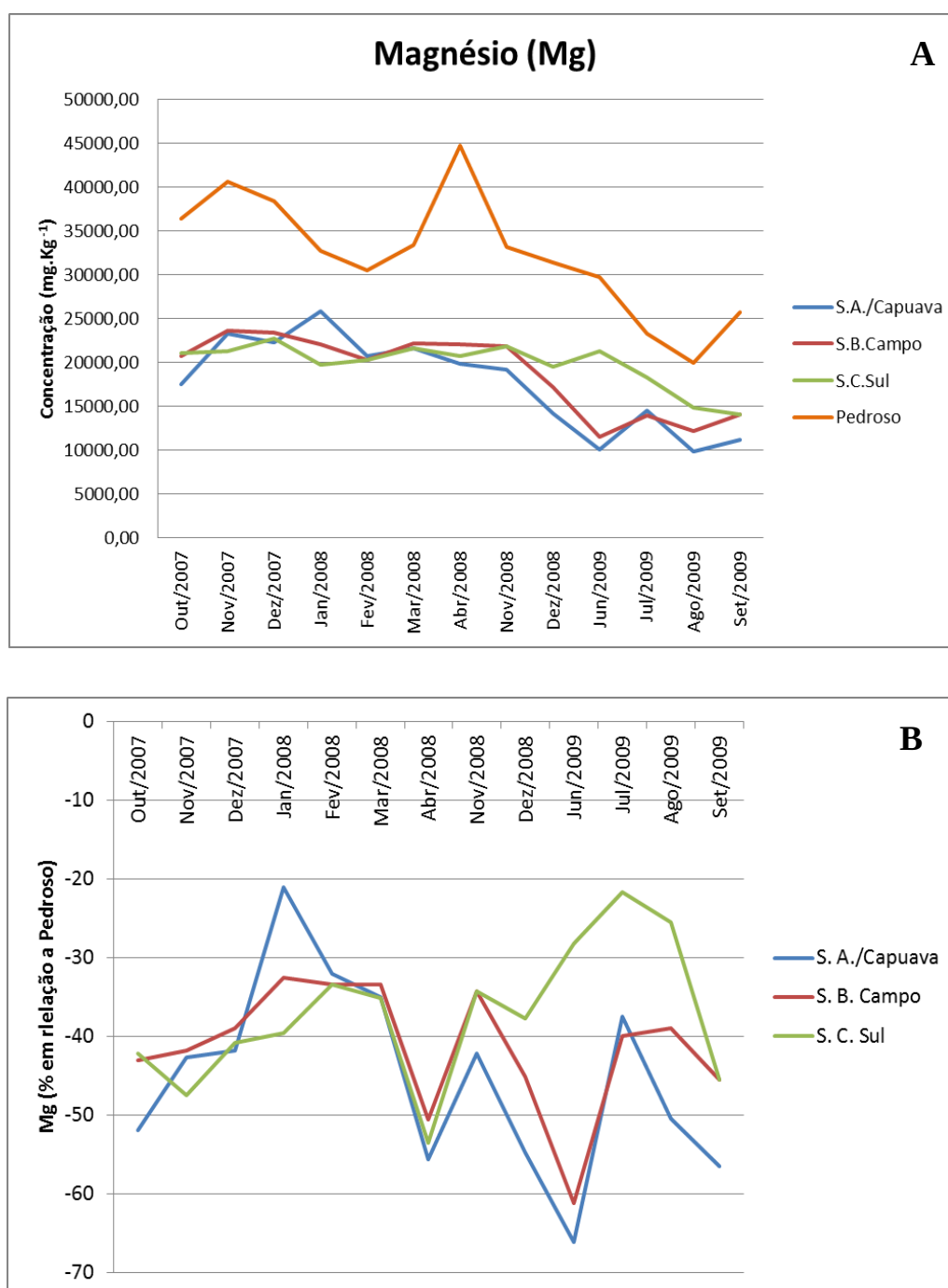


Figura 11. Concentração média de Magnésio (Mg) em folhas de *T. pallida* cv. Purpurea expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de redução da concentração foliar de Mg nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

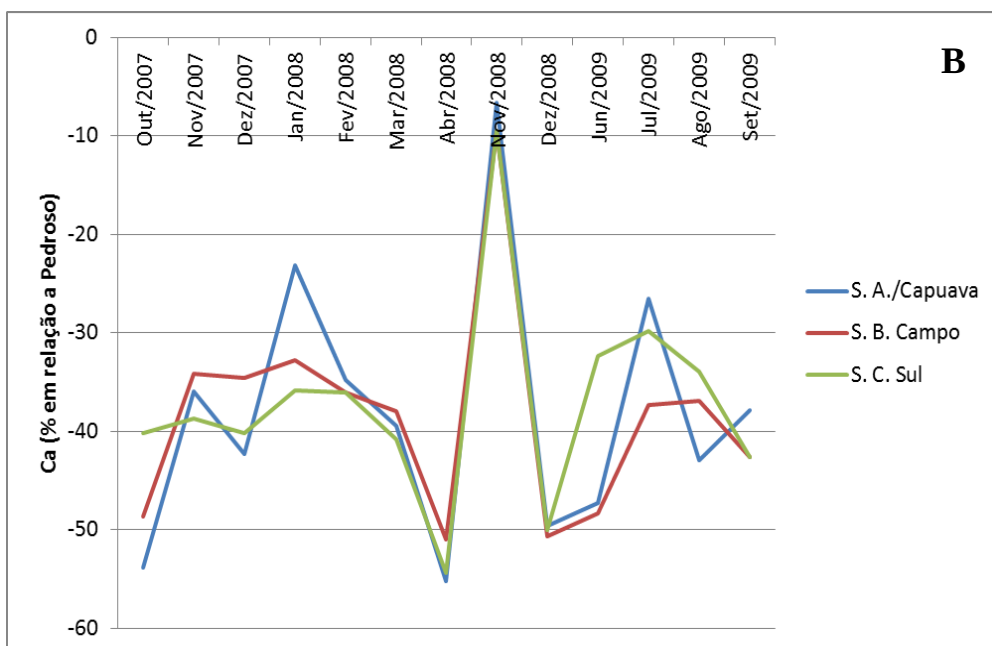
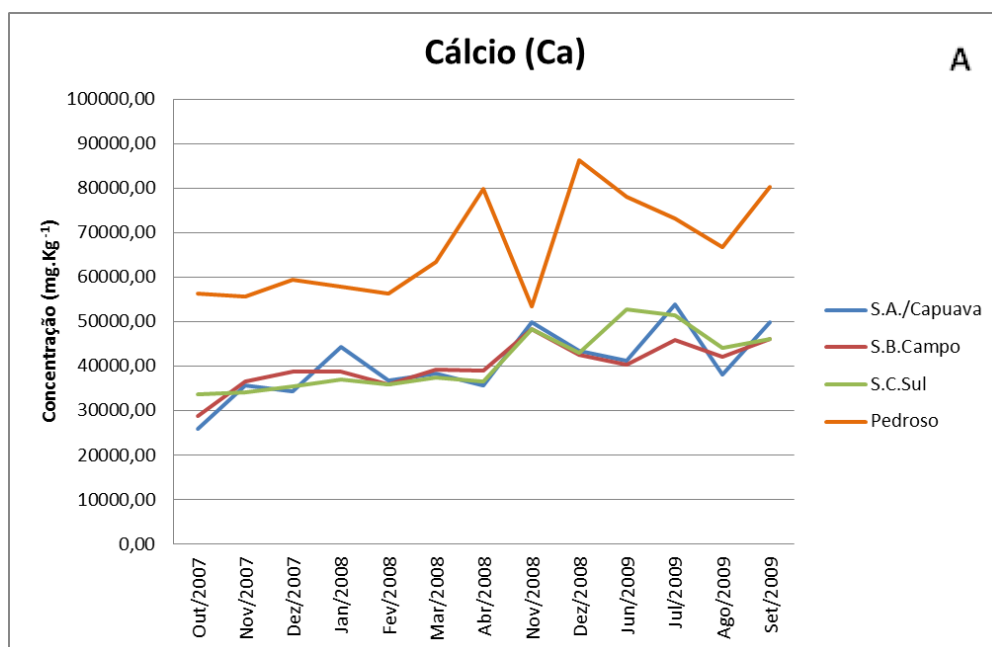


Figura 12. Concentração média de Cálcio (Ca) em folhas de *T. pallida* cv. *Purpurea* expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de redução da concentração foliar de Ca nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

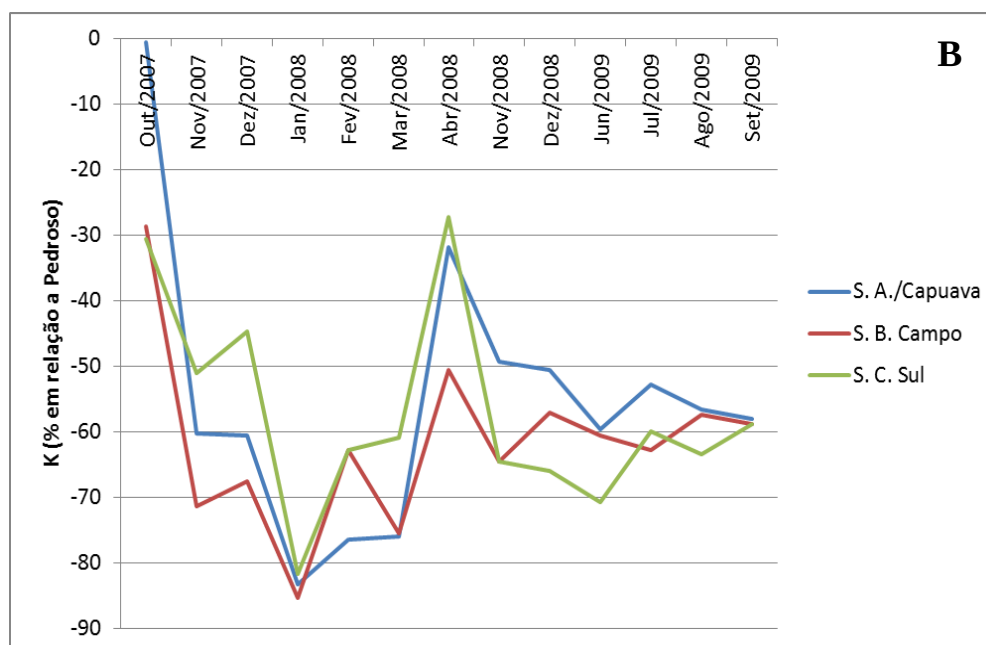
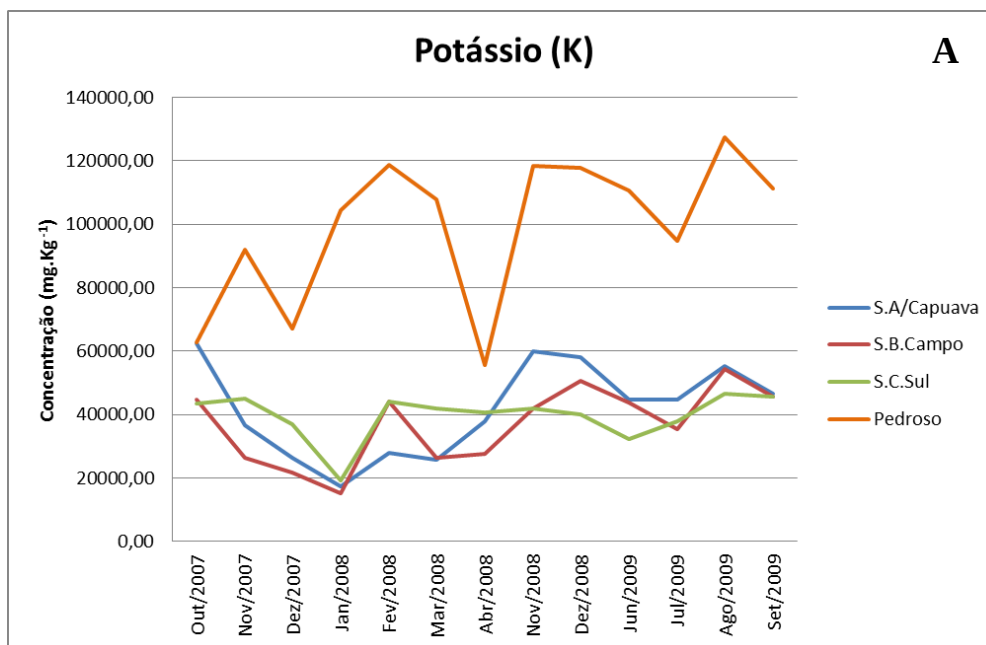


Figura 13. Concentração média de Potássio (K) em folhas de *T. pallida* cv. *Purpurea* expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de redução da concentração foliar de K nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

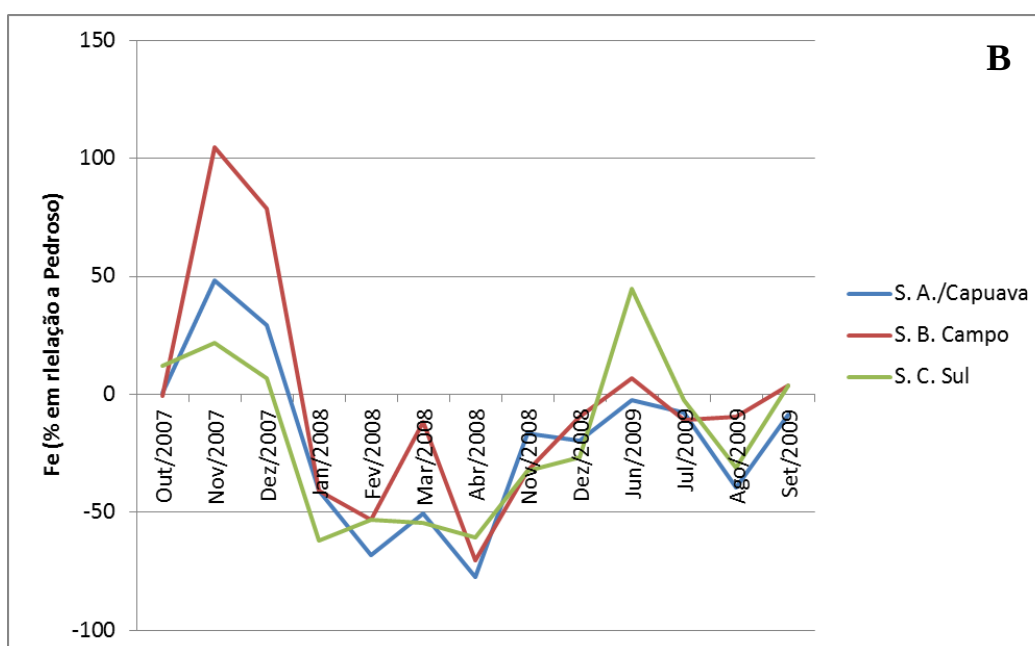
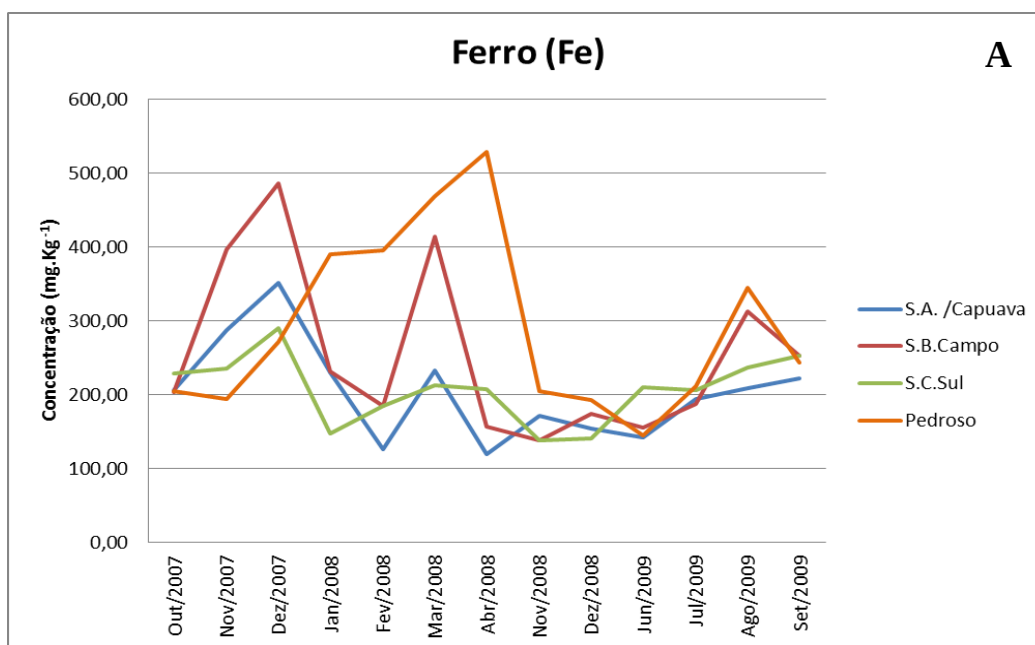


