

CONFERIDO

PROC. N.º 11.7006, 09

RUB 7200

PRPG 106101/12

ERRATA

Eu, Simoní Micheti Geraldo, ex-aluna do curso de Mestrado em Engenharia Civil, informo que deve-se considerar a seguinte errata nas páginas 0, 1, 2, 3, 9 e 11.

onde se lê: Simoni Micheti Geraldo

Leia-se: Simoní Micheti Geraldo

Sem mais.

Simoní Micheti Geraldo
Simoní Micheti Geraldo

Moreira
Prof.ª. Dr.ª. Silvana Moreira

Orientadora

De acordo
Maria C. A. T. da Silva
22/12/2011

MARIA CECILIA A. T. DA SILVA
COORDENADORA



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL,
ARQUITETURA E URBANISMO**

**ANÉIS DE CRESCIMENTO DE ÁRVORES *TIPUANA TIPU*
COMO BIOMONITORES DA POLUIÇÃO AMBIENTAL:
QUANTIFICAÇÃO PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA
DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL
COM RADIAÇÃO SÍNCROTRON**

Simoni Micheti Geraldo

Campinas

2011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E
URBANISMO

Simoni Micheti Geraldo

ANÉIS DE CRESCIMENTO DE ÁRVORES *TIPUANA TIPU* COMO
BIOMONITORES DA POLUIÇÃO AMBIENTAL: QUANTIFICAÇÃO
PELA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR
REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO SÍNCROTRON

Dissertação de Mestrado apresentada à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na Área de Concentração de Saneamento e Ambiente.

Orientadora: Dra Silvana Moreira

Campinas, 30 de agosto de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

G311a Geraldo, Simoni Micheti
 Anéis de crescimento de árvores Tipuana tipu como
 biomonitores da poluição ambiental: quantificação pela
 Técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com
 Radiação Síncrotron / Simoni Micheti Geraldo. --Campinas,
 SP: [s.n.], 2011.

 Orientador: Silvana Moreira.

 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
 Urbanismo.

 1. Ar - Poluição. 2. Fluorescência de Raios X. I. Moreira,
 Silvana. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade
 de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Título em Inglês: Growth rings of trees Tipuana Tipu as biomonitors of environmental
 pollution: the quantification technique for X-ray Fluorescence Total
 Reflection with Synchrotron Radiation

Palavras-chave em Inglês: Air pollution, X-ray Fluorescence

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Edson Aparecido Abdul Nour, Mario Tomazello Filho

Data da defesa: 30/08/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

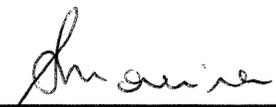
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO**

**ANÉIS DE CRESCIMENTO DE ÁRVORES *TIPUANA TIPU* COMO
BIOMONITORES DA POLUIÇÃO AMBIENTAL: QUANTIFICAÇÃO PELA
TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL
COM RADIAÇÃO SÍNCROTRON**

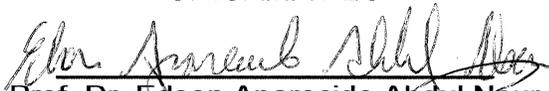
SIMONI MICHETI GERALDO

Dissertação apresentada à Comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

Comissão Examinadora



Prof.ª Dr.ª Silvana Moreira
UNICAMP/FEC



Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour
UNICAMP/FEC



Prof. Dr. Mario Tomazetto Filho
USP/ESALQ

Campinas, 30 de agosto 2011

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Marcel e Simone, que sempre lutaram e abdicaram de muitas coisas para me proporcionar um bom estudo, e que com muito carinho, amor, paciência e compreensão me ensinaram a ser a pessoa que sou hoje.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela vida e por mais uma etapa vencida.

Aos meus pais, Antônio Marcel Geraldo e Simone M. V. Micheti Geraldo, que sempre estiveram presentes em minha vida, me aconselhando a me esforçar em meus estudos, e sempre confiaram na minha capacidade e no meu potencial. Divido com vocês mais essa vitória.

Agradeço a minha orientadora Profa Dra Silvana Moreira, pela paciência, orientação e dedicação.

Ao professor Mário Tomazello Filho, da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ-USP) pelo auxílio durante todo o desenvolvimento do projeto.

Aos Técnicos do Laboratório de Saneamento da FEC-UNICAMP, pelo suporte com equipamentos para a realização dos ensaios laboratoriais e pela disposição em ajudar.

Aos colegas de laboratório Bruna Fernanda de Faria, Felipe Benavente Canteras, Luciana Carla Souza, Frederico Goulart Barbosa e Laíz Vieira Rodrigues, que sempre me auxiliaram, sejam nos procedimentos, nas medidas, com idéias, conselhos, desabafos, o meu sincero agradecimento.

Aos professores da FEC/UNICAMP pelo conhecimento adquirido nas suas disciplinas.

À secretaria de pós-graduação da FEC/UNICAMP pelo apoio prestado.

Agradecimento especial ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), pela oportunidade de desenvolver o projeto na linha de Fluorescência de Raios X (D09B-XRF).

E a todos que de alguma forma, direta ou indiretamente, me ajudaram, acreditaram em mim e contribuíram para a realização desde projeto.

RESUMO

GERALDO, Simoni Micheti. **Anéis de Crescimento de árvores de *Tipuana tipu* como biomonitores da Poluição Ambiental: quantificação pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron**. Campinas: Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – Universidade Estadual de Campinas, 2011, 204p. Dissertação (Mestrado).