Figura 14. Concentração média de Ferro (Fe) em folhas de *T. pallida* cv. Purpurea expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Fe nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

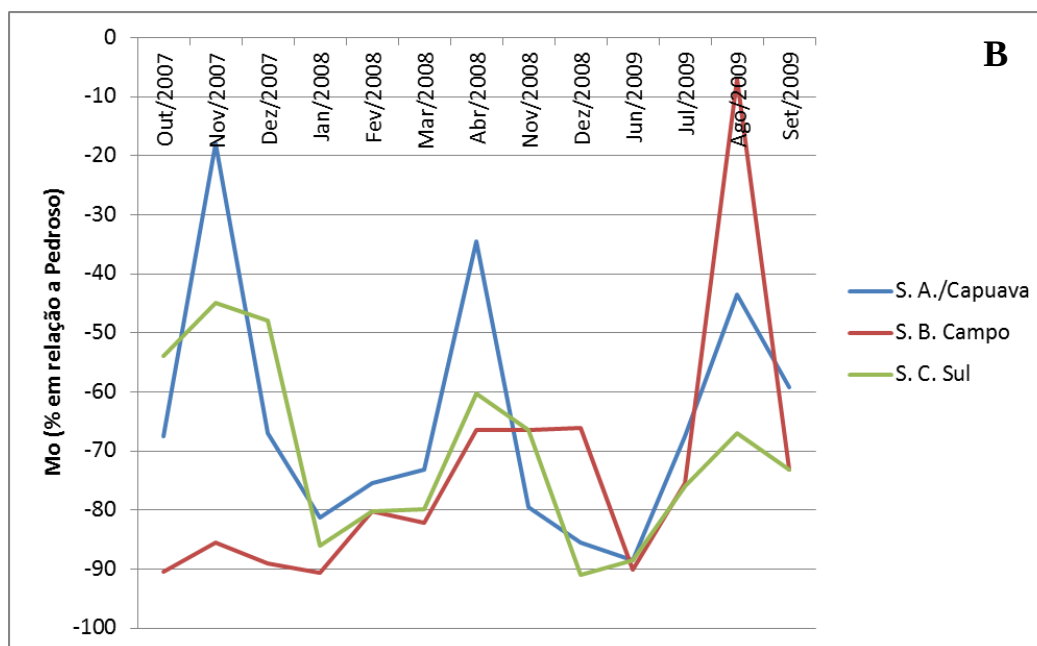
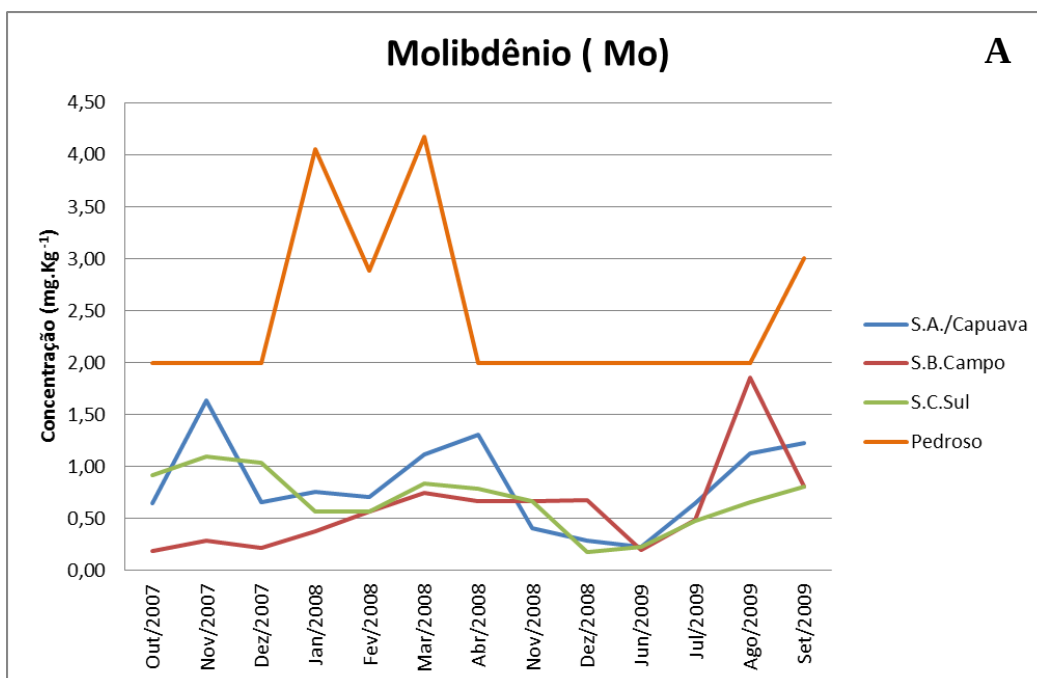


Figura 15. Concentração média de Molibdênio (Mo) em folhas de *T. pallida* cv. Purpurea expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de redução da concentração foliar de Mo nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

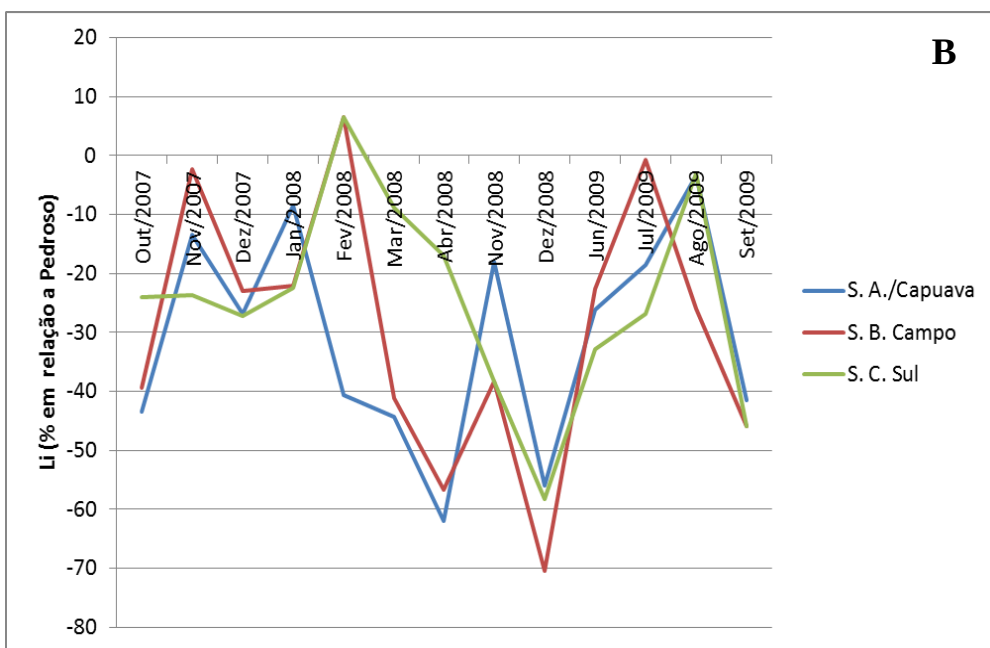
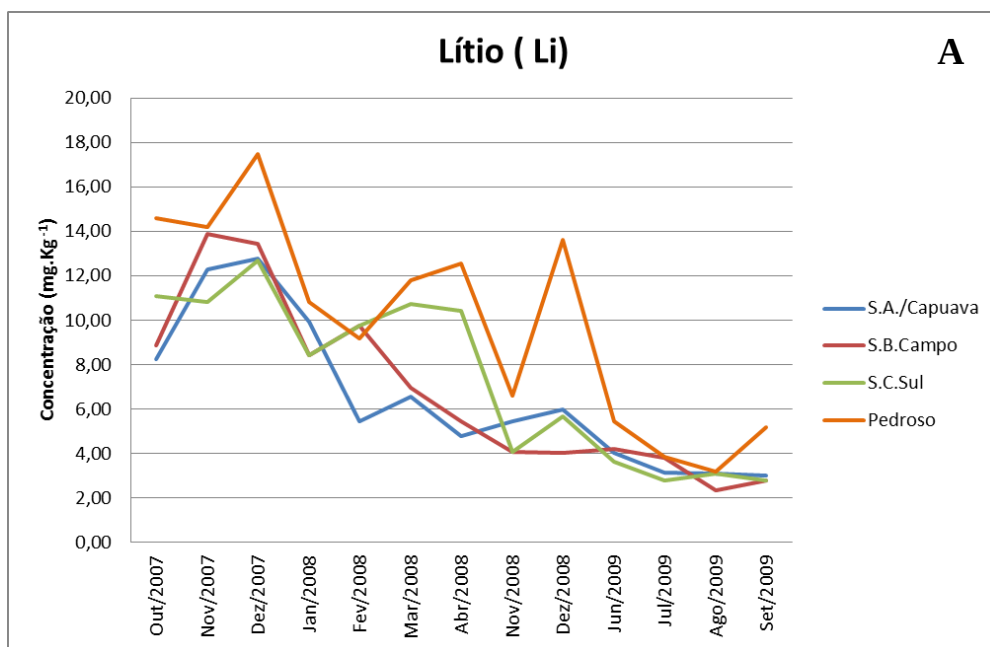


Figura 16. Concentração média de Lítio (Li) em folhas de *T. pallida* cv. *Purpurea* expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Li nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

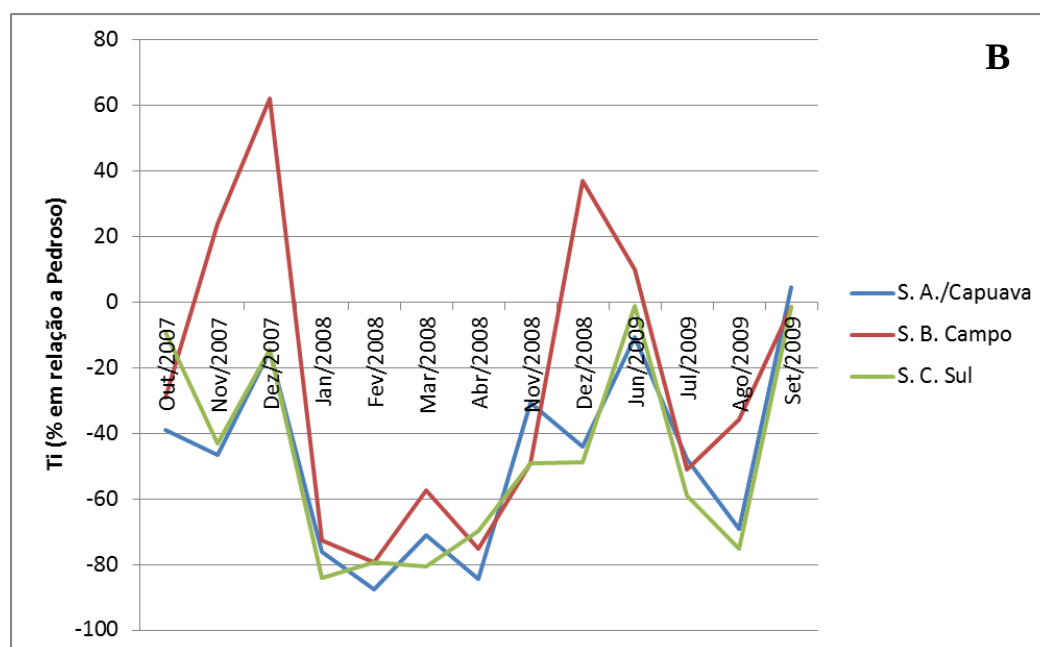
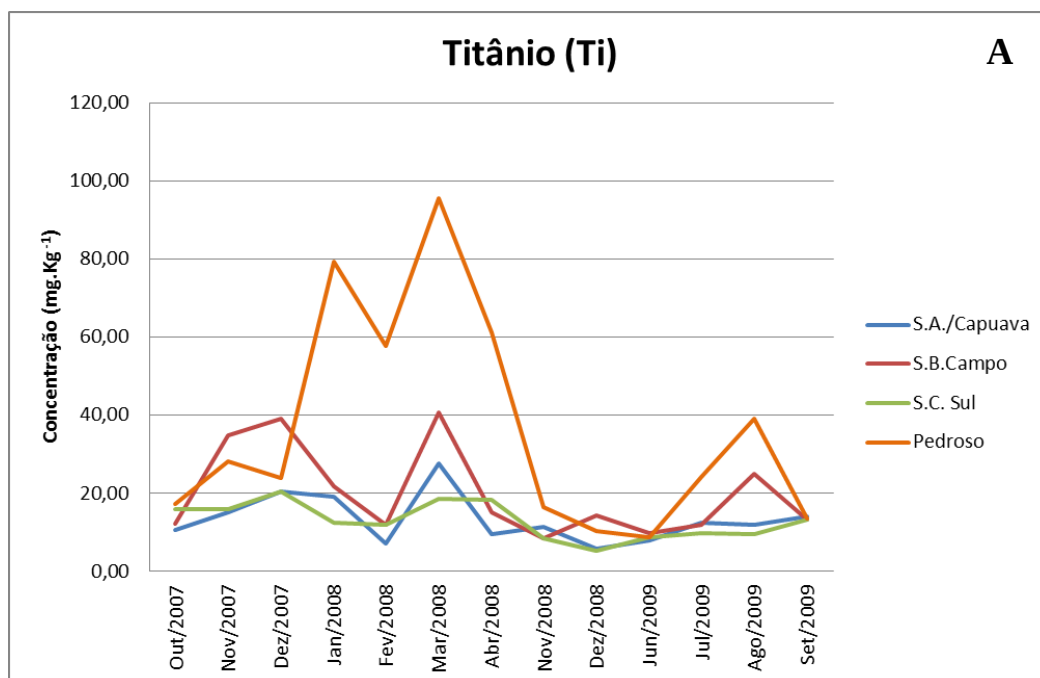


Figura 17. Concentração média de Titânio (Ti) em folhas de *T. pallida* cv. *Purpurea* expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Ti nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

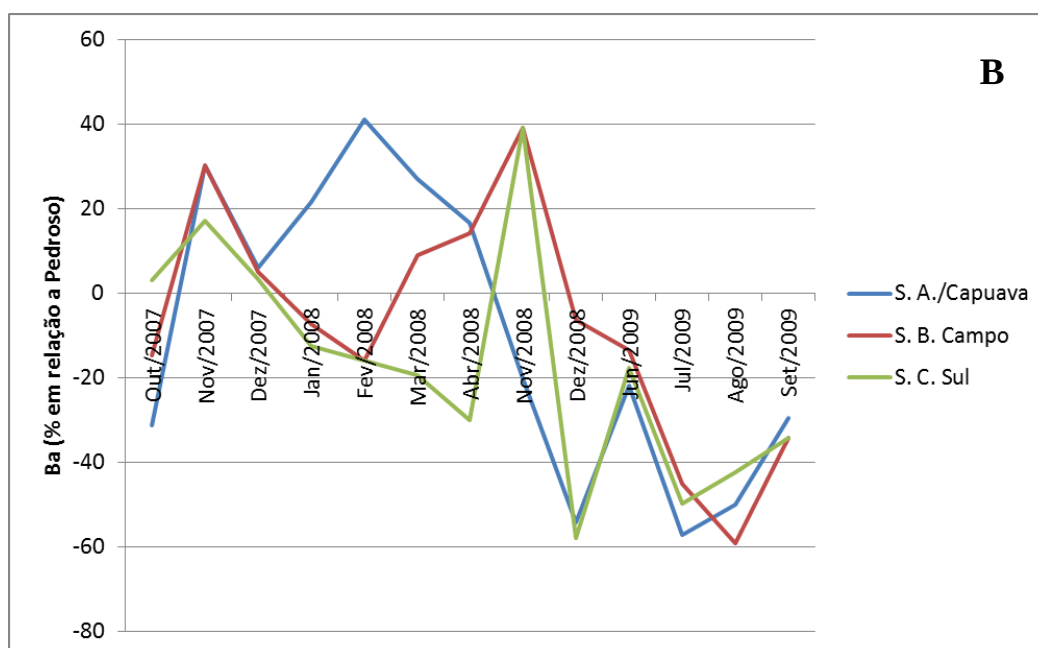
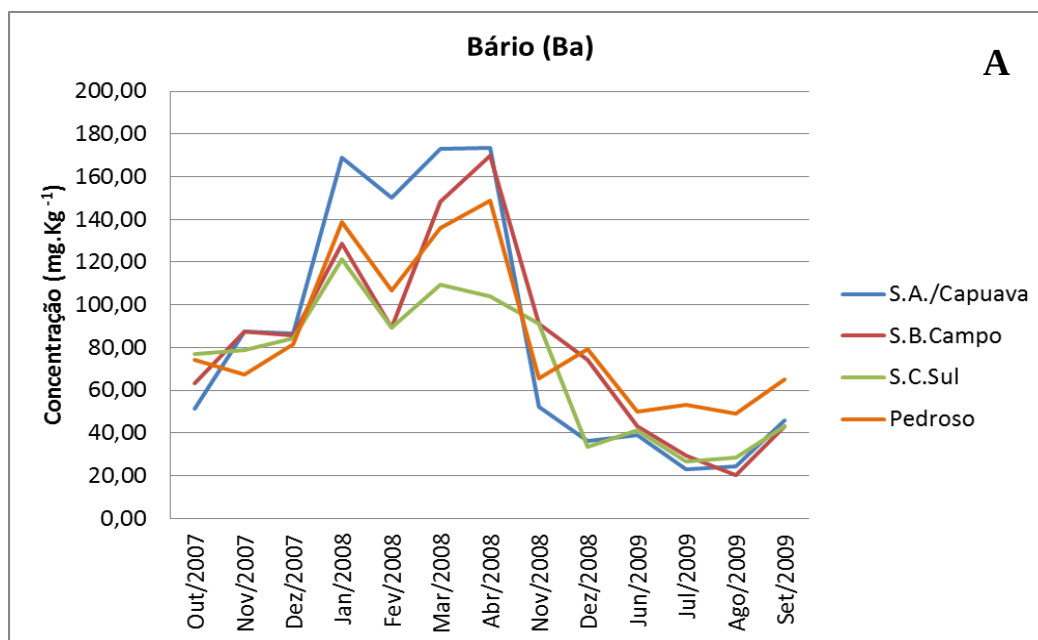


Figura 18. Concentração média de Bário (Ba) em folhas de *T. pallida* cv. *Purpurea* expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Ba nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

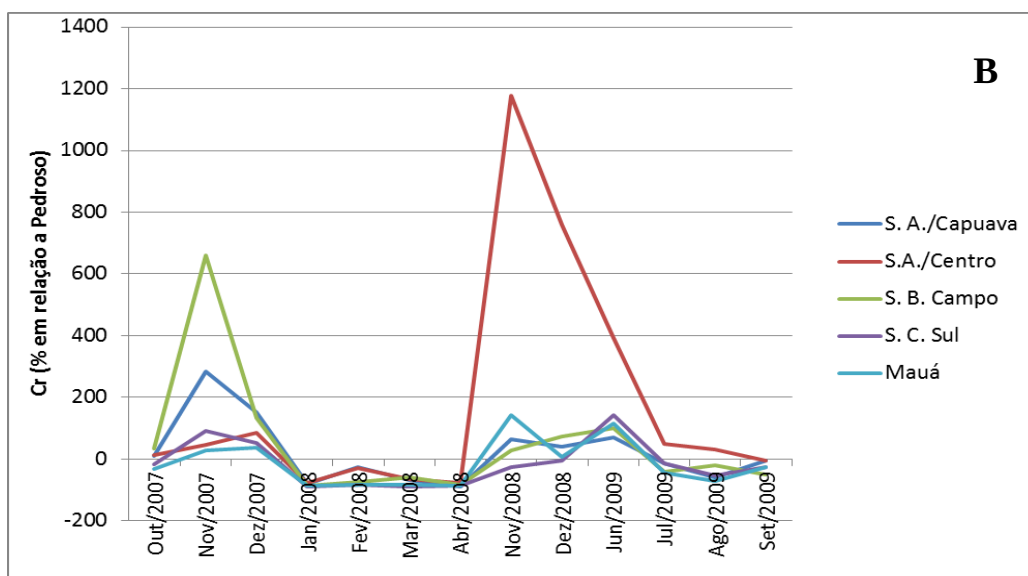
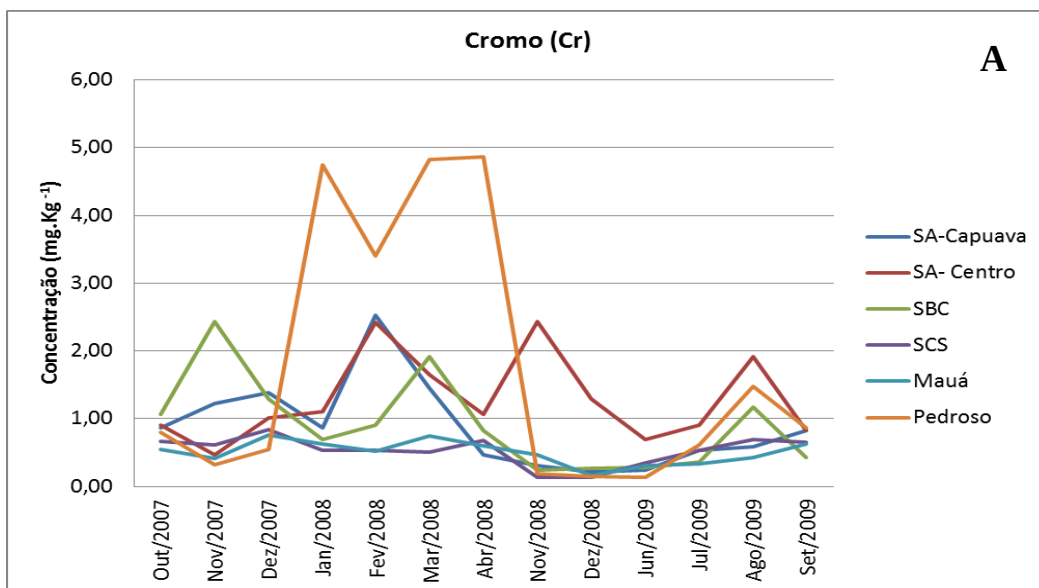


Figura 19. Concentração média de cromo (Cr) em folhas de *T. pallida* cv. *Purpurea* expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Cr nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

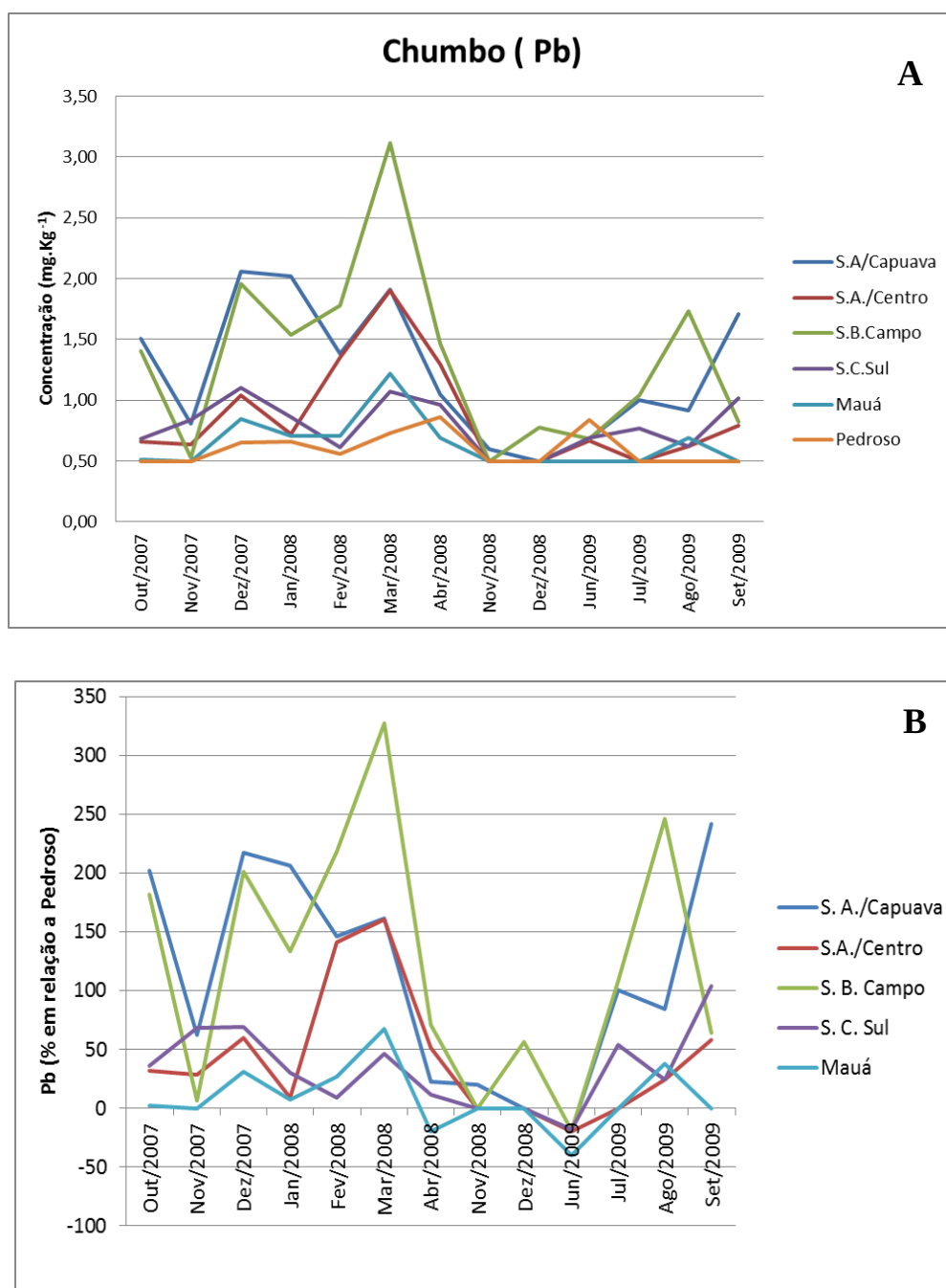


Figura 20. Concentração média de chumbo (Pb) em folhas de *T. pallida* cv. *Purpurea* expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Pb nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

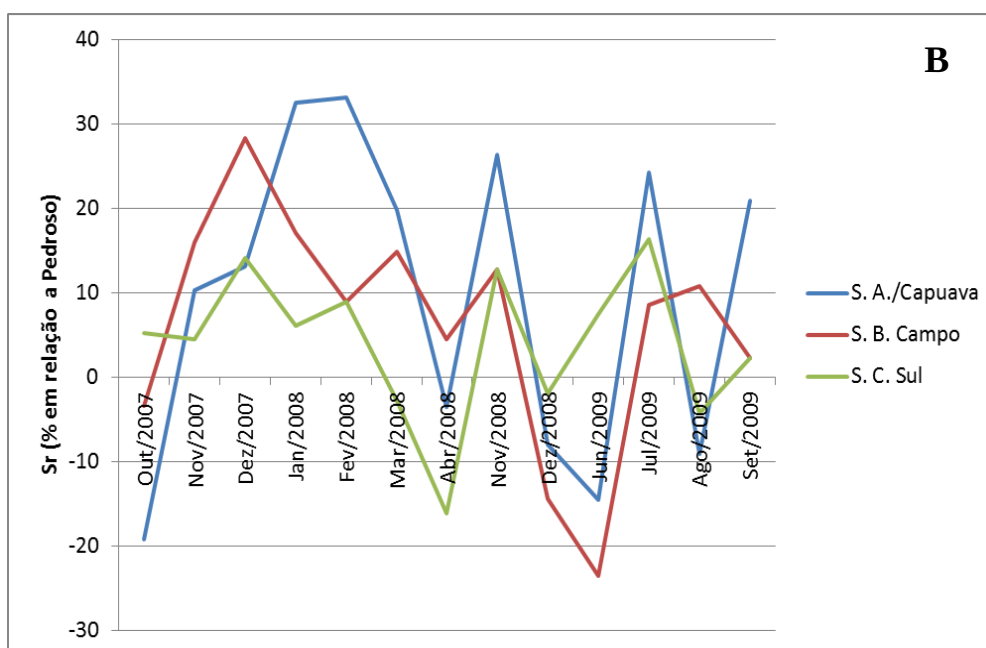
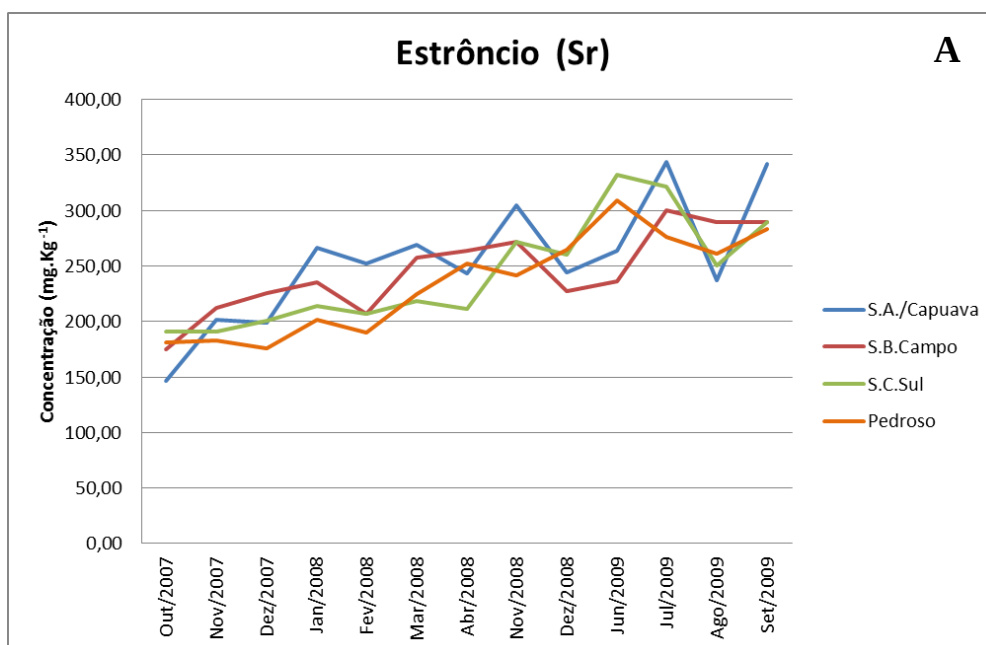


Figura 21. Concentração média de Estrôncio (Sr) em folhas de *T. pallida* cv. Purpurea expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Sr nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

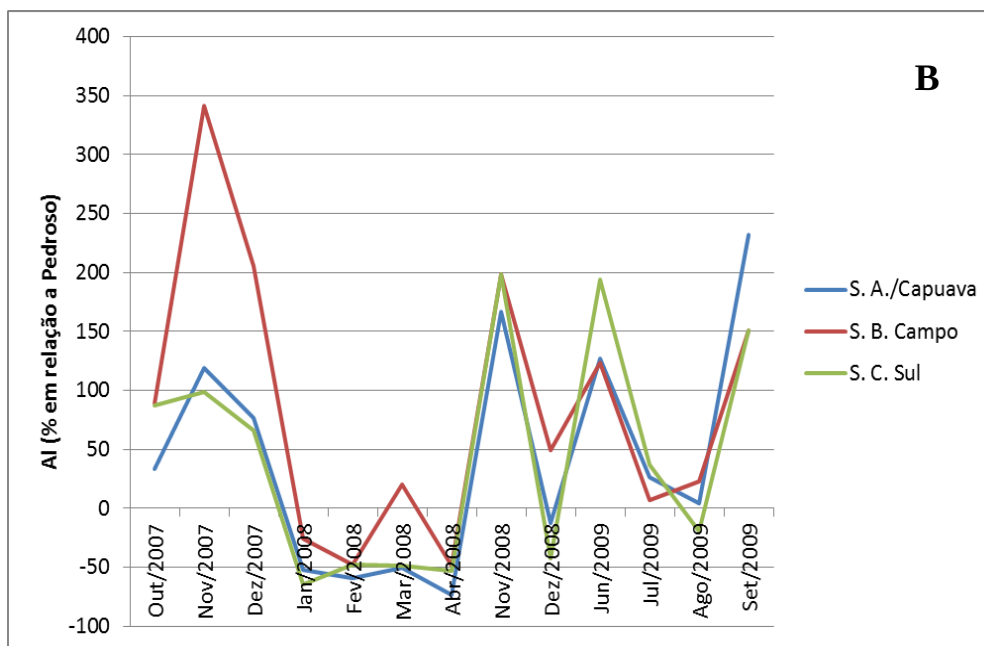
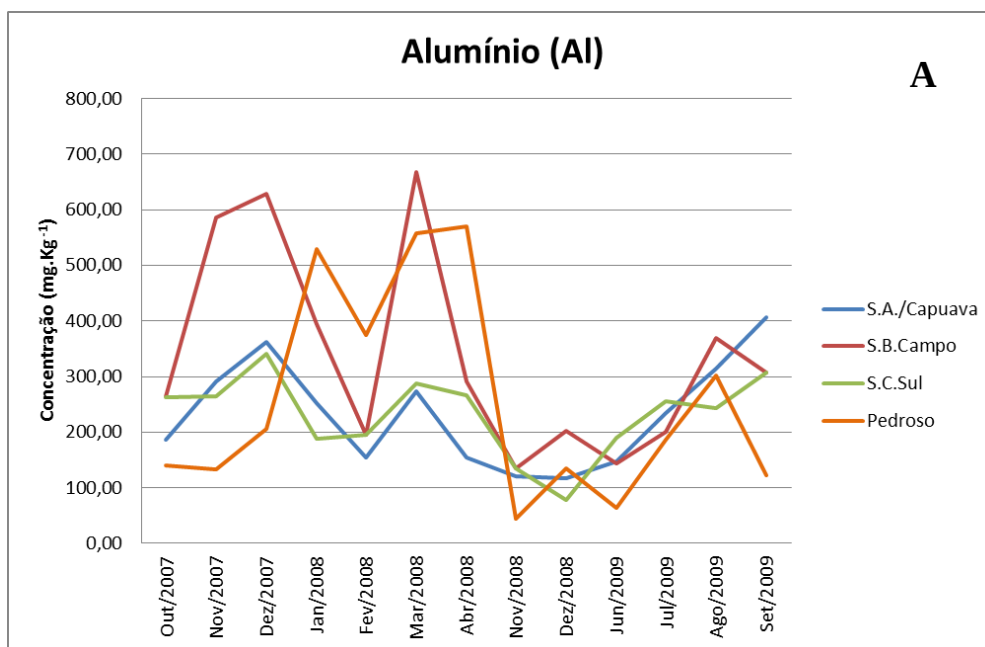