Os metais podem ser introduzidos no ambiente naturalmente pelo intemperismo dos minerais e por fontes não naturais como fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, mineração, fundição, refinamento e incineração de resíduos urbanos e industriais. Atualmente muitos estudos utilizam os bioindicadores, plantas ou animais capazes de apresentar respostas qualitativas e/ou quantitativas, quando expostas a substâncias poluentes. As árvores registram e incorporam no seu lenho, desenvolvido ano após ano, as impressões do meio abiótico, tornando possível o estudo das diferentes alterações ambientais, entre elas a poluição, ocorridas ao longo da vida dessas árvores. A possibilidade de datação dos anéis de crescimento do lenho das árvores, aliada à aplicação das informações registradas em sua estrutura para estudos ambientais e históricos deu início à ciência chamada de dendrocronologia. A espécie selecionada para o estudo foi a *Tipuana tipu*. O presente trabalho teve como

objetivo principal a determinação do teor de metais tóxicos em amostras de anéis de crescimento de árvores da espécie *Tipuana tipu*, previamente datados, coletadas nas regiões da Lapa, Pompéia, Sumaré, Butantã na cidade de São Paulo, através da técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron. Foram realizadas coletas de anéis também no Campus da ESALQ/USP em Piracicaba (SP), local de pouco acesso e com baixo fluxo de veículos. Foram encontrados os seguintes elementos: K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba e Pb. Alguns elementos traços apresentaram concentrações acima das consideradas normais em determinados períodos. Na cidade de São Paulo, a amostra 2 do Campus do IPT no Butantã foi a que apresentou maior toxicidade, com concentrações acima do limite tolerável para os seguintes elementos: Ti, Cr, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr e Pb. Para as amostras coletadas no Campus da ESALQ em Piracicaba, a amostra 2 apresentou concentrações mais elevadas para a maioria dos elementos quando comparada as outras quatro amostras coletadas no mesmo local, ultrapassando os limites de toxicidade para: Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr e Pb. Pelos resultados obtidos podemos considerar que os anéis de árvore de crescimento da espécie *Tipuana tipu* podem ser utilizados como bioindicadores da contaminação ambiental.

Palavras chave: Ar – Poluição, Fluorescência de Raios X.

ABSTRACT

GERALDO, Simoni Micheti. **Growth tree rings of *Tipuana tipu* as biomonitoring of Environmental Pollution: quantification by Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence.** Campinas: College of Civil Engineering, Architecture and Urban Design – State University of Campinas, 2011, 204p. Thesis (Master's Degree).

Metals can be introduced in the environment naturally by the weathering of the minerals and by no natural sources as fertilizers, pesticides, oil and coal combustions, vehicular emissions, mining, foundry, refinement and incineration of urban and industrial wastes. Nowadays many studies use the bio-indicators, plants or animals capable to present qualitative and/or quantitative answers, when exposed to substances pollutant. Trees record and incorporate in their log, developed year after year, the impressions of the environment, becoming possible the study of the different environmental changes, including contamination, that have occurred over the life of these trees. The possibility to date the growth rings, combining with the information recorded in its structure to environmental and historical studies began to science called dendrochronology. The selected species, *Tipuana tipu*, of the *Leguminosae* family, is native of Argentina and Bolivia and was introduced in Brazil as ornamental. It is one of the most common trees in urban landscaping in Sao Paulo city. The present project has as main objective the

determination of the content of heavy metals in samples of growth tree rings of *Tipuana tipu*, previously dated, collected in strategically locations of São Paulo, using Total Reflection X-Ray Fluorescence with Synchrotron Radiation (SR-TXRF). Samples were collected also in the Campus of ESALQ/USP, in Piracicaba (SP), local of little access and small flow traffic. The following elements were determined: K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Ba, Pb. Some trace elements present concentrations higher than considered as normal in some periods. In São Paulo city, sample 2 collected in IPT Campus, Butantã, showed the highest toxicity, with concentration above the tolerable limit for the elements: Ti, Cr, Fe, Cu, Zn, Rb, Sr and Pb. For the samples collected in the ESALQ Campus, Piracicaba city, the sample 2 present highest concentrations for the majority of the elements when compared to the others four samples collected at the same place, exceeding the toxicity limits for: Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr and Pb. By the results obtained we can considerate that growth tree rings of *Tipuana tipu* specie can be used as bioindicators of environmental contamination.

Key Words: Air pollution, X-ray Fluorescence

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 – Representação esquemática dos fundamentos da fluorescência de raios X. Fonte: FAZZA (2007).....	35
Figura 3.2 - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência. Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).	39
Figura 3.3 - Geometria de excitação/detecção da TXRF, com as linhas pretas representando os raios X incidentes e espalhados, e as coloridas os característicos. Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).	40
Figura 4.1 - Corte transversal do tronco da espécie <i>Taxus baccata</i> mostrando os 27 anéis de crescimento e também a casca, alburno, cerne e medula.	69
Figura 4.2 - Caracterização das árvores de tipuana: (A) aspecto geral na cidade de São Paulo; (B) detalhe da casca; (C) folhas; (D) fruto e (E) inflorescência. Fonte: BRAZOLIN (2009).....	74
Figura 4.3 - Vista geral do anel de armazenamento do feixe de Luz Síncrotron.	79
Figura 4.4 - Linha de Fluorescência de Raios X (D09 – XRF).....	82
Figura 5.1 - Localização da árvore na Rua Pombal, nº 198 - Sumaré. Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.	85

Figura 5.2 - Localização da árvore na Rua Pombal, nº 97 - Lapa. Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.....	85
Figura 5.3 - Localização da árvore na Rua Valença, Bairro Sumaré. Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.	86
Figura 5.4 - Localização da árvore na Avenida Mercedes, Lapa. Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.....	87
Figura 5.5 - Localização da árvore na Avenida Pompéia, Bairro Pompéia. Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.	87
Figura 5.6 - Localização da árvore na Rua Traipu, Bairro Lapa. Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.....	88
Figura 5.7 - Localização da árvore na Rua Bartira, Vila Pompéia. Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.....	89
Figura 5.8 - Localização das árvores na Subprefeitura da Lapa, Bairro Lapa (espécies 1 e 2). Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.....	89
Figura 5.9 - Localização das árvores no <i>Campus</i> do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), Bairro Butantã (árvores X e Y). Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.....	90
Figura 5.10 - Localização das árvores no <i>Campus</i> da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), Piracicaba (amostras 1 a 5). Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.	91
Figura 5.11 - Remoção do anel de árvore pela sonda de Pressler. Fonte: FARIA (2007).....	92
Figura 5.12 - Tipuana situada na ESALQ.....	92
Figura 5.13 - Orifícios da remoção dos anéis de crescimento.....	93
Figura 5.14 – Torete dos anéis de árvores.....	94
Figura 5.15 – Coleta da amostra do torete.....	95
Figura 5.16 - Estação experimental D09B-XRF e equipamentos.....	96
Figura 5.17 - Visão geral da linha dos equipamentos da linha D09B-XRF.....	97
Figura 5.18 - Vista geral do sistema de SR-TXRF.	98
Figura 5.19 - Suporte e amostra colocada para análise por SR-TXRF.	98