Figura 22. Concentração média de Alumínio (Al) em folhas de *T. pallida* cv. Purpurea expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Al nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

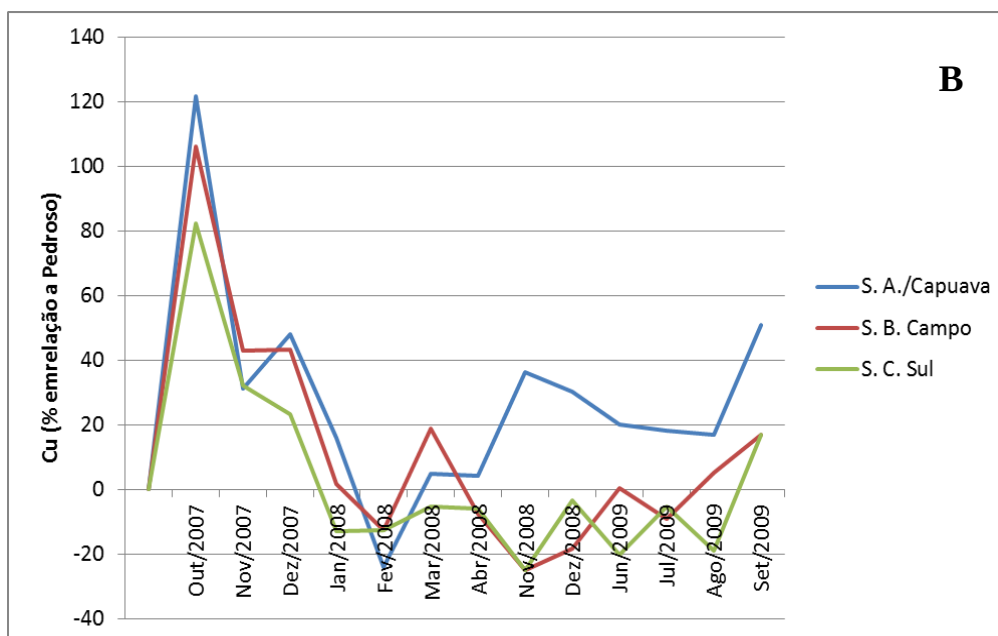
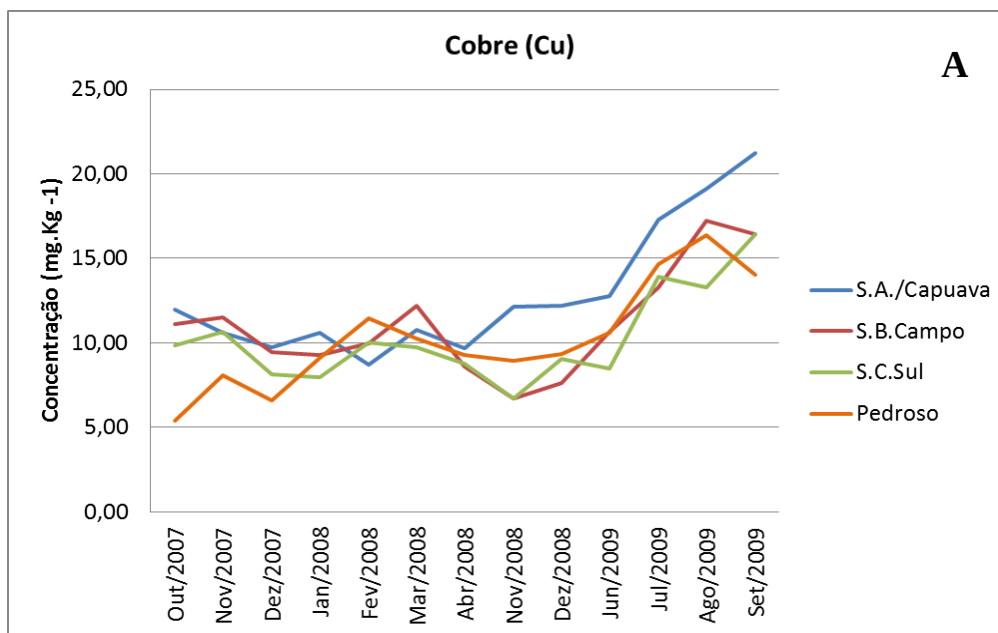


Figura 23. Concentração média de Cobre (Cu) em folhas de *T. pallida* cv. Purpurea expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Cu nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

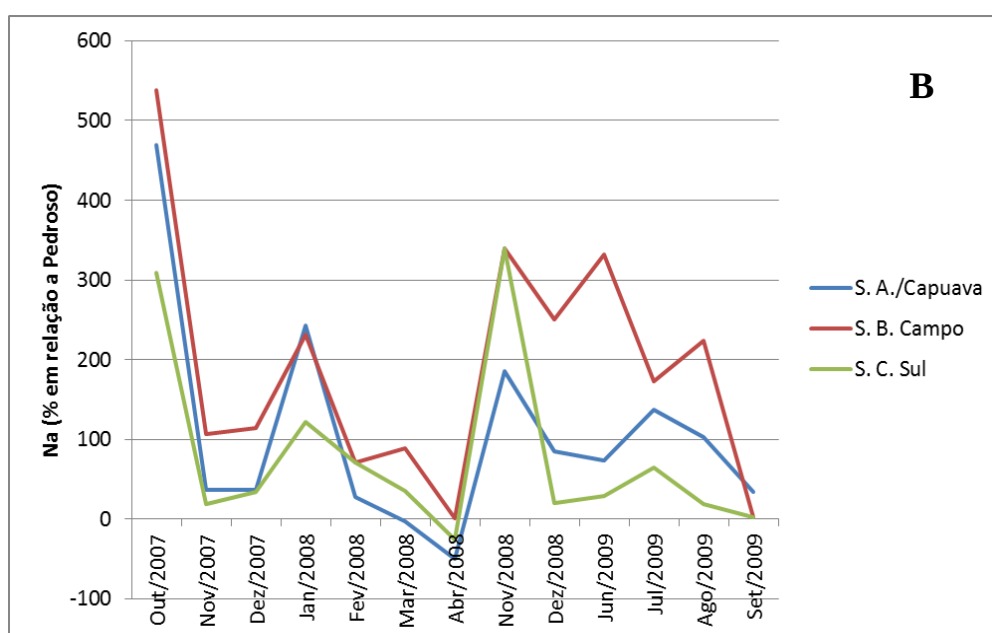
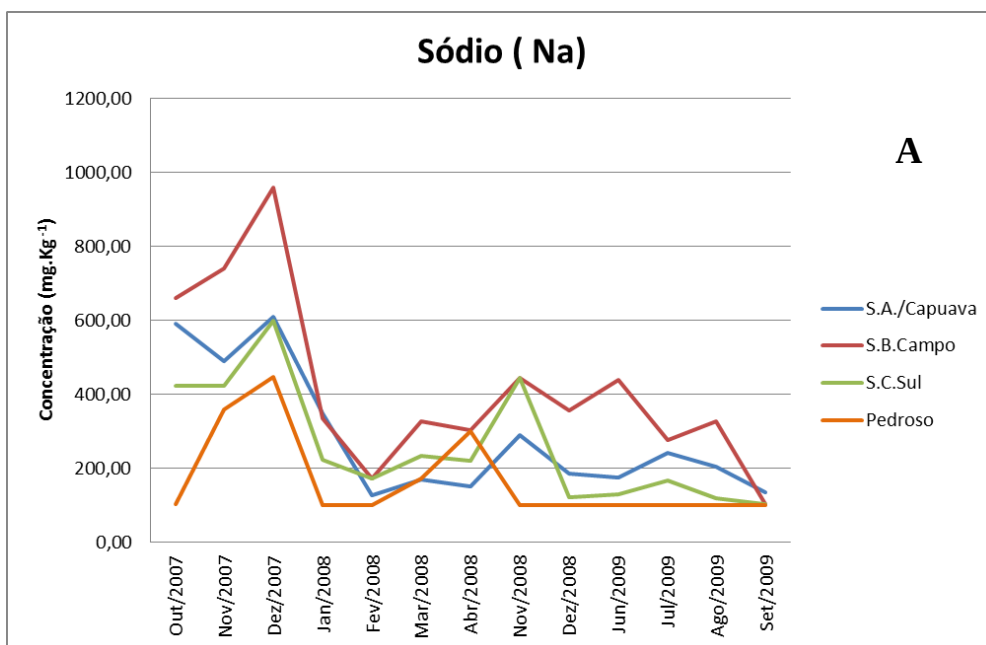


Figura 24. Concentração média de Sódio (Na) em folhas de *T. pallida* cv. Purpurea expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Na nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

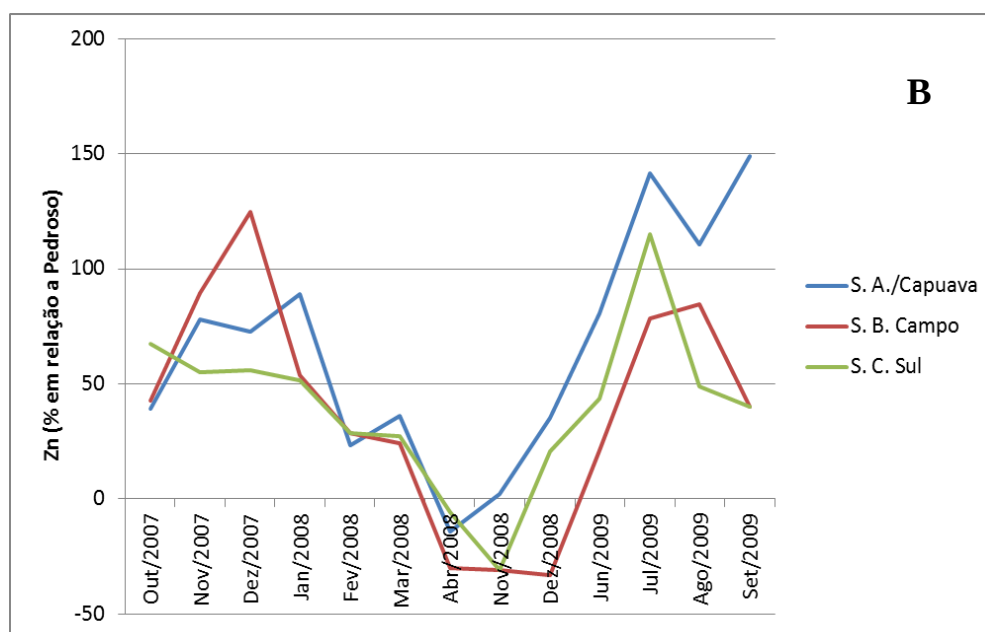
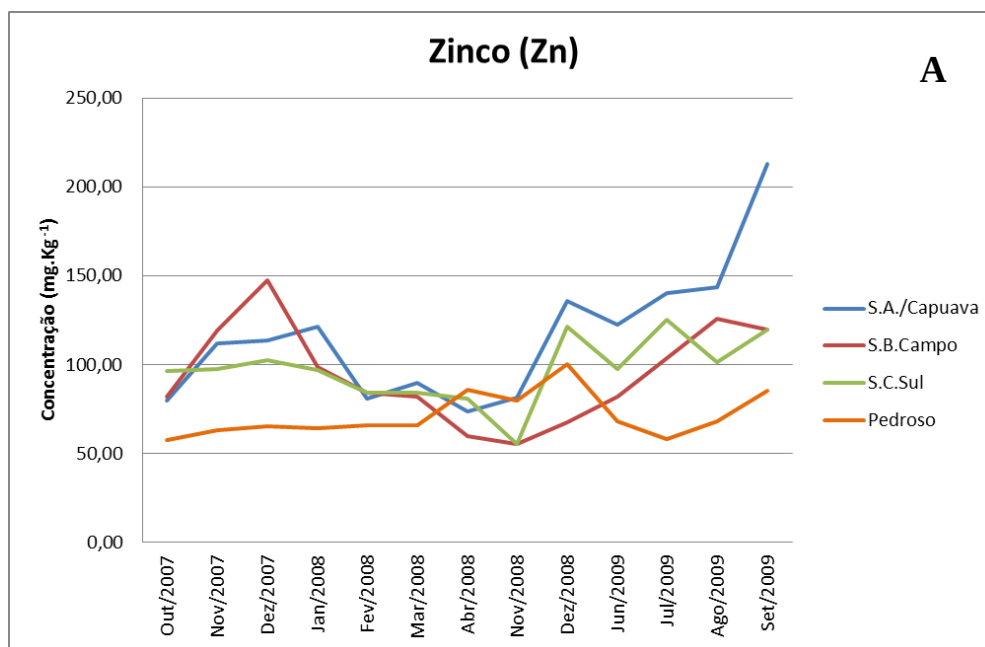


Figura 25. Concentração média de Zinco (Zn) em folhas de *T. pallida* cv. Purpurea expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Zn nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

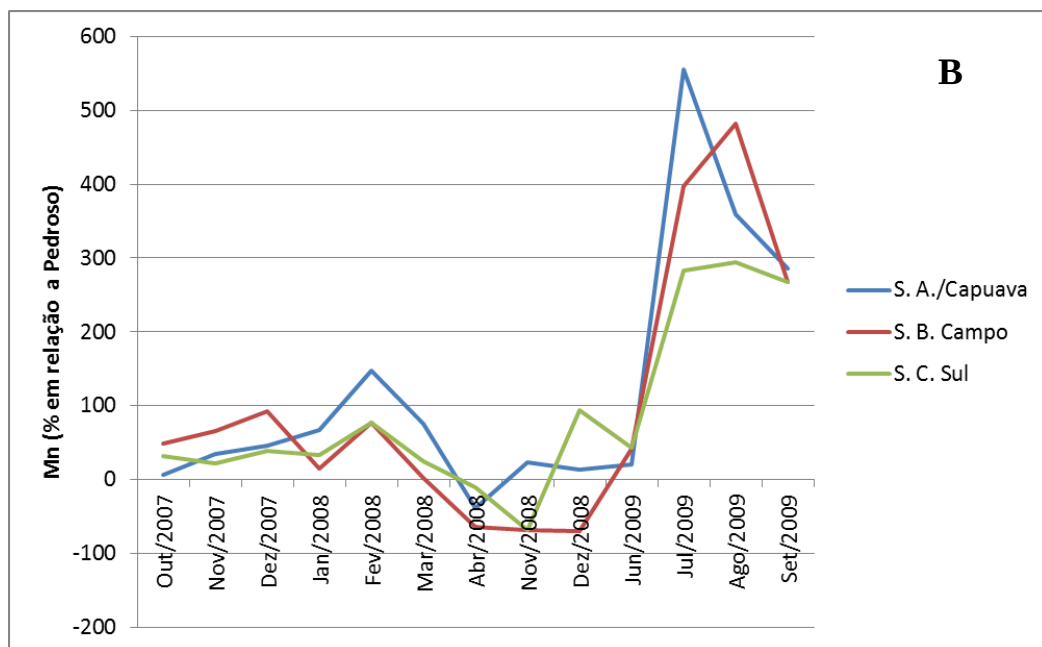
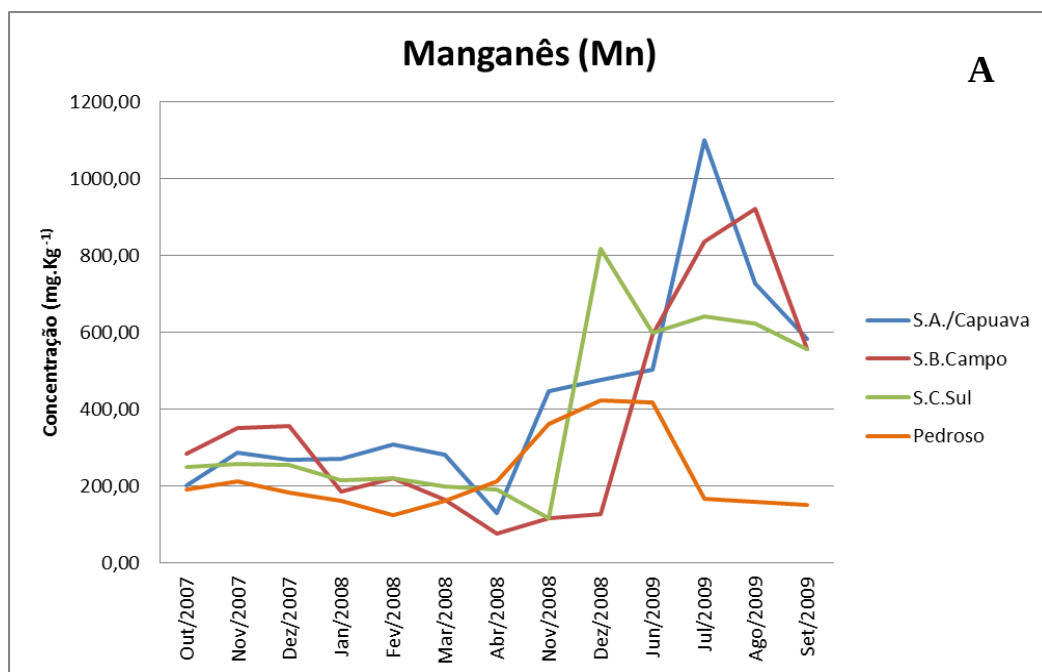


Figura 26. Concentração média de Manganês (Mn) em folhas de *T. pallida* cv. *Purpurea* expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Mn nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

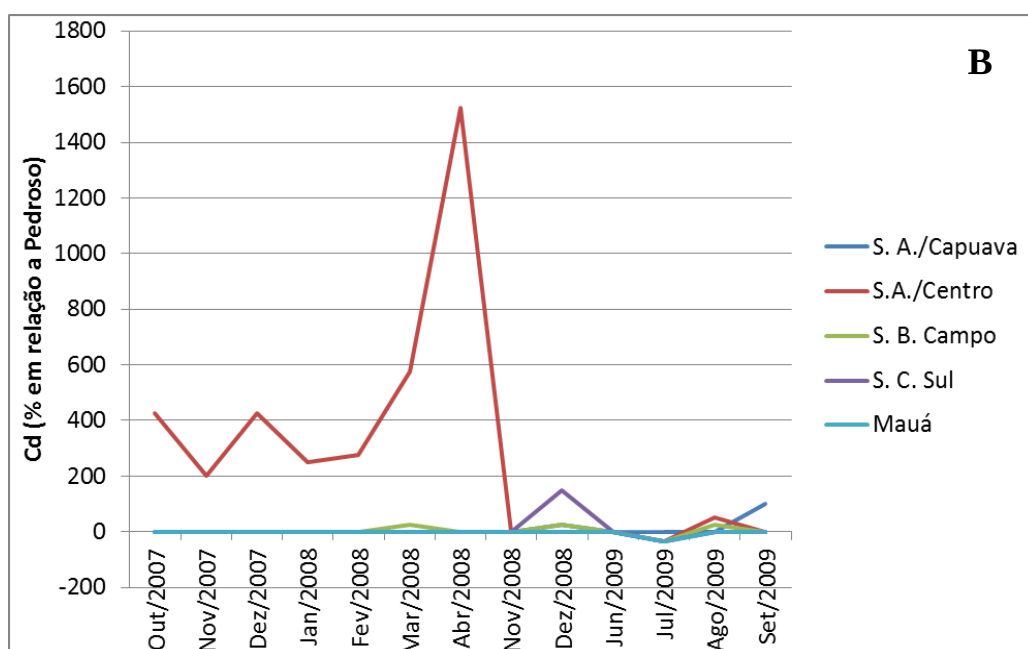
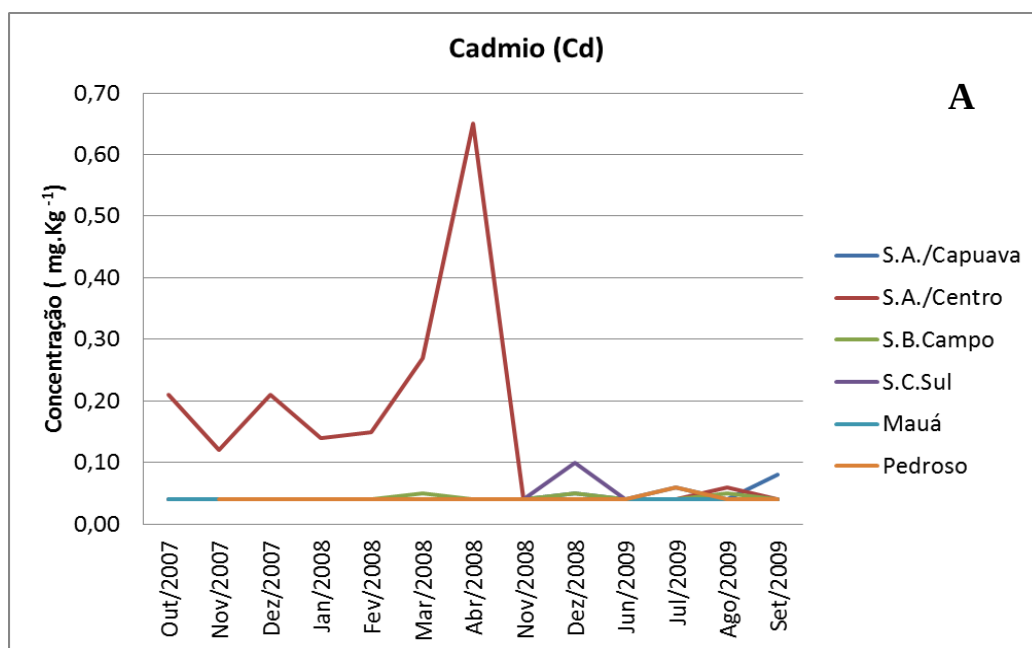


Figura 27. Concentração média de Cádmio (Cd) em folhas de *T. pallida* cv. *Purpurea* expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Cd nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

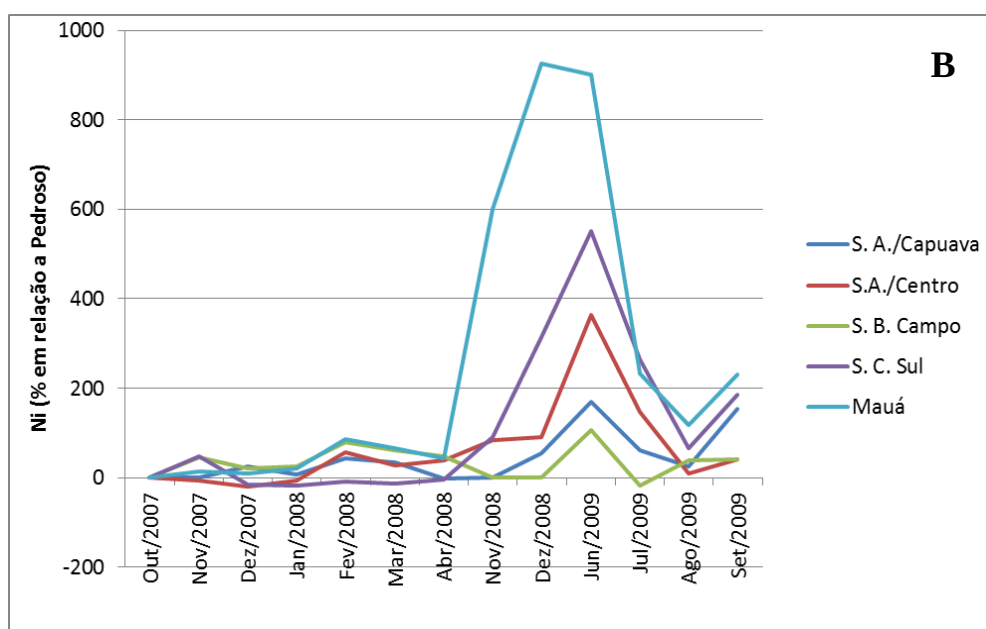
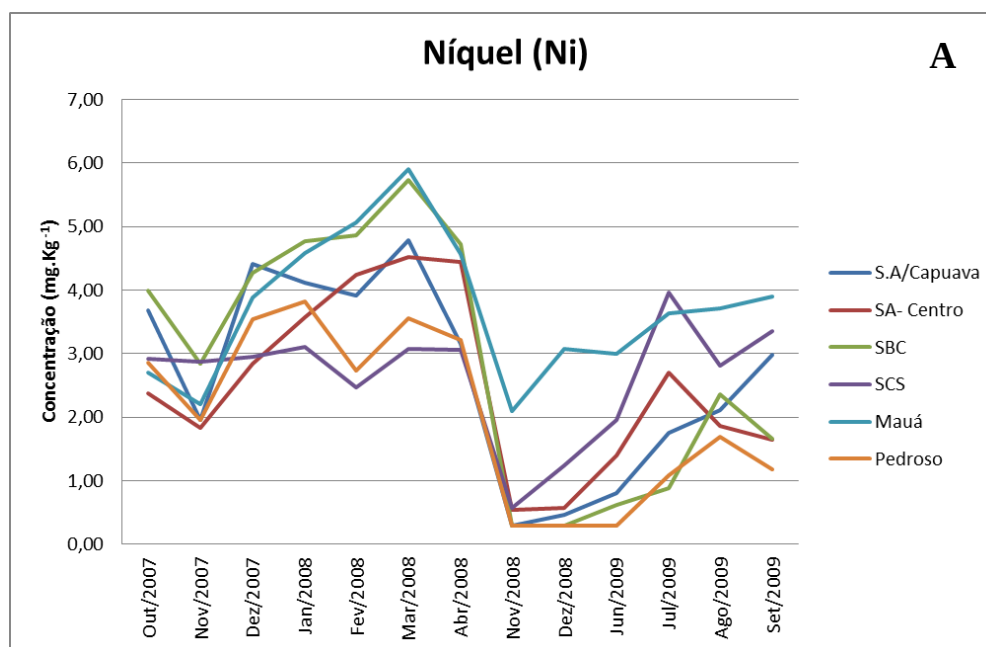


Figura 28. Concentração média de Níquel (Ni) em folhas de *T. pallida* cv. *Purpurea* expostas em todos os locais e períodos de amostragem (A) e porcentagem média de aumento ou redução da concentração foliar de Ni nas plantas expostas nos locais poluídos em relação à medida nas plantas expostas no Parque Pedroso (B)

4.3. Relação entre material particulado, variáveis biológicas e variáveis climáticas

A análise de regressão multivariada linear, tendo como variável dependente a concentração de MP₁₀ ou PTS, e como variáveis independentes a concentração foliares de metais, a área foliar e a biomassa (ou massa foliar específica) e as variáveis climáticas foi realizada com o intuito de verificar quais das variáveis biológicas e climáticas poderiam explicar a variação nos níveis do material particulado.

O modelo proposto para MP₁₀ teve uma alta explicabilidade (92%). O material particulado inalável correlacionou-se positivamente e significativamente com as concentrações foliares de Li, Mo, Ti, Al, B e Mn, área foliar e pluviosidade. Correlação negativa ocorreu com o conteúdo foliar de Cd, Cr, Co, V, Cu, Fe, Na e umidade relativa do ar (tabela 2). Ni, Pb, Be, Sr, Ba, Zn, Ca, K, Mg, biomassa foliar, Tmax e Tmin foram eliminados do modelo linear, por não contribuir significativamente para explicar as variações nas concentrações de MP₁₀.

Tabela 2. Síntese de resultados da análise de regressão multivariada linear entre as concentrações de MP₁₀ ao longo dos 13 meses (variável dependente) e concentrações de elementos nas folhas, área foliar, biomassa e variáveis climáticas (variáveis independentes).

Variáveis independentes	Coefficiente	P
Constante	45,916	
Cd	-414,879	<0,001
Cr	-6,87	0,001
Co	-15,382	0,027
Li	0,82	<0,001
Mo	18,038	<0,001
Ti	1,35	0,009
V	-12,901	<0,001
Al	0,13	<0,001
B	0,457	<0,001
Cu	-2,474	<0,001
Fe	-0,234	<0,001
Mn	0,0342	<0,001
Na	-0,0682	<0,001
Área foliar	0,493	0,019
U.R.	-0,272	<0,001
Pluviosidade	0,66	<0,001
R² = 0,921 (p < 0,001)		

Já o modelo proposto para partículas totais em suspensão também foi altamente explicativo, porém, se comparado ao do MP₁₀, foi obtido um coeficiente de determinação mais baixo ($R^2 = 0,87$) e menor número de variáveis independentes foi selecionado. Os elementos Ni, Co, Al e Ca tiveram uma relação positiva com o nível mensal de PTS na atmosfera, já os elementos Pb, Be, Li, Sr, Ba, K e a umidade relativa relacionaram-se negativamente com a concentração de PTS (tabela 3). Cr, Mo, Ti, V, B, Cu, Fe, Mn, Na, Zn, Mg, área foliar, peso seco, Tmax e Tmin não contribuíram significativamente para explicar linearmente a variação das concentrações atmosféricas de PTS.

Tabela 3. Análise de regressão multivariada linear entre as concentrações de PTS ao longo dos 13 meses (variável dependente) e concentrações de elementos nas folhas, área foliar, biomassa e variáveis climáticas (variáveis independentes)

Variáveis independentes	Coefficiente	P
Constante	150,532	
Ni	9,129	<0,001
Pb	-14,067	<0,001
Be	-722,278	<0,001
Co	15,63	0,048
Li	-4,975	<0,001
Sr	-0,403	<0,001
Al	0,0969	<0,001
Ba	-0,153	0,003
Ca	0,00227	0,001
K	-0,000382	0,04
U.R.	-0,751	<0,001
R² = 0,873 (p < 0,001)		

Assim, as concentrações de mensais de MP10 ou de PTS nos locais de estudo poderiam ser estimadas, com alta confiabilidade, a partir de medições das variáveis biológicas identificadas como significativas e da pluviosidade e das equações lineares propostas.

A área foliar mostrou ser uma variável importante para a estimativa da deposição de MP₁₀. Quanto maior a área foliar encontrada maior será a deposição de material particulado inferior a 10 µm. Esta relação não ocorreu com o PTS, provavelmente por causa da lavagem das folhas realizada logo após a coleta, eliminando as partículas grossas e deixando sob as folhas as mais finas. Tanto a concentração de PTS como MP₁₀ tiveram uma relação negativa com a umidade relativa do ar (U.R.), ou seja, quanto maior a umidade menor a concentração do material particulado. Este parâmetro meteorológico, que caracteriza o tipo de massa de ar que está sob a região, é um fator que facilita a dispersão dos poluentes. A baixa umidade do ar pode contribuir para o agravamento de doenças respiratórias e de desconforto para a população, inclusive causado por poluentes atmosféricos (CETESB, 2010).

A concentração de MP₁₀ teve uma relação positiva com a pluviosidade, ao contrário das partículas totais em suspensão, que não se correlacionou com este fator. Isto pode ser explicado pelo fato da chuva, similarmente ao processo de lavagem das folhas conduzido no presente estudo, lavar as partículas mais grossas da superfície foliar, deixando as partículas menores depositadas.

Do mesmo modo, o procedimento de lavagem das folhas deve ter levado à identificação de menor número de elementos analisados nas folhas para o modelo proposto para PTS, em comparação ao modelo de MP₁₀. Além disso, pequeno número de metais pesados foi identificado em ambos os modelos, como Co, Li e Al. Portanto, seria necessário definir inicialmente a faixa de diâmetro do material particulado a ser monitorado em um programa de biomonitoramento com *T. pallida* cv. Purpurea, para, então, propor as variáveis biológicas e abióticas a serem medidas rotineiramente.

A maior quantidade de metais presentes nas plantas e relacionadas com MP₁₀, pode ser atribuída a lavagem das folhas, que diminuiu a fração mais grossa do material particulado e, dessa forma, diminuiu a quantidade de elementos absorvidos pelas folhas.

Um programa de biomonitoramento com essa cultivar seria de maior aplicabilidade, se fosse possível estimar a concentração de elementos tóxicos adsorvidos ao material particulado por meio da determinação das concentrações foliares dos elementos de interesse, ainda que fosse necessário monitorar outras variáveis biológicas ou ambientais para obter modelos lineares explicativos. Por isso, realizaram-se novas análises de regressão multivariada entre as concentrações de cada metal pesado analisado nas folhas de *T. pallida* (variável dependente agora) e área foliar e biomassa (ou massa foliar específica) e variáveis climáticas, com o objetivo de verificar para quais elementos haveria uma associação entre a concentração na planta e a concentração no material particulado. Os resultados dessas análises são sintetizados na tabela 4.