Figura 6.1 - Curva de sensibilidade relativa da série K em função do número atômico.	101
Figura 6.2 - Curva de sensibilidade relativa da série L em função do número atômico.	102
Figura 6.3 - Limite mínimo de detecção em função do número atômico nas amostras de anéis de árvores para os elementos contidos na série K, determinado por SR-TXRF.	104
Figura 6.4 – Concentrações de Cr, Ni, Pb, Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 2 coletada no Campus do IPT (Butantã).	138
Figura 6.5 – Concentrações de Cr, Ni, Pb, Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra coletada na Rua Bartira, Vila Pompéia.	139
Figura 6. 6 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 1 do Campus da ESALQ.....	140
Figura 6.7 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 2 do Campus da ESALQ.....	141
Figura 6. 8 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 3 do Campus da ESALQ.....	142
Figura 6. 9 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 4 do Campus da ESALQ.....	143
Figura 6. 10 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 5 do Campus da ESALQ.....	144
Figura 6.11 - Concentrações médias de K e Ca para as cinco amostras coletadas no Campus da ESALQ.....	145
Figura 6.12 - Concentrações médias de Mn, Fe, Rb, Sr e Ba para as cinco amostras coletadas no Campus da ESALQ.....	146
Figura 6.13 - Concentrações médias de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn e Pb para as cinco amostras coletadas no Campus da ESALQ.	147
Figura 6. 14 – Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 1 do Campus do IPT - Butantã.....	148
Figura 6. 15 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 2 do Campus do IPT - Butantã.....	149

Figura 6.16 - Concentrações médias de K e Ca para as duas amostras coletadas no Campus do IPT- Butantã.....	150
Figura 6. 17 - Concentrações médias de Mn, Fe, Rb, Sr e Ba para as duas amostras coletadas no Campus do IPT- Butantã.....	151
Figura 6. 18 - Concentrações médias de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn e Pb para as duas amostras coletadas no Campus do IPT- Butantã.....	152
Figura 6. 19 – Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 1 da Subprefeitura da Lapa.....	153
Figura 6. 20 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 2 da Subprefeitura da Lapa.....	154
Figura 6. 21 - Concentrações médias de K e Ca para as duas amostras coletadas na Subprefeitura da LAPA.	155
Figura 6. 22 - Concentrações médias de Mn, Fe, Rb, Sr e Ba para as duas amostras coletadas na Subprefeitura da LAPA.	156
Figura 6.23 - Concentrações médias de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn e Pb para as duas amostras coletadas na Subprefeitura da LAPA.....	157
Figura 6. 24 – Concentrações do elemento Ti para as amostras coletadas na cidade de São Paulo.....	159
Figura 6. 25 - Concentrações do elemento Ti para as amostras coletadas na cidade de Piracicaba.....	160
Figura 6. 26 - Concentrações do elemento Cr para as amostras coletadas na cidade de São Paulo.....	161
Figura 6. 27 - Concentrações do elemento Cr para as amostras coletadas na cidade de Piracicaba.....	162
Figura 6. 28 - Concentrações do elemento Ni para as amostras coletadas na cidade de São Paulo.....	163
Figura 6. 29 - Concentrações do elemento Ni para as amostras coletadas na cidade de Piracicaba.....	164
Figura 6. 30 - Concentrações do elemento Cu para as amostras coletadas na cidade de São Paulo.....	165

Figura 6. 31 - Concentrações do elemento Cu para as amostras coletadas na cidade de Piracicaba.....	166
Figura 6. 32 - Concentrações do elemento Pb para as amostras coletadas na cidade de São Paulo.....	167
Figura 6. 33 - Concentrações do elemento Cu para as amostras coletadas na cidade de Piracicaba.....	168

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 4.1 - Classificação de alguns elementos de acordo com a toxicidade na fauna e flora.....	51
Tabela 4.2 - Características Gerais da linha de Fluorescência de Raios X (D09B) do LNLS.....	81
Tabela 5.1 - Árvores de Tipuana selecionadas na cidade de São Paulo e Piracicaba...	84
Tabela 6. 1 - Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos nas soluções padrão da série K para a determinação da sensibilidade relativa.....	100
Tabela 6. 2 - Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos nas soluções padrão da série L para a determinação da sensibilidade relativa.....	100
Tabela 6.3 - Limites mínimos de detecção ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para as amostras de anéis de crescimento, determinados por SR-TXRF.....	103
Tabela 6.4 - Comparação dos valores medidos e certificados com os respectivos intervalos de confiança da amostra <i>Drinking Water Pollutants</i>	105
Tabela 6.5 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Rua Pombal, nº198 – Sumaré.....	106

Tabela 6.6 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Rua Pombal, nº 198 – Sumaré.....	107
Tabela 6.7 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Rua Valença, nº 169 - Sumaré.....	108
Tabela 6.8 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Rua Valença, nº 169 - Sumaré.....	109
Tabela 6.9 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Rua Pombal, nº 97 – Lapa.	110
Tabela 6.10 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Rua Pombal, nº 97 – Lapa.	110
Tabela 6.11 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Av. Mercedes, nº 830 - Lapa.	111
Tabela 6.12 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Av. Mercedes, nº 830 - Lapa.....	112
Tabela 6.13 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Rua Traipu, s/n – Lapa.....	113
Tabela 6.14 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Rua Traipu, s/n – Lapa.....	114
Tabela 6.15 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na espécie 1 da Subprefeitura da Lapa, s/n.....	114
Tabela 6.16 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na espécie 1 da Subprefeitura da Lapa, s/n.....	115
Tabela 6.17 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na espécie 2 da Subprefeitura da Lapa, s/n.....	115
Tabela 6.18 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na espécie 2 da Subprefeitura da Lapa, s/n.....	116
Tabela 6.19 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na Amostra F da Av. Pompéia, s/n – Pompéia.....	116
Tabela 6.20 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Av. Pompéia, s/n – Pompéia.	117