Primeiramente, verifica-se que somente houve relação linear significativa entre concentração nas folhas e nas PTS para três metais pesados (Ti, B e Ba). Ainda, outras variáveis independentes foram incluídas como significativas nos modelos, destacando-se, para Ti, área e biomassa foliares, para B, biomassa foliar e todas as variáveis climáticas e para Ba, a massa foliar específica.

Para os demais metais pesados, houve associações distintas com as variáveis independentes. Por exemplo, Ni apresentou uma relação positiva com a umidade relativa do ar, temperatura mínima e massa foliar específica. Considerando os metais Cr, Mo, Sr, Al, Fe e Ca, verifica-se uma correlação com a temperatura máxima e os metais Pb, B, Cu, além da temperatura máxima, correlacionaram-se com a temperatura mínima. Alguns metais pesados tiveram uma correlação significativa com área (Pb, Mo) e biomassa (B, Na) da folha e outros com a massa foliar específica (Ni, V, Al, Fe, Mn e K).

Portanto, como colocado por KABATA- PENDIAS (2011), tanto as características morfológicas específicas das plantas quanto as características químicas dos metais pesados são muito diferentes e, por isso, estas são essenciais e devem ser consideradas para avaliar a absorção, o acúmulo e o efeito destes elementos .

Outro aspecto a ser considerado, também, é o nível de explicabilidade do modelo linear encontrado. Dentre os sintetizados na tabela 4, o modelo mais explicativo foi proposto para o bário (68%). Verifica-se que a concentração foliar de bário aumentou na medida em que a massa foliar específica (ou seja, biomassa/área foliar) aumentou e a concentração desse metal pesado nas PTS diminuiu. Essa associação inversa parece indicar que a área foliar também modula a capacidade de *T. pallida* de monitorar o nível de Ba contido no material particulado atmosférico.

Tabela 4. Síntese de resultados da análise de regressão linear multivariada entre as concentrações foliares de cada metal pesado ao longo do 13 meses (variável dependente) e concentrações do metal nas PTS, área foliar (A.F.), biomassa (P.S.), massa foliar específica (M.F.E.) e variáveis climáticas (U.R.: umidade relativa; T max: temperatura máxima; Tmin: temperatura mínima; Pl.: pluviosidade) (variáveis independentes).

Concentração foliar	Variáveis independentes significativas	Coefficientes	P	R ²
Ni	Constante	-10,952		0,536
	M.F.E.	42,642	0,021	(<i>p</i> < 0,001)
	U. R.	0,069	0,002	
	Tmin	0,346	0,008	
log ₁₀ Cr	Constant	-4,455		0,449
	U. R.	0,0235	<0,001	(<i>p</i> < 0,001)
	Tmax	0,064	0,042	
Pb	Tmax	0,0636	0,025	0,536
	A.F.	-0,0179	<0,001	(<i>p</i> < 0,001)
	Tmin	0,2	<0,001	
raiz ² Be	Constante	-0,0779		0,461
	U. R.	0,00337	<0,001	(<i>p</i> < 0,001)
	Pl.	-0,00458	<0,001	
Co	Constante	0,151		0,262
	Pl.	0,0113	0,003	(<i>p</i> = 0,003)
log ₁₀ Li	Constante	-0,439		0,37
	Tmin	0,0681	<0,001	(<i>p</i> < 0,001)
Mo	Constante	0,338		0,436
	A.F.	-0,0151	<0,001	(<i>p</i> < 0,001)
	Tmax	0,0577	0,027	
Sr	Constante	538,598		0,449
	Pl.	-2,658	0,002	(<i>p</i> < 0,001)
	Tmax	-10,264	<0,001	
log ₁₀ Ti	Constante	0,555		0,311
	A.F.	-0,00748	0,006	(<i>p</i> = 0,014)
	P.S.	0,148	0,017	
	[Ti] PTS	0,000188	0,029	
V	Constante	-0,316		0,327
	M.F.E.	8,794	<0,001	(<i>p</i> < 0,001)
log ₁₀ Al	Constante	-0,12		0,48
	M.F.E.	6,596	0,007	(<i>p</i> < 0,001)
	U. R.	0,014	0,001	
	Tmax	0,0427	0,023	
log ₁₀ B	Constante	-3,093		0,524
	P.S.	0,266	0,038	(<i>p</i> = 0,003)
	[B] PTS	-0,00000198	0,044	

	U. R.	0,0357	0,006	
	Pl.	0,0224	0,052	
	Tmax	0,118	0,031	
	Tmin	-0,123	0,015	
Ba	Constante	-60,086		0,684
	M.F.E.	2119,811	<0,001	(p < 0,001)
	[Ba] PTS	-0,00501	<0,001	
Cu	Constante	-9,012		0,618
	U. R.	0,263	<0,001	(p < 0,001)
	Tmax	0,781	0,006	
	Tmin	-0,945	<0,001	
Fe	Constante	-975,003		0,421
	P.S.	74,259	<0,001	(p < 0,001)
	U. R.	5,992	0,001	
	Tmax	16,001	0,034	
log ₁₀ Mn	Constante	2,487		0,636
	M.F.E.	-13,784	<0,001	(p < 0,001)
	U. R.	0,0185	<0,001	
	Pl.	-0,0142	0,005	
Na	Constante	1,252		0,435
	P.S.	0,197	<0,001	(p < 0,001)
	Pl.	0,0136	0,005	
Ca	Constante	79944,462		0,42
	Pl.	-374,725	0,002	(p < 0,001)
	Tmax	-1386,455	0,001	
K	Constante	85205,463		0,441
	M.F.E.	-603170,216	<0,001	(p < 0,001)

5. Conclusão

Por intermédio desta etapa do estudo, desenvolvido na região do ABC paulista, concluiu-se que *Tradescantia pallida* cv. Purpurea acumula metais pesados provenientes da poluição atmosférica particulada, mostrando potencial para:

- Alcançar altas porcentagens de acúmulo de alguns metais pesados, como Ni e Cd, em amostras foliares oriundas dos locais poluídos, quando comparado à concentração destes obtida em amostras do local de referência;

- Discriminar fontes específicas de emissão de material particulado a partir do acúmulo foliar de determinados metais, como foi o caso do Fe, Ca, K , típicos de ressuspensão e Zn, Ba, Cr, Cd oriundos de fontes industriais.
- Caracterizar os metais pesados no de material particulado (MP₁₀ ou PTS) em locais poluídos, com características ambientais similares à da região estudada no presente trabalho, a partir de medições da concentração foliar de determinados metais pesados, em associação a medições adicionais de outras variáveis biológicas, como área e biomassa foliares e de variáveis climáticas, como umidade relativa do ar e pluviosidade;
- Estimar a concentração de elementos tóxicos adsorvidos ao material particulado por meio da determinação das concentrações foliares de Ti, B e Ba, desde que outras variáveis sejam monitoradas em paralelo, como área e biomassa foliares e temperaturas máximas e mínima, umidade relativa e precipitação. O modelo mais explicativo foi encontrado para Ba.

CAPÍTULO 4

Discussão Geral e Recomendações

1. Discussão Geral

As substâncias tóxicas absorvidas por plantas podem ser transformadas, incorporadas ou acumuladas. Em situações normais, a maioria dessas substâncias ocorre em baixas concentrações nas plantas, como é o caso de alguns metais pesados considerados micronutrientes. Porém, plantas que crescem ao lado de áreas urbanas e industriais demonstram, quase sempre, um aumento na concentração de metais, já que podem absorver grandes quantidades deles, auxiliando a interpretar a qualidade ambiental (KOVÁCS et al, 1993; LIMA, 2001).

As propriedades específicas das plantas e as características dos metais pesados são muito diferentes e, por isso, são essenciais para avaliar a absorção, efeito e o acúmulo destes elementos (KABATA- PENDIAS 2011).

O presente estudo foi proposto com base nos conceitos acima relatados, sendo realizado sob condições de campo, em quatro cidades situadas na grande São Paulo, em região conhecida como ABC paulista: Santo André (Centro, Capuava e Parque do Pedroso), São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul e Mauá, que possuem um amplo parque industrial e alto tráfego de veículos leves e pesados. Em cada um desses locais, foram mantidas floreiras com plantas de *Tradescantia pallida* ‘Purpurea’, sendo obtidas mensalmente amostras de folhas dessas plantas para análise de metais pesados. Como se objetivava verificar se a cultivar seria capaz de acumular elementos tóxicos presentes no material particulado urbano e de mapear espacial e temporalmente riscos associados a esses elementos, estes também foram analisados nas partículas totais em suspensão (PTS), amostradas nos mesmos meses de coleta de folhas de *T. pallida*, nas estações de monitoramento de qualidade do ar da CETESB instaladas nas cidades de Santo André (Bairro Capuava), São Bernardo do Campo e São Caetano do Sul.

Assim, foi possível fazer uma comparação do perfil de concentração dos elementos contidos nas PTS e nas plantas ao longo do tempo e entre locais de estudo. Aspectos

relevantes, como padronização de cultivo, proximidade de fontes poluidoras, fatores climáticos e características das plantas foram levados em conta, seguindo os preceitos do biomonitoramento com plantas.

O monitoramento das condições climáticas nos 15 dias anteriores a cada amostragem de folhas indicou que as variações temporais nestas ao longo do período experimental tenderam a ser similares em todos os locais e foram mais evidentes do que as variações espaciais. Sendo assim, possíveis diferenças entre locais nas concentrações de material particulado e em sua composição química e nos teores foliares de metais não poderiam ser explicadas por diferenças microclimáticas locais.

A padronização do cultivo, irrigação e exposição nos locais ofereceu condições ideais para o crescimento das plantas em todos os locais e o resultado foi a ausência de diferenças marcantes entre locais de estudo na biomassa e área foliares e na massa foliar específica. Ocorreram variações temporais, como foi observado para os fatores climáticos. Entre estes fatores, a massa foliar específica, expressa em quantidade de massa seca (g) por área foliar (cm^2), é de extrema relevância para determinar o acúmulo de elementos em vegetais, já que a concentração de um determinado elemento químico é expressa em base de unidade de massa foliar. A área foliar também é um fator relevante, já que é onde ocorre a deposição seca de partículas enriquecidas com elementos. No presente trabalho, a área foliar foi uma variável determinante do nível de determinados elementos químicos contidos no MP_{10} na região monitorada. Vale salientar que as folhas coletadas passaram por um processo de lavagem, retirando a fração mais grossa das partículas e, desta forma, ficaram retidas nas superfícies foliares partículas menores. Partículas contaminantes provenientes do ar particularmente possuem alta afinidade pelas ceras epicuticulares das folhas, favorecendo a deposição (BURKEN et al., 2011).

Em geral, as análises estatísticas indicaram que a mediana das concentrações mensais de PTS e MP_{10} durante o período estudado foi significativamente maior nas cidades de São

Caetano do Sul e São Bernardo do Campo do que em Santo André-Capuava. As características do entorno das três estações são bastante semelhantes, como a presença de grandes avenidas e relevantes indústrias nos três locais estudados. Porém, a estação Santo André-Capuava está localizada ao lado do maior polo industrial da região (Polo Petroquímico), o que pode contribuir para uma maior emissão de poluentes gasosos do que para a poluição particulada.

Mas, a estatística não paramétrica apontou não haver diferenças significativas nas concentrações de vários dos metais analisados nas PTS (Cd, Cr, Pb, Be, Li, Sr, Al, B, Fe, Mn, Ca, K e Mg) entre os três locais da região do ABC paulista amostrados. Esse resultado indica que a composição das partículas totais em suspensão é, em grande parte, similar nos três locais de estudo, apesar da massa de partículas por unidade de volume de ar ter sido menor em Santo André/Capuava. Por outro lado, nas PTS amostradas em São Caetano do Sul, a mediana de concentração de Ni, V, Ba e Cu foi significativamente mais alta do que nos demais locais. Já Co e Na apareceram em maiores concentrações medianas em Santo André – Capuava. Em São Bernardo do Campo, Mo e Ti destacaram-se em maiores concentrações medianas.

As análises de regressão multivariada apontaram que houve forte coincidência entre as variações mensais nas concentrações de material particulado e de elementos nele contido. Mostrou, também, que houve a influência de parâmetros climáticos, especialmente nos níveis de PTS. Por exemplo, durante o período experimental, a concentração de PTS foi mais alta na medida em que choveu mais, ao contrário das partículas inaláveis, que não se correlacionaram com o índice pluviométrico, mas sim com a umidade relativa (relação positiva).

As plantas de *T. pallida*, por sua vez, foi capaz de discriminar qualitativamente metais específicos em determinados locais, como foi o caso do Pedroso, cuja concentração de Mg, Ca, K, Fe, Mo, Li e Ti foi maior do que nos demais locais. Exceto Li e Ti, os demais metais são nutrientes e, desta forma, estão fortemente presentes no solo. O parque do Pedroso está

localizado em uma área natural, cercado de vegetação e ausência de asfalto, o que justifica a maior concentração destes elementos. A bromélia *Tillandsia usneoides* já foi utilizada por NOGUEIRA (2006) para avaliar o comportamento dos metais. Neste trabalho verificou-se que os elementos Fe, Ca e K são provenientes de solo e não por origem antrópica. Por outro lado, a presença de titânio e lítio em maiores concentrações no Pedroso do que nos demais locais, pode ser uma evidência de que não haja somente fontes naturais de poluentes nesta região. O titânio é um metal muito abundante na crosta terrestre e é muito utilizado em ligas metálicas compostas por Mo-Fe-Mg-Al (QUINÁGLIA, 2012). Entre estes metais que compõem esta liga, Mo, Fe e Mg também tiveram as maiores concentrações no referido local. Vale salientar que o período de estudo coincidiu com o início das obras do trecho Sul do Rodoanel, cuja principal via de acesso aos caminhões é a Estrada do Pedroso, que passa paralela ao Parque. Desta forma, é justificável encontrar elementos normalmente em quantidades traço em áreas naturais.

Elementos comuns em áreas urbanizadas foram encontrados em concentrações altas em todas as áreas, como foi o caso de Pb, Sr, Al, Cu, Na, Zn e Mn. A fonte desses elementos são tanto de origem industrial como veicular. O zinco, por exemplo, é um metal de ocorrência natural, mas frequentemente associado a atividades antropogênicas, sendo considerado um elemento chave para identificar áreas urbanas contaminadas (VIANNA, et al, 2011). Altas concentrações de zinco em plantas de *Tillandsia usneoides* foram encontrados na região de Santo André, tanto no centro como em áreas industriais. *Tradescantia pallida* também foi capaz de discriminar este metal nas áreas industriais da mesma cidade, o que comprova que fontes de zinco podem ser tanto industriais como veiculares (NOGUEIRA, 2006; FIGUEIREDO et al, 2007; SAVÓIA, 2007). Cu e Zn foram encontrados em altas concentrações em filtros de PTS expostos em Salvador, BA, demonstrando que estes elementos estão associados com fontes antropogênicas (PEREIRA et al, 2007).

Ainda, no presente estudo, foi possível verificar que se pode estimar a concentração de material particulado inalável, medindo-se a concentração foliar de Li, Mo, Ti, Al, B, Mn, Cd, Cr, Co, V, Cu, Fe, Na, área foliar, pluviosidade e umidade relativa do ar. Para estimar os níveis de PTS na atmosfera, bastaria medir a concentração foliar de Ni, Co, Al, Ca, Be, Li, Sr, Ba, K e a umidade relativa. Em ambos os casos, por meio de modelos altamente explicativos.

A concentração foliar de bário, particularmente, surgiu como variável preditiva apenas de PTS. Bário pode ser comumente encontrado em plantas, mas não é um componente essencial. É um metal que pode ser encontrado facilmente na crosta terrestre e tem grande uso industrial, como na produção de vidro e cerâmicas. Tem aplicação na fabricação de borracha, na indústria farmacêutica e equipamentos de raios-X (KABATA-PENDIAS 2011). Em Santo André-Capuava e São Bernardo do Campo, onde a concentração de bário destacou-se, há grandes indústrias no entorno e também avenidas de grande movimento. SAVÓIA (2007) encontrou uma concentração maior de bário em plantas de *T.pallida* dispostas na região central da cidade Santo André, cujo tráfego de automóveis é bastante intenso. Compostos organometálicos como o bário têm sido frequentemente utilizados para a redução da fumaça do diesel. Por este fato, este elemento tem sido considerado como marcador de emissão veicular no lugar do chumbo, que já está ausente na gasolina (MONACI et al 2000). SUMITA (2002) e NOGUEIRA (2007) também identificaram em plantas dispostas em áreas centrais do município de São Paulo uma maior concentração de bário, confirmando a presença deste metal em áreas poluídas, seja por indústrias ou veículos. Este elemento também foi bastante evidenciado no entorno de indústrias na região de Sete Lagoas, em Minas Gerais (QUEIROZ et al, 2007). Estes estudos, incluindo a presente tese, evidenciam que bário é proveniente de fontes antrópicas, seja por emissão veicular ou industrial.

Apesar de na maioria do período de estudo este metal ter sido evidenciado em plantas presentes em Santo André-Capuava e São Bernardo do Campo, e também nos filtros de PTS, amostras foliares coletadas em 2009 demonstram uma maior concentração de bário em folhas

provindas do Pedroso. Encontrar este elemento no local considerado referência, que está cercado por vegetação, nascentes, com ausência de indústrias e com pouco fluxo automotivo, pode se justificar pela presença de veículos movidos a diesel, que semanalmente trafegam pelo local. Estes veículos circulam na área para a manutenção do parque ou para abastecimento de água no bairro do entorno, que é feito por caminhão-pipa.

As plantas de *T. pallida* apresentaram alta capacidade para acumular certos metais pesados, quando expostas nos locais poluídos, como Ni (cerca de 800% mais desse elemento foi acumulado nas plantas dos locais poluídos do que no Pedroso, em alguns meses), Mn (acima de 300%), Pb (ao redor de 300%), Cd (até mais de 1000% de acúmulo). Esse é um aspecto relevante para definição do potencial bioacumulador das plantas. Outro aspecto a ser considerado na avaliação da capacidade da espécie de reter os metais adsorvidos no material particulado é verificar se há uma associação direta e significativa entre o nível foliar destes e o nível deste no próprio material particulado. Em caso positivo, essa espécie poderia ser indicada para biomonitoramento quantitativo. É preciso considerar, no entanto, que outros fatores poderiam interferir nessa relação direta, como área e biomassa foliares e fatores climáticos, devendo, por isso, ser testados nos modelos lineares. Neste estudo, foi visto que a linearidade entre concentração nas plantas e no material particulado foi comprovada apenas para Ti, B e Ba e, ainda, em associação com outras variáveis.

A relação com maior explicabilidade ($R^2 = 0,684$) foi proposta para bário, que se correlacionou positivamente com a massa foliar específica e negativamente com bário adsorvido às PTS. Desta forma, esse metal parece ter alta afinidade com as superfícies foliares ou ser prontamente absorvidos. Mas, quanto maior a massa foliar específica maior foi a concentração do elemento. A relação inversa com Ba adsorvido nas PTS parece indicar que quanto maior a concentração desse metal nas partículas menos bário foi encontrado nas folhas. Essa relação inversa pode ser claramente visualizada nos últimos 4 meses de

amostragem (figura 1), podendo indicar que este elemento estaria presente em frações mais finas do material particulado.

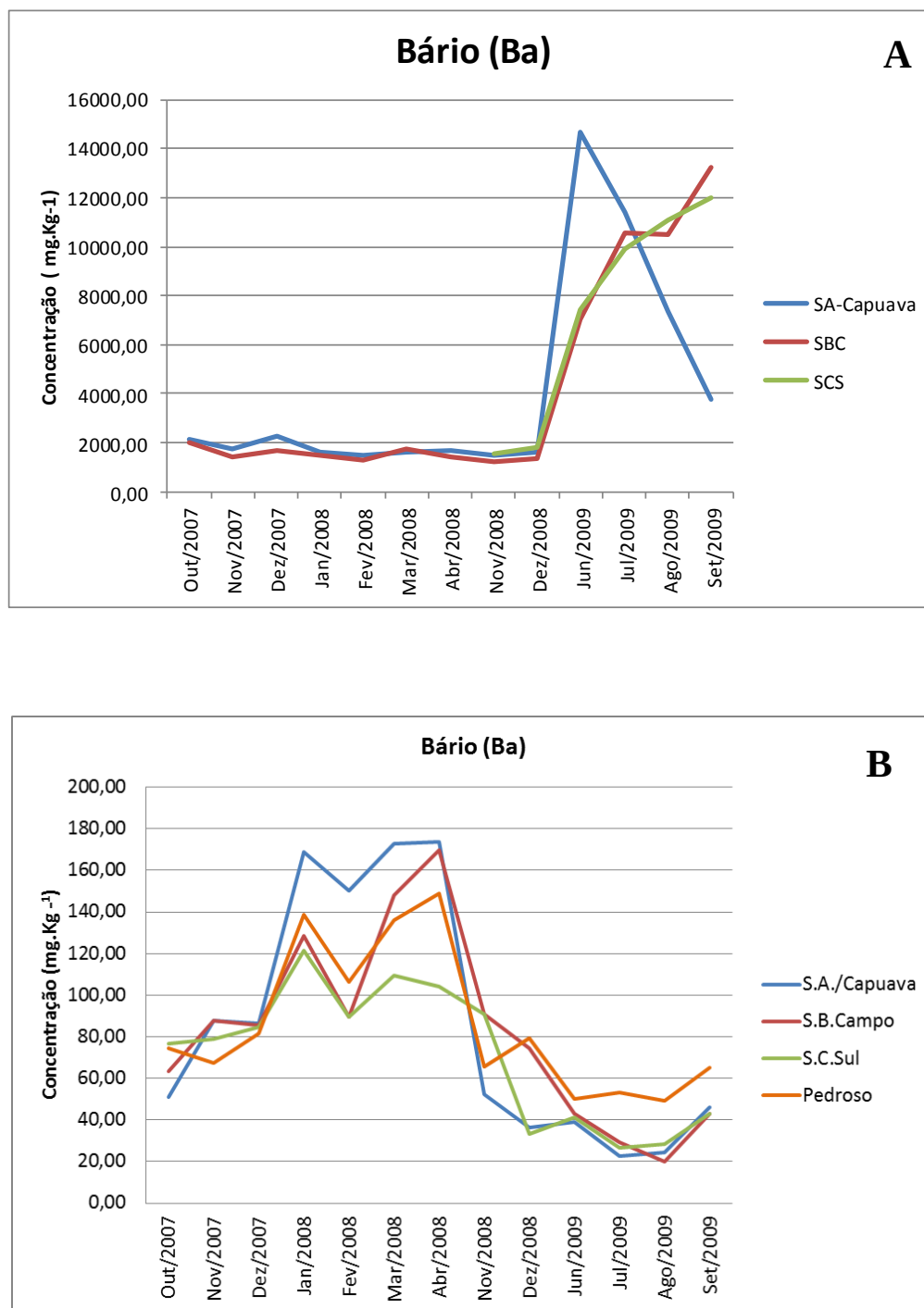


Figura 1. Concentração de Bário (Ba) nas partículas totais em suspensão (A) e em folhas de *T. pallida* (B) em alguns dos locais de estudo e ao longo do período de amostragem.

Além disso, nota-se que nos meses de verão e início do outono de 2008, houve aumento da capacidade acumuladora de Ba pelas plantas, apesar dos níveis deste nas PTS não terem aumentado. Essa resposta aparentemente antagônica e não linear entre [Ba] nas plantas e nas PTS, de acordo com a análise multivariada, deve ter sido mediada por oscilações na produção de biomassa e expansão foliares, resultando em razões diversificadas de massa foliar específica. Condições climáticas menos favoráveis, em alguns períodos do ano, devem ter afetado o crescimento e desenvolvimento das plantas nos locais de estudo, como já foi afirmado por outros autores (por exemplo, LIMA, 2001; TAIZ & ZEIGER, 2004; MARTINEZ et al, 2010).

Portanto, além de determinar a concentração de bário nas plantas de *T. pallida*, devem-se caracterizar outras variáveis climáticas ou biológicas para mapear a distribuição espacial e temporal deste no material particulado. Assim foi feito, como última etapa de análise linear multivariada dos resultados. Tomou-se agora a concentração mensal de Ba no material particulado como variável dependente e concentração foliar de Ba, biomassa, área foliar (ou alternativamente massa foliar específica), índice pluviométrico, umidade relativa e temperaturas máximas e mínimas como variáveis independentes. Propôs-se um modelo linear altamente explicativo ($R^2 = 0.72$; $p < 0,001$). O nível de Ba nas partículas, de acordo com essa análise, poderá ser estimado por meio da seguinte equação: $[Ba]_{PTS} = -5356 - (52 * [Ba]_{T.pallida}) + (242 * UR) - (223 * chuva)$. Aparentemente, voltou-se a encontrar relação negativa entre quantidade do metal nas partículas e nas plantas. Na verdade, verificou-se que essa relação é intermediada por aumentos da umidade relativa do ar (UR) e redução do índice pluviométrico (chuva).

Para testar se esse modelo é procedente, estimou-se a concentração mensal de Ba nas PTS obtidas em Santo André/Capuava, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul e Santo André/Pedroso, para onde havia disponibilidade de dados de todas as variáveis independentes incluídas na equação linear proposta. Partiu-se do princípio de que a equação seria válida para

todos esses locais, com base na alta correlação positiva encontrada entre as concentrações do elemento medido nas amostras foliares das plantas de *T. pallida* expostas nesses 4 locais (tabela 1). O resultado dessa estimativa é apresentado na figura 2. Observa-se que os perfis mensais estimados passaram a ser similares aos dos incluídos na Figura 1A. A estimativa permite, ainda, inferir que o Parque do Pedroso não foi um local de referência adequado para este estudo, pelo menos no que diz respeito a Ba.

Tabela 1. Correlação de Pearson (r) entre as concentrações mensais de Bário (Ba) em folhas de *T. pallida* amostradas em alguns dos locais de estudo

	S. B. Campo	S. C. Sul	SA/Pedroso
SA/Capuava	0,90	0,87	0,95
S. B. Campo		0,88	0,93
S. C. Sul			0,81
Coeficientes de correlação altamente significativos ($p < 0,001$)			

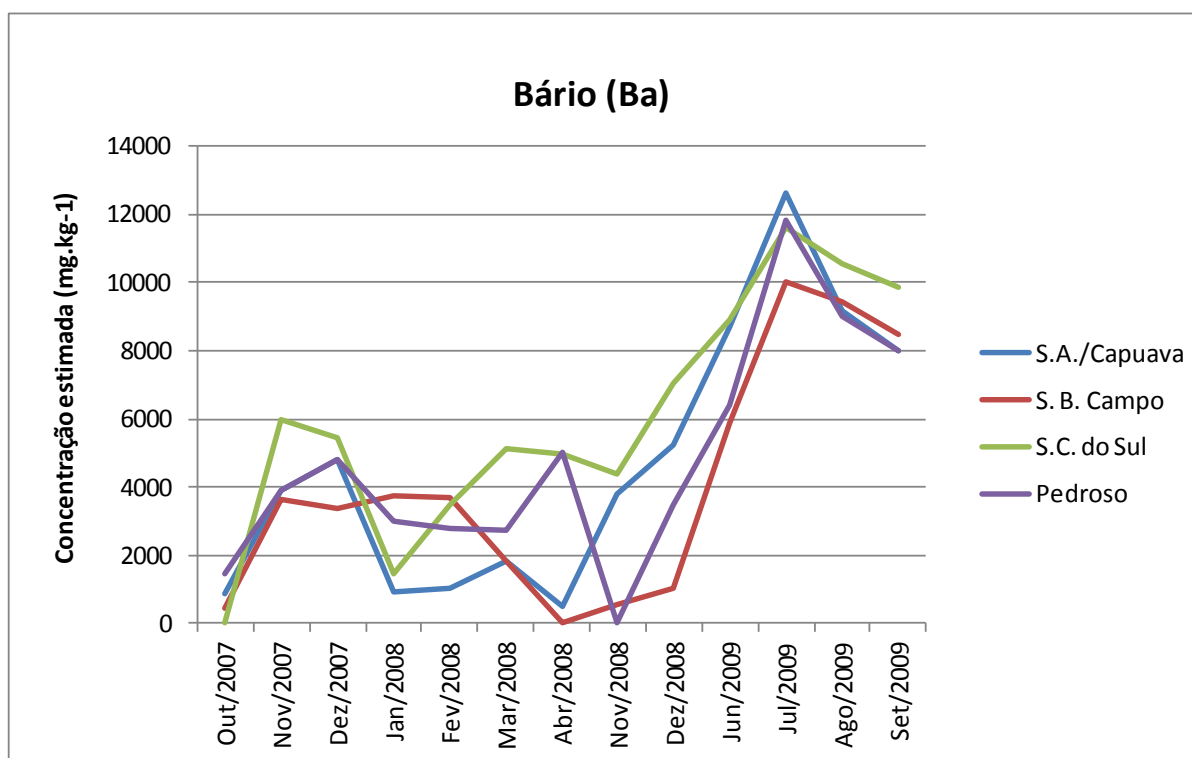


Figura 2. Concentração de Bário (Ba) nas partículas totais em suspensão em alguns dos locais de estudo e ao longo do período de amostragem.

Estimativa a partir da equação: $[Ba]_{PTS} = -5356 - (52 * [Ba]_{T.pallida}) + (242 * UR) - (223 * chuva)$ ($R^2 = 0.72$; $p < 0,001$)

2. Recomendações

Conclui-se, portanto, que *T. pallida* cv. Purpurea, além de monitorar adequadamente os níveis atmosféricos de material particulado, por meio do acúmulo foliar de certos metais pesados e de variáveis climáticas, poderia ser utilizada para biomonitoramento quantitativo dos níveis de Ba adsorvidos ao material particulado. Ressalta-se que esses resultados seriam aplicáveis a locais caracterizados por condições ambientais similares às observadas nos locais de estudo do ABC paulista, especialmente porque foi mostrado que variáveis climáticas, como umidade relativa do ar e índice pluviométrico, afetam a eficiência bioacumuladora dessa cultivar, possivelmente por afetarem o crescimento das plantas. Diante desses aspectos, sugere-se testar a viabilidade de aplicação das equações propostas em outras regiões, adaptando-as se necessário. Para tanto, recomenda-se:

Padronizar rigorosamente o procedimento de preparo e cultivo das plantas , já que as condições ambientais são fatores determinantes tanto para a dispersão dos poluentes como para as características das plantas (área e biomassa foliares, massa foliar específica, entre outros aspectos);

Monitorar variáveis climáticas e níveis de contaminação atmosférica por partículas ao longo do período experimental.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

AFONSO, G.; URIOS, M. Sobre o ABC. ufabcsocial.wordpress.com/sobre-o-abc. Acesso em 26/10/2012.

ALLOWAY, B.J.; AYRES, D.C. **Chemical principles of environmental pollution**. London: Blackie Academic & Professional, 2nd ed, 395 p.1997.

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

ANIČIĆ, M.; SPASIĆ, T.; TOMAŠEVIĆ, S.; TASIĆ, M. **Trace elements accumulation and temporal trends in leaves of urban deciduous trees (*Aesculus hippocastanum* and *Tilia* spp.)**. Ecological Indicators 11, p. 824-830, 2011.

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

ASSUNÇÃO, J.V.; PESQUERO, C.R. **Qualidade do Ar**. Apostila. Faculdade de Saúde pública.USP, 2006.

BAIRD, C. **A química e a poluição do ar na troposfera**. In Química Ambiental. Porto Alegre: Bookman, 2^a edição, 2002.

BATALHA, J.R.F.; GUIMARÃES, E.T.; LOBO, D.J.A.; LICHTENFELS, A.J.F.C.; DEUR, T.; CARVALHO, H.A.; ALVES, E.S.; DOMINGOS, M.; RODRIGUES, G.S.; SALDIVA, P.N.H. **Exploring the clastogenic effects of air pollution in São Paulo (Brazil) using the Tradescantia micronuclei assay**. Mutation Research 426:229-232, 1999.

BIRMILI, W., ALLEN, A.G., BARY, F., HARRISON, R.M. **Trace metal concentration of water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic**. Environment science and technology, v.40, p.1144- 1153, 2006.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J.G.L.; MIERZWA, I.C.; BARROS, M.T.L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à engenharia ambiental: O desafio do desenvolvimento sustentável**. 2^a edição. São Paulo. Pearson, 2005.

BRANCO, S.M.; MURGEL, E. **Poluição do ar**. Série Polêmica. 2ª edição. Moderna, 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 03** de 28 de junho de 1990. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>. Acesso em 17 de outubro de 2012.

BRAY, E.A, BAILEY-SERRES, J. & WERETILNYK, E. **Responses to abiotic stresses**. In: **Biochemistry & Molecular Biology of Plants** (Buchanan BB, Gruissen W & Jones RL, eds.). American Society of Plant Physiologists (USA), New York, p. 1158-1203.2000.

BURKEN, J.G.; VROBLESKY,D.A.; BALOUET,J.C. **Phytoforencis, dendrochemistry and phytoscreening: New green tolls for delineating contaminants from past and present**. Environmental science and technology, v.45, p. 6218-6226, 2011.

CANÇADO, J.E.D.; BRAGA, A.; PEREIRA, L.A.A.; ARBEX, M.A.; SALDIVA, P.H.N.;SANTOS, U.P.; **Repercussões clínicas da exposição à poluição atmosférica**. J Bras Pneumol. 32(Supl 1):S5-S11, 2006.