Tabela 6.21 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Rua Bartira, nº 351 – Pompéia.....	118
Tabela 6.22 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Rua Bartira, nº 351 – Pompéia.....	118
Tabela 6.23 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 1 do Campus do IPT - Butantã.....	119
Tabela 6.24 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 1 do Campus do IPT - Butantã.....	120
Tabela 6.25 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 2 do Campus do IPT - Butantã.....	120
Tabela 6. 26 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 2 do Campus do IPT - Butantã.....	121
Tabela 6. 27 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 1 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.	121
Tabela 6. 28 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 1 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.....	122
Tabela 6.29 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 2 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.	122
Tabela 6.30 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 2 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.....	123
Tabela 6.31 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 3 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.	123
Tabela 6.32 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 3 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.....	124
Tabela 6.33 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 4 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.	124

Tabela 6.34 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 4 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.....	125
Tabela 6. 35 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 5 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.	126
Tabela 6. 36 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 5 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.....	127
Tabela 6. 37 – Sinopse dos resultados para os elementos considerados essenciais as plantas.	169
Tabela 6. 38 – Sinopse dos resultados para os elementos considerados tóxicos.....	170

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ED-RXF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>)
XRF	Fluorescência de Raios X (<i>X-Ray Fluorescence</i>)
WD-XRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão por Comprimento de Onda (<i>Wavelength X-Ray Fluorescence</i>)
TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (<i>Total Reflection X-Ray Fluorescence</i>)
SR-TXRF	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (<i>Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence</i>)
ESALQ	Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz
USP	Universidade Estadual de São Paulo
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
FEC	Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Nal(Tl)	Detector de Iodeto de Sódio ativado com Tório
Si(Li)	Detector de Silício dopado com Lítio
Ge(Li)	Detector de Germânio dopado com Lítio
LMD	Limite de Detecção
MP	Material Particulado

SO ₂	Dióxido de Enxofre
CO	Monóxido de Carbono
O ₃	Ozônio
HC	Hidrocarbonetos
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
SO _x	Óxidos de enxofre
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
NH ₃	Ácido Nítrico
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
MP ₁₀	Material Particulado Inalável
NMHC	Hidrocarbonetos não metálicos
VMP	Valor máximo permitido
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
VRQ	Valor de Referência de Qualidade
VP	Valor de Prevenção
VI	Valor de Intervenção
DAEE	Departamento de Águas e Energia Elétrica
Micro-PIXE	Espectrometria de Raios X induzida por Prótons
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
LPB	Laboratório de Preservação de Madeira e Biodeteriorização de madeira
HNO ₃	Ácido Nítrico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
WinQXAS	Software de Análise Quantitativa de Raios X para Windows (<i>Quantitative X-ray Analysis System for Windows</i>)
QXAS	Software de Análise Quantitativa de Raios X (<i>Quantitative X-ray Analysis System</i>)
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica (<i>International Atomic Energy Agency</i>)

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	9
ABSTRACT	11
LISTA DE FIGURAS.....	13
LISTA DE TABELAS	19
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	23
SUMÁRIO.....	25
1 INTRODUÇÃO	29
2 OBJETIVOS.....	31
2.1 Objetivo Geral.....	31
2.2 Objetivos Específicos.....	31
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	33
3.1 Introdução.....	33
3.2 Fluorescência de Raios X.....	34
3.2.1 Excitação dos elementos	36
3.2.2 Dispersão dos Raios X.....	36
3.2.3 Detecção e medida dos Raios X	37
3.3 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF).....	37

3.3.1	Análise Quantitativa por TXRF	41
3.3.2	Limite de Detecção.....	43
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	47
4.1	Poluição.....	47
4.2	Metais	50
4.3	Características dos principais metais.....	52
4.3.1	Zinco	52
4.3.2	Cobre	54
4.3.3	Níquel.....	55
4.3.4	Cromo	57
4.3.5	Cobalto.....	58
4.3.6	Chumbo.....	59
4.4	Bioindicadores e Biomonitores	62
4.5	Absorção dos Metais pelas Plantas.....	65
4.6	Anéis de Crescimento de Árvores aplicados no Monitoramento Ambiental.....	68
4.7	Caracterização da espécie <i>Tipuana tipu</i> (Benth.) O. Kuntze	71
4.7.1	Família <i>Fabaceae</i>	71
4.7.2	A árvore <i>Tipuana</i> e sua utilização na arborização urbana	72
4.8	Estudos realizados por Fluorescência de Raios X.....	75
4.9	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)	78
4.9.1	Luz Síncrotron.....	80
4.9.2	Principais características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.....	80
4.9.3	Linha D09B – XRF Fluorescência de Raios X.....	81
5	MATERIAL E MÉTODOS.....	83
5.1	Caracterização da área de amostragem.....	83
5.2	Método de Amostragem.....	91
5.3	Preparação das Amostras	94
5.4	Análise Quantitativa por SR-TXRF	96

5.4.1	Arranjo experimental da Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Excitação por Radiação Síncrotron (SR-TXRF)	97
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
6.1	Cálculo da Sensibilidade Relativa.....	99
6.2	Limites de Detecção para as Amostras de Anéis de Crescimento	102
6.3	Validação da Metodologia.....	104
6.4	Resultados por Ponto de Amostragem	105
6.5	Avaliação da concentração dos elementos essenciais as plantas.....	128
6.6	Avaliação das concentrações dos elementos traços de interesse toxicológico	132
6.6.1	Titânio	132
6.6.2	Vanádio	132
6.6.3	Cromo	133
6.6.4	Cobalto.....	133
6.6.5	Níquel.....	134
6.6.6	Cobre	134
6.6.7	Chumbo.....	135
6.7	Metais oriundos das Emissões Veiculares.....	136
6.8	Amostras coletadas no Campus da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ (Piracicaba/SP).....	139
6.9	Amostras coletadas no Campus do IPT, Bairro Butantã, São Paulo	148
6.10	Amostras coletadas na Subprefeitura da Lapa.	152
6.11	Comparativo entre as amostras de São Paulo e Piracicaba.....	158
7	CONCLUSÃO	171
8	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	173
9	REFERÊNCIAS.....	175
	ANEXOS	187

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e urbano tem originado freqüentemente um aumento crescente da emissão de poluentes. O acréscimo das concentrações dessas substâncias, a sua deposição no solo, nos vegetais e nos materiais são fatores responsáveis por danos à saúde humana, redução da produção agrícola, danos às florestas, degradação de construções e de obras de arte e, de forma geral, causam desequilíbrios nos ecossistemas.

Dentre esses poluentes prejudiciais encontram-se os metais pesados, que fazem parte da composição de pesticidas, emissões veiculares, processos industriais entre outros, e se acumulam progressivamente na cadeia trófica, podendo ficar armazenados em águas, solos, e inclusive seres vivos como peixes.

Ultimamente vários estudos têm utilizado a análise do teor de metais pesados em anéis de crescimento anuais das árvores de diversas espécies. As árvores registram e incorporam no seu lenho, desenvolvido ano após ano, as impressões do meio abiótico, tornando possível o estudo das diferentes alterações ambientais ocorridas ao longo da vida dessas árvores.

A dendrocronologia é um ramo da ciência que realiza a datação desses anéis de árvores, ou seja, determina a idade das plantas. Essa é uma ciência pluridisciplinar

que atingiu níveis de especialização, formando sub-ramos como a dentroecologia, que utiliza as informações contidas nos anéis de crescimento com a finalidade de analisar a ocorrência de fenômenos ecológicos e ambientais; e a dendroquímica, que avalia os elementos químicos retidos na madeira durante o crescimento da planta. Essa retenção pode ocorrer tanto por via metabólica, pelo sistema solo-água-raiz ou por interações atmosféricas externas, podendo ser utilizada para a comprovação da ocorrência de eventos ambientais.

A espécie selecionada, *Tipuana tipu*, da família Leguminosae, é nativa da Argentina e Bolívia e foi introduzida no Brasil como ornamental. As tipuanas são árvores caducifólias, de grande porte, alcançando até 15 m de altura e densa folhagem. É uma das árvores mais comuns na arborização urbana e enfeita o começo da primavera com suas pequenas flores amarelo-ouro no topo de seus galhos. É uma espécie de resistência. Mesmo tendo sido preteridas em nome da “modernização” e do “progresso” de São Paulo, as árvores lutam contra as duras condições de sobrevivência da metrópole: da poluição do ar e dos rios que cortam a cidade até a ocupação quase total do solo pelo concreto.

A técnica analítica utilizada para análise do teor de metais pesados no lenho das árvores é a fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), que apresenta algumas vantagens em relação a métodos convencionais, dentre as quais podemos destacar principalmente os limites de detecção, que se encontraram na faixa de algumas partes por bilhão, é uma técnica que necessita de pequenas massas para a análise como é o caso dos anéis de crescimento das árvores, e ainda possibilita detectar vários elementos em uma única medida.

O objetivo deste trabalho foi determinar o teor dos elementos de interesse toxicológico em amostras de anéis de crescimento de árvores da espécie *Tipuana tipu*, previamente datados, coletadas em pontos estratégicos de São Paulo, onde a poluição está presente ativamente, através da utilização da técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste estudo foi determinar o teor dos elementos de interesse toxicológico, principalmente metais como Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb em anéis de crescimento de espécies arbóreas, previamente datados usados como bioindicadores da poluição ambiental, empregando a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- Estabelecer um mapeamento cronológico da poluição.
- Aplicar a técnica de SR-TXRF na análise de poluentes em anéis de crescimento de espécies arbóreas.
- Verificar o potencial de aplicação dos anéis de crescimento de *Tipuana tipu* como indicadores e/ou biomonitores ambientais, para a avaliação da dinâmica da poluição ambiental e seu efeito no crescimento das árvores.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Introdução

No dia 8 de novembro de 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Roentgen percebeu em uma tela de platinocianeto de bário uma luminosidade causada por algum tipo de radiação de origem e características ainda não conhecidas e, por isso chamada de raios X. Muitas foram as aplicações em diversas áreas atribuídas aos raios X logo que descobertos. Uma delas é a análise multielementar por fluorescência de raios X (BELMONTE, 2005).

Em 1913, Moseley relacionou os comprimentos de onda dos raios X característicos com os números atômicos dos elementos. Já em meados de 1940, surgiu o primeiro espectrômetro de raios X; a partir de então, a fluorescência de raios X (XRF) se desenvolveu como um poderoso método analítico (KLOCKENKÄMPER, 1997). Nessa época os equipamentos utilizavam o método de Fluorescência de Raios X por dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF, *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*), que usava um cristal difrator para, através do comprimento de onda, caracterizar os Raios X de fluorescência, seguindo com seu uso até 1966 (BELMONTE, 2005).

O desenvolvimento de detectores semicondutores capazes de discriminar raios X de energias próximas levou o surgimento da Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF), mais prática e menos dispendiosa, permite a determinação da concentração de vários elementos de modo simultâneo, sem a necessidade da destruição da amostra. Esta técnica é utilizada principalmente para amostras sólidas de interesse agroindustrial e ambiental. (SIMABUCO, 1993; SIMABUCO e NASCIMENTO FILHO, 1994).

Em 1923, Compton descobriu o fenômeno da reflexão total para raios X, surgindo assim uma nova variante da Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF): a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF). Suas primeiras aplicações foram em análise de elementos ultratraços, como V, Mo, Ni, Pb, Br, em soluções aquosas. O método foi descrito primeiramente, por Yoneda e Horiuchi (1971), teve o seu desenvolvimento feito por Ainginger e Wobrauschek (1974). Knoth e Schwenke (1978) desenvolveram o primeiro instrumento compacto que foi utilizado a partir de 1981 para análises.

3.2 Fluorescência de Raios X

A Fluorescência de Raios X (XRF) é uma técnica quali-quantitativa baseada nas medidas das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra.

Quando a amostra é excitada, os elementos presentes tendem a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância, como ilustrado na figura 3.1. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X característico cujas intensidades estão relacionadas com a concentração dos elementos na amostra.

Desta maneira, a energia de radiação emitida pode ser diretamente empregada para a identificação do elemento em questão. Como a intensidade da radiação emitida é uma função da concentração do elemento, a técnica também fornece informações quantitativas. (SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002)

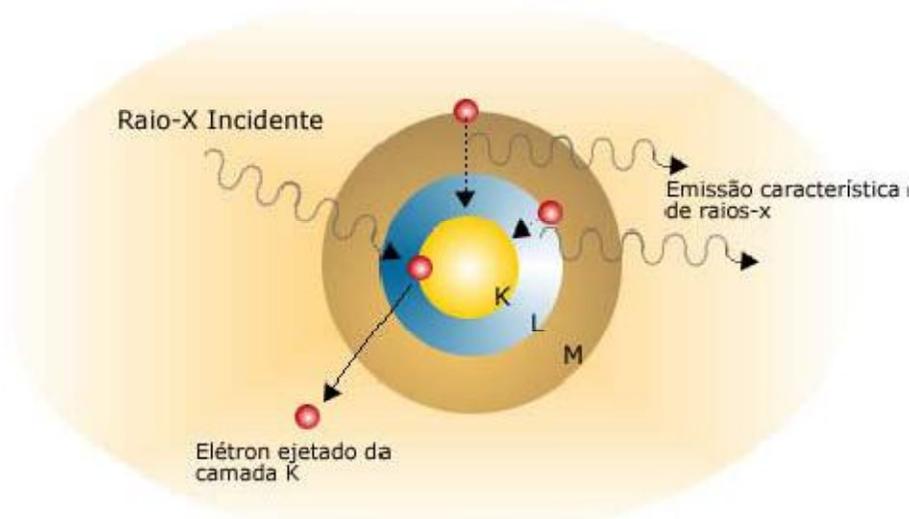


Figura 3.1 – Representação esquemática dos fundamentos da fluorescência de raios X.

Fonte: FAZZA (2007)

A fluorescência de raios X oferece um número expressivo de vantagens. Os espectros são relativamente simples, assim a interferência entre as linhas espectrais é bastante reduzida. O método de raios X é, geralmente, não destrutivo e podem ser usados na análise de obras raras, espécies arqueológicas, jóias, moedas e outros objetos de valor, sem, contudo danificar ou mesmo destruir a amostra. Além disso, podem ser realizadas análises em amostras que variam desde uma mancha pouco visível até um objeto volumoso. Finalmente, a precisão e a exatidão dos métodos de fluorescência de raios X freqüentemente se igualam ou são melhores que a de outros métodos (JENKINS *et al.*, 1995).

De modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra; dispersão dos raios X emitidos pela amostra e; detecção dos raios X emitidos.

3.2.1 Excitação dos elementos

Para provocar a emissão dos raios x característicos pelos elementos que constituem a amostra, a excitação pode ser feita de vários modos: (1) por partículas carregadas aceleradas, como elétrons, prótons ou íons; (2) por raios X e gama, partículas alfa e beta, emitidos por radionuclídeos; (3) por raios X gerados em tubos; e (4) por radiação eletromagnética de alta intensidade como a radiação síncrotron.

Dependendo da radiação X ou gama emitida pelo radionuclídeo utilizado, pode-se focar uma faixa ou outra de elementos de interesse (FARIA, 2007).

3.2.2 Dispersão dos Raios X

No método de dispersão por comprimento de onda, os raios X característicos são selecionados por um cristal difrator, de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo à lei de Bragg da difração.

Embora seja um método preciso, a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda tem como desvantagens o alto custo de aquisição do equipamento e o inconveniente movimento síncrono entre o cristal difrator e o detector (NETO, 2007).

3.2.3 Detecção e medida dos Raios X

Com relação à detecção dos raios X, ela pode ser feita de duas formas: por comprimento de onda (WD-XRF) ou por energia dispersiva (ED-XRF).

Por comprimento de onda, é necessário um cristal analisador que separa os diversos comprimentos de onda gerados. Normalmente são empregados os detectores proporcionais e o cristal cintilador sólido NaI (TI) na detecção dos raios X característicos, pois a separação ou seleção dos raios X é feita através do cristal de difração, não havendo necessidade de um detector que discrimine as energias ou os comprimentos de onda dos vários raios X emitidos pela amostra.

Na energia dispersiva os raios X característicos são detectados por um detector de alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X.

3.3 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)

A técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (*Total Reflection X-Ray Fluorescence* – TXRF) pode ser vista como um caso especial da Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF). Consiste, basicamente, na incidência da radiação a ângulos muito rasos sobre uma superfície refletora de forma a se obter a reflexão total dos raios X. No intuito de diminuir o espalhamento e a excitação dos elementos presentes no material refletor, a técnica de TXRF busca um ângulo de incidência em que todo feixe incidente seja refletido havendo, conseqüentemente, a mínima interação entre radiação incidente e o material refletor (BELMONTE, 2005).

Quando ocorre a passagem de um feixe de radiação monoenergético proveniente de um meio, ar ou vácuo, ao atingir uma superfície plana de um dado

material, pode ocorrer à refração, adentrando pelo material, ou a reflexão, sendo refletido pela sua superfície, em ângulo de emergência igual ao de incidência. A ocorrência de um ou outro processo dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação.

Para que a reflexão total ocorra, o ângulo de incidência deve ser menor que um determinado ângulo, denominado ângulo crítico. Se o ângulo de incidência for igual ao ângulo crítico, o feixe monocromático passará paralelo à superfície do meio (Figura 3.2).

Desse modo, há um ângulo crítico (ϕ_{crit}), definido pela Lei de Snell, dado pela equação 3.1, no qual a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano de interface.

$$\phi_{CRIT} = \frac{n_e}{E} \sqrt{\frac{e \cdot h}{2\pi \cdot m}} \quad (3.1)$$

Onde:

ϕ_{CRIT} = ângulo crítico, em radianos;
 e = carga elétrica do elétron = $4,8 \cdot 10^{-10}$ ues;
 h = constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-27}$ erg.s;
 E = energia da radiação (erg);
 n_e = densidade eletrônica do material (elétrons.cm⁻³), e
 m = massa do elétron = $9,11 \cdot 10^{-28}$ g.

A densidade eletrônica do material n_e é dada pela equação 3.2:

$$n_e = \frac{N_o \cdot \rho \cdot Z}{A} \quad (3.2)$$

Onde:

N_o = número de Avogrado = $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos.(átomos-g)⁻¹;
 ρ = densidade do material (g.cm⁻³);

Z = número de elétrons em um átomo ou molécula do material, e
 A = átomo-grama ou molécula-grama do material ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Substituindo-se os valores constantes, e utilizando-se a energia da radiação em unidades de keV ($1 \text{ keV} = 1,6\cdot 10^{-12} \text{ erg}$), pode-se calcular o ângulo crítico ϕ_{crit} em minutos, mostrado na equação 3.3:

$$\phi_{\text{CRIT}} = \frac{99,1}{E} \cdot \sqrt{\frac{\rho \cdot Z}{A}} \quad (3.3)$$

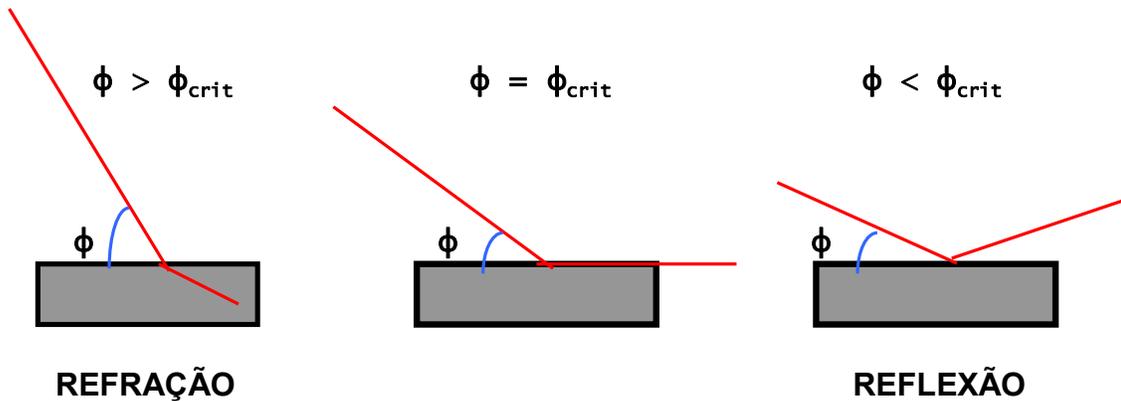


Figura 3.2 - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergética em função do ângulo crítico de incidência.
Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).

Na ausência de espalhamento pelo suporte, os picos de espalhamento incoerente e coerente serão bastante reduzidos no espectro de pulsos produzidos pelo detector, mesmo quando colocado o mais próximo possível da amostra (à distância entre o suporte e a janela de Berílio do detector é da ordem de 5 mm). Nestas condições geométricas de excitação/detecção tem-se então a denominada fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), conforme pode ser visualizado na figura 3.3.

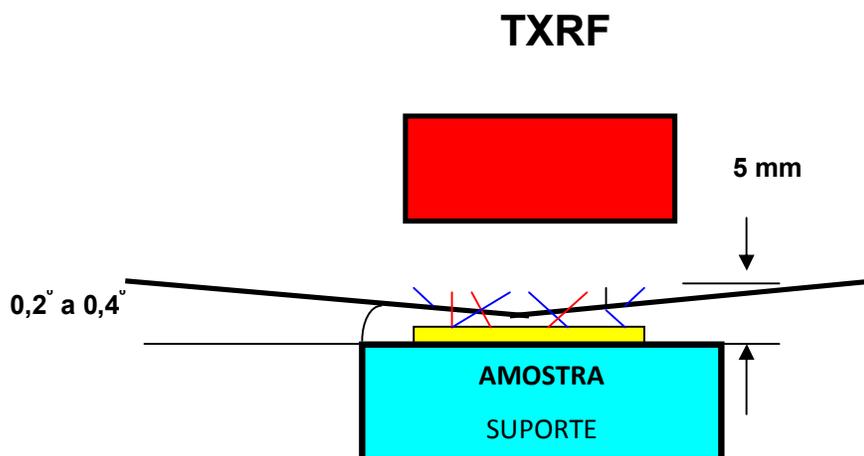


Figura 3.3 - Geometria de excitação/detecção da TXRF, com as linhas pretas representando os raios X incidentes e espalhados, e as coloridas os característicos. Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).

Em contraste com a XRF convencional, onde o ângulo da radiação incidente está em torno de 45° , o ângulo de incidência na TXRF é somente de poucos minutos, assim a radiação é totalmente refletida, neste caso não há interação com o suporte da amostra e ocorre redução dos picos de espalhamento com uma significativa redução da radiação de fundo (PRANGE, 1989).

Na Fluorescência de Raios X por Reflexão Total o feixe incidente não interage com o suporte, este atravessa somente a amostra, no sentido da incidência e emergência, tendo assim grande probabilidade de excitar os átomos ali presentes.

TÖLG e KLOCKENKÄMPER (1993) comparam a TXRF com outros métodos e colocam a mesma como um método universal e econômico para determinar, de modo simultâneo, elementos de número atômico maior que 11 e para níveis abaixo de ppb. Um método não destrutivo é especialmente indicado para camadas finas de poucos nanômetros; seu campo de aplicação é das análises traços de soluções e líquidos. O efeito matriz é ausente pelo uso de pequenas quantidades de amostra (da ordem de μL); de rápida operação, fácil calibração, necessita de um elemento padrão para ser

adicionado na amostra como padrão interno. A TXRF pode ser recomendada para um grande número de análises, porém existem limitações que devem ser consideradas para a escolha do método apropriado. Comparada a outros métodos de análise em determinadas aplicações, a TXRF pode não atingir bons limites de detecção, no entanto, outros métodos não conseguem competir com a TXRF no que se refere à rapidez de operação.

3.3.1 Análise Quantitativa por TXRF

Para se utilizar a técnica de TXRF uma alíquota de 1 a 100 µL da amostra líquida in natura ou digerida é colocada no centro de um suporte de acrílico, quartzo ou germânio e seca. O filme fino obtido, com massa entre 10 pg a 10 µg, cobrindo um círculo com aproximadamente 5 mm de diâmetro, está pronto para ser analisado por TXRF.

Devido à diminuta espessura da amostra e alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação, não há a ocorrência do efeito de absorção e reforço na TXRF, e conseqüentemente, a correção para o efeito matriz não é necessária (FARIA, 2007).

Desse modo, a análise quantitativa baseia-se na relação entre a intensidade fluorescente e a concentração de um elemento de interesse, como mostra a equação 3.4:

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (3.4)$$

Onde:

I_i = intensidade líquida dos raios X da linha característica K ou L do elemento i de interesse (cps.mL.µg⁻¹),

S_i = sensibilidade elementar do sistema para o elemento i (cps.mL.µg⁻¹),

C_i = concentração do elemento i na solução pipetada no suporte (µg.L⁻¹).

Na TXRF é necessário adicionar um padrão interno à amostra e neste caso tem-se a vantagem de corrigir as instabilidades do sistema, como flutuações no gerador de raios X, corrente (radiação síncrotron), emissão de raios X pelo ânodo, detecção dos raios X, e erros operacionais, como pipetagem, posicionamento das amostras, etc (MORAES, 2004).

Os elementos a serem utilizados como padrões internos não devem estar presentes nas amostras, ou estar presentes em baixas concentrações, e assim os elementos Ge e Ga têm sido os mais utilizados para amostras de águas, e o Co e Y para outros tipos de amostras.

Utilizando a equação 3.4 podemos fazer a razão entre a intensidade do elemento i e o padrão interno Y.

$$\frac{I_i}{I_y} = \frac{S_i \cdot C_i}{S_y \cdot C_y} \quad (3.5)$$

Da equação acima temos:

$$\frac{I_i}{I_y} \cdot C_y = \frac{S_i}{S_y} \cdot C_i \quad (3.6)$$

Fazendo:

$$R_i = \frac{I_i}{I_y} \cdot C_y \quad \text{e} \quad S_{Ri} = \frac{S_i}{S_y} \quad (3.7)$$

Temos:

$$R_i = S_{Ri} \cdot C_i \quad (3.8)$$

Onde:

R_i = contagem relativa;

I_i = intensidade do elemento i na amostra;

C_i = concentração do elemento i na amostra;

I_y = intensidade do padrão interno (Y) na amostra;

C_y = concentração do padrão interno (Y) na amostra;

S_i = sensibilidade do sistema para o elemento i ;

S_y = sensibilidade do sistema para o padrão interno Y, e

S_{Ri} = sensibilidade relativa para o elemento i .

Construindo-se um gráfico de R_i versus C_i , o coeficiente angular (S_{Ri}) da reta representará a sensibilidade relativa do elemento i .

Com isto, pode-se calcular a concentração do elemento de interesse, utilizando-se a equação 3.9:

$$C_i = \frac{I_i}{I_y} \cdot \frac{C_y}{S_{Ri}} \quad (3.9)$$

3.3.2 Limite de Detecção

Pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõe uma amostra em seu espectro de pulsos de raios X. A área que se encontra abaixo do pico no espectro de pulsos é devida à intensidade dos raios X característicos (intensidade líquida) de um elemento i e à radiação de fundo (*background*= BG) naquela região i (FICARIS, 2004).

Os limites de detecção para a técnica de TXRF são melhores que os da fluorescência convencional, devido, principalmente, a três fatores: baixa intensidade do background sob os picos característicos; fluxo da radiação primária disponível para a

excitação da amostra é mais efetivo, e; proximidade entre a amostra e o detector de raios X.

Os elementos de número atômico abaixo de 13 (Al) são afetados pelo baixo rendimento de fluorescência e outras limitações, como baixo valor para o efeito fotoelétrico, absorção dos raios X característicos pela janela de Berílio (Be) e pelo ar contido entre a amostra e o detector. Trabalhando sob vácuo e com detector sem janela de Be, alguns autores têm obtido limites de detecção de 10 ng (0,2 ppm) para oxigênio e 800 pg (16 ppb) para magnésio utilizando SR-TXRF (STRELI et al., 1992).

O limite mínimo de detecção (LMD) é a menor quantidade que pode ser discriminada estatisticamente em relação ao *background*, e dependem da razão sinal/ruído e, portanto, da estatística de contagem. Na XRF convencional, a intensidade do *background* (BG) limita os níveis inferiores de concentração que podem ser detectados. Estes podem ser melhorados (diminuídos) aumentando o tempo de contagem. Geralmente mantém-se um compromisso entre os propósitos da análise e o tempo de contagem (FAZZA, 2007).

Para cada elemento *i* o Limite Mínimo de Detecção está diretamente relacionado com a intensidade do BGi (cps) sob o pico desse elemento de acordo com a equação 3.10 (LADISICH *et al*, 1993 *apud* FARIA, 2007):

$$LMD_i(cps) = \frac{3}{S_i} \cdot