CAPE, J.N.**Plants as Accumulators of Atmospheric Emissions**. Developments in Environmental Sciences. v9. p.61-98. 2009.

CARNEIRO, R.M.A. **Bioindicadores vegetais de poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde da comunidade**. 2004. Dissertação (Mestrado em Enfermagem em Saúde Pública) - Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/22/22133/tde-19102004-170613/>>. Acesso em: 25/04/2012.

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

CARRERAS, H.A.; RODRIGUEZ, J.H.; GONZÁLEZ, C.M.; WANNAZ, E.D.; FERREYRA, F.G.; PEREZ, C.A.; PIGNATA,M.L. **Assessment of the relationship between total suspended particles and the response of two biological indicators transplanted to biological indicators transplanted to an urban area in central Argentina**. Atmospheric Environment, v.53:18, p. 2944-2949, 2009.

CARVALHO, T. **Universidade Federal do ABC: uma nova proposta de universidade pública?** Dissertação (Mestrado em Educação) - Faculdade de Educação, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2011.

CASTANHO, A.D.A. **A Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Paulo**. 1999. Dissertação (Mestrado em Física Nuclear) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43131/tde-19122003-145359/>>. Acesso em: 08/10/12

CHAMBERS, L.A.; **Classification and extend for air pollution problems**. In: Stern, A.C. (Ed.). Air pollution: air pollutants their transformation and transport. New York. Academic press, 3-22, 1979.

COCCARO, D.M.B.; SAIKI, M.; VASCONCELOS, M.B.A.; MARCELLI, M.P. **Evaluation of trace elements in different species of lichens by neutron activation analysis**. J. Radional. Nucl.Chem., v.244, p.141-145.1999.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade do ar: Padrões e índices**. Disponível em http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_indice_padroes.asp. Acesso em 22 de agosto de 2012.

_____ **Relatório da qualidade do ar do estado de São Paulo**. Série Relatórios, 2011.

_____ **Relatório da qualidade do ar do estado de São Paulo**. Série Relatórios, 2010.

_____ **Relatório da qualidade do ar do estado de São Paulo**. Série Relatórios, 2008.

_____ **Relatório da qualidade do ar do estado de São Paulo**. Série Relatórios, 2007.

CONSTANTIN, M.J. **Plant genetic systems with potential for the detection of atmospheric mutagens**. In: Tice, R.R.; Costa, D.L.; Schaich, K.M., (Ed). Genotoxic Effects of Airborne Agents. New York: Plenum Press, p. 159-177, 1982.

COSTA, M.A.P.M.; MIYASHIRO, G.M.; CAMPELO, V.; BARBOSA, I.C.; SOUZA FILHO, E.M.; SILVA, I.; KLIGERMAN, D.C.; COHEN, S.C. **Efeitos das partículas totais em suspensão (PTS) na saúde da população dos bairros Benfica, Bonsucesso, Ramos e Manguinhos, Rio de Janeiro-RJ**. Revista Brasileira de Geografia Médica e Saúde (Hygeia), 5(9), p.99-114, 2009.

CSUROS,M.; CSUROS, C. **Environmental sampling and analysis for metals**. Lewis Publishers, USA, 372. 2000.

DÄSSLER, H.G. & BORTITZ, S. **Air pollution and its influence on vegetation**. Dr W. Jung Publishers. Dordrecht. 1988.

DOCKERY, D.W.; POPE III, C.A. **Acute respiratory effects of particulate air pollution**. Annu.Ver.Public Health, v.15, p. 107-32. 1994.

DUFFS, J.H. **“Heavy metals”- a meaningless term?** Pure and applied chemistry, v.74. n.5. p.793-807. 2002.

FERDINAND, J.A, FREDERICKSEN, T.S, KOUTERICK, K.B & SKELLY, J.M. **Leaf morphology and ozone sensitivity of two open pollinated genotypes of black cherry (*Prunus serotina*) seedlings**. Environmental Pollution 108: 297-302. 2000.

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

FIGUEIREDO, A. M. G.; NOGUEIRA, C. A.; SAIKI, M.; MILIAN, F. M; DOMINGOS, M. **Assessment of atmospheric metallic pollution in São Paulo city, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor**. Environmental Pollution (Barking), Exeter, v. 145, p. 279-292, 2007.

FINLAYSON-OITTS, B.J.,PITTS, Jr., J.N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications**, first ed. Academic Press, San Diego.2000

FUGA, A.; VASCONCELOS, M.B.A.; SAIKI,M.; SIQUEIRA, O.S.; HONDA, N.H. **Análise de espécies de líquens para uso na biomonitoração de poluentes atmosféricos**. In: VI Encontro Nacional de Aplicações de Técnicas Nucleares (VI ENAN). Anais do VI ENAN. Rio de Janeiro: Development & Design . Fábrica de imagens, v.1.p.475-478. 2002.

FUGA, A. **Uso de líquens epifíticos no biomonitoramento da poluição atmosférica da região metropolitana de São Paulo**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-15052012-133838/>>. 2006. Acesso em: 08/09/2012.

GAIARSA.O.A. **Santo André: Ontem, hoje e amanhã**. Prefeitura de Santo André. 1ª edição. Santo André, São Paulo.1991.

GRANTZ, D.A.; GARNER, D.A.; JOHNSON,D.W. **Ecological effects of particulate matter**. Environment International 29. p. 213-239. 2003.

GUIMARÃES, E.T.; DOMINGOS, M.; ALVES, E.S.; CALDINI JR, N.; LOBO, D.J.A.; LICHTENFELS, A.J.F.C.; SALDIVA, P.H.N. **Detection of the genotoxicity of air pollutants in and around the city of São Paulo (Brazil) with the Tradescantia-micronucleus (Tra- MCN) assay**. Environ.Exp.Bot. 44,1-8, 2000.

<http://www.cidadespaulistas.com.br/prt/cnt/mp-reg-abc.htm>. Mapa da região do ABC Paulista. Acesso em 08/03/2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA.
<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2011/>. Acesso em 26/10/2012.
KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soil plants**. Taylor and Francis Group, 4th edition. USA, 2011.

KELLY, F.J., FUSSELL, J.C. 2012. **Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter**. Review Article. Atmospheric Environment, 60, 504-526.

KLUMPP,A. **Utilização de bioindicadores de poluição em condições temperadas e tropicais**. In: MAIA,N.B.; MARTOS,H.L.; BARRELA,W. (orgs.). Indicadores ambientais: conceitos e aplicações. EDUC, São Paulo. 2001.

KRUPA,S.V. & MANNING, W.J. **Atmospheric ozone: formation and effects on vegetation**. Environmental Pollution 50: 101-137. 1988.

LARCHER,W. **Ecofisiologia vegetal**. Editora Rima, São Carlos-SP. 2000.

LIMA, J.S.**Processos Biológicos eo biomonitoramento: aspectos bioquímicos e morfológicos**. IN: **indicadores ambientais- temas atuais** (H.L.MART, N.B.MAIA & W. BARRELA). PUC-SP, São Paulo, p.95-115. 2001.

MA,T.H.**Tradescantia micronuclei (Trad-MCN) test for environmental clastogens**.In: Kolber,A.R.; Wong,T.K.; Grant,L.D.; DeWoskin,R.S.;Hughes,T.J., (Ed). In Vitro Toxicity Testing of Environmental Agents. Current and future possibilities.Part A: Survey of Test Systems. New Yprk: Plenum Press, p.191-214, 1983.

MA, T.H.; CABRERA, G.L.; GILL, B.S.; SANDHU, S.S.; VANDERBEG, A.L.; SALAMONE, M.F. **Tradescantia micronucleus assay**. Mutation Research. 310:221-230, 1994.

MAGALHÃES, L.C.; NALINI JR,H.; LIMA, A.C.; COUTRIM, M.X. **Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais.** Quim.Nova, v.33, n.3, p.519 – 523, 2010.

MARENCO, R.A.; LOPES,N.F. **Fisiologia Vegetal : fotossíntese, respiração, relações hídricas, nutrição mineral.** Editora UFV, 2ª edição , Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2007.

MARKERT, B. **Instrumental element and multi-element analysis of plants samples: methods and applications.** Chichester: John Wiley & Sons. 1996.

MARRIS, H.,DEBOUDT, K., AUGUSTIN, P.,FLAMENT, P., BLOND, F., FIANI, E., FOURMENTIN, M., DELBARRE, H. **Fast changes in in chemical composition and size distribution of fine particles during the near-field transport of industrial plumes.** Science of The Total Environment 427–428, 126-138.2012.

MARTINS, M.A. **Variação da composição e toxicidade do material particulado ao longo do dia na cidade de São Paulo.** 2010. Tese (Doutorado em Ciências no Departamento de Patologia). Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo , 2010.

MATTIAZZO-PREZOTTO, M.E. **Comportamento do cobre, cádmio, cromo, níquel e zinco adicionados a solos de clima tropical em diferentes valores de pH.** Tese (Livre Docência).Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiróz”- Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

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

MONARCA, S.; FERETTI,D.; ZANARDINI,A.; FALISTOCCO,E.; NARDI,G. **Monitoring of mutagens in urbana ir samples.** Mutat.Res., v.426, p.189-192. 1999.

MULGREW, A. & WILLIAMS, P. **Biomonitoring of air quality using plants.** WHO Collaborating Centre for Air Quality Management and Air Pollution Control/Federal Environmental Agency-Germany, Report 10, Berlin.2000.

MÜLLER,P. **Biogeography.** Stuttgart, Ulmer, 1980;

NOGUEIRA, C.A. **Avaliação da poluição atmosférica por metais na região metropolitana de São Paulo utilizando a Bromélia *Tillandsia Usneoides* L. como biomonitor.** 2006. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PANT,P., HARRISON,M. **Critical review of receptor modelling for particulate matter : A case of Indian.** Atmospheric Environment, v.39, p.1-12. 2012.

PEREIRA,P.A.P., LOPES, W.A., CARVALHO,L.S., ROCHA,G.O., BAHIA, N.C., LOYOLA,J., QUITERIO,S.L., ESCALEIRA, V., ARBILLA,G., ANDRADE,J.B. **Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil.** Atmospheric Environment, v.41, p.7837-7850, 2007.

PETÄJÄ, T., WEBER, S. **Characterization of parameters influencing the spatio-temporal variability of urban particle number size distributions in four European cities.** Atmospheric Environment 77, 415-429.2013

QUEIROZ, P.G.M.; JACOMINO, V.M.F.; MENEZES, M.A.B.C. **Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais.** Química Nova, v.30, n.5, p.1233-1239, 2007.

QUINÁGLIA, G.A. **Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da baixada santista.** Biblioteca 24 horas. 1ª edição. São Paulo, 2012.

RASCIO, N.; NAVARI-IZZO, F. **Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting?** Plant science 180, p.169-181.2011

RAVEN, P.H.; EVERT, R.F.; EICHHORN,S,E. **Biologia Vegetal.** Guanabara Koogan, 7ª edição. Rio de Janeiro, 2007.

RENGEL, Z. Mechanisms of plant resistance to toxicity of aluminium and heavy metals. In: Basra, AS. & Basra, R.K. (eds.). **Mechanisms of environmental stress resistance in plants.** Hardwood Academic Publishers, Australia, p. 241-276.1997.

ROCHA, L.D.S.; SILVA, L.I.D.; PONTES, F.V.M. **Estudo comparativo de diferentes métodos de extração de metais em material particulado.**

RODRIGUES, G.S.; MADKOUR, S.A.; WEINSTEIN, L.H. **Genotoxic activity of ozone in *Tradescantia***. *Env. Exp. Bot.*, v.36, p.45-50. 1996.

SANT'ANNA, E.T.G. **Poluição atmosférica urbana na cidade de São Paulo e mutagênese: avaliação de riscos utilizando bioindicadores vegetais do gênero *Tradescantia***. Tese (Doutorado em Ciências). Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

SAVÓIA, E.J.L. **Potencial de *Tradescantia pallida* cv. *Purpurea* para biomonitoramento da poluição aérea de Santo André- São Paulo, por meio do bioensaio Trad-MCN e do acúmulo foliar de elementos tóxicos**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SAVÓIA, E.J.L.; DOMINGOS, M.; GUIMARÃES, E.T.; BRUMATI, F.; SALDIVA, P.H.N. **Biomonitoring genotoxic risks under the urban weather conditions and polluted atmosphere in Santo André, SP, Brazil, through Trad-MCN bioassay**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.v 72, p.255-260, 2009.

SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D.W.; NEAS, L.M. **Is daily mortality associated specifically with fine particles?** *J. Air Waste Manag. Assoc.*, v.46, p.927-39, 1996.

SCHULZE, E-D. ; BECK, E.; MÜLLER-HOHENSTEIN, K. **Plant Ecology**. Springer Berlin-Heidelberg, German, 2005.

SERBULA, M.S., MILJKOVIC, D.Dj., KOVACEVIC, R., ILIC, A.A. **Assessment of airborne heavy metal pollution using plant parts and topsoil**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v.76, p. 209-214, 2012.

SILVA, C.B.P. **Valoração dos benefícios do metrô para a saúde pública associados à poluição do ar na cidade de São Paulo**. 2009. Dissertação (Mestrado em Gestão integrada em saúde do trabalho e meio ambiente) - Centro Universitário SENAC, São Paulo, 2009.

SILVA, M.D. **Delimitação de plantas *Tradescantia pallida* cv. *Purpurea* cultivadas na cidade de São Paulo para indicação de riscos clastogênicos impostos pela poluição aérea**. Tese (Doutorado em ecologia de ecossistemas terrestres). Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.

SILVA, R. A.; VIANA, M. M.; MOHALLEM, N. D. S. Caracterização textural, morfológica e estrutural de catalisadores automotivos novos e usados. *Cerâmica*, São Paulo, v. 55, n. 334, June 2009. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132009000200009&lng=en&nrm=iso>. Access on 25 Jan 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S0366-69132009000200009>.

SIMON, E., BRAUN, M., VIDIC, A., BOGYÓ, D., FÁBIÁN, I., TÓTHMÉRÉSZ, B. **Air pollution assessment based on elemental concentration of leaves tissue and foliage dust along urbanition gradient in Viena.** *Environmental Pollution*, v.159, p.1229-1233, 2011.

STEUBING, L. **Problems of bioindication and necessity of standadization.** IN: STEUBING, L. and JÄGER, A. (eds). *Monitoring of air pollutants by plants*. Hague, Junk Publishers, 1982.

STEUBING, L. **Pflazen als bioindikatoren für Luftverunreinigungen.** *Chemie in unserer Zeit*, n.15, pp.42-47, 1985.

STREIT, B.; STUMM, W. **Chemical properties of metal and the processo of bioaccumulation in terrestrial plants.** In: MARKERT, B. (Eds). *Plants as bioindicators. Indicators of heavy metals in the terrestrial environment*. Weinheim:VCH Verlagsgesellschaft mbH. p 2-27, 1993.

SPURNY, K.R. **Chemical mixtures in atmospheric aerosol and their correlations to lung disease and lung cancer occurrence in the general population.** *Toxicol.Lett.* 88, 271-277, 1996.

SUMITA, N.M. **Avaliação da poluição ambiental da cidade de São Paulo pela análise elementar em plantas (*Tradescantia pallida*), por método de ativação com nêutrons.** Tese (Doutorado em Ciências). Faculdade de Medicina. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

SUYAMA, F.; GUIMARÃES, E.T.; LOBO, D.J.; RODRIGUES, G.S.; DOMINGOS, M.; ALVES, E.S.; CARVALHO, H.A.; SALDIVA, P.H.N. **Pollen mother cells of *Tradescantia* clone 4430 and *Tradescantia pallida* var. *purpurea* are equally sensitive to the clatogenic effects of X-rays.** *Brazilian Journal of Medical and Biological Research* 35: 127-129, 2002.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Fisiologia vegetal.** 3ª edição. Porto Alegre: Artmed, 2004.

TOMAZELLI, A.C. **Estudo comparativo das concentrações de cádmio, chumbo e mercúrio em seis bacias hidrográficas do Estado de São Paulo.** 2003. Tese (Doutorado em Biologia Comparada) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto,

Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2003. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/59/59139/tde-15032005-173014/>>. Acesso em: 11/10/2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY (EPA). **Graphity furnace atomica absorption spectrophotometry.** Method 7010. <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7010.pdf>. Acesso em 15/11/2012.

_____. **Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry.** <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6010c.pdf>. Acesso em 15/11/2012

_____. **Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices.** <http://www.epa.gov/wastes/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>. Acesso em 15/11/2012

VDI 3957/1. VDI/DIN Handbuch Reinhaltung der Luft, Vol. 1a, Beuth, Berlin. 1999

ZHENG, Y.; LYONS, T.; BARNES, J. **Effects of ozone on the production and utilization of assimilates in *Plantago major*.** Environ. Exp. Bot. 43, 171-180.2002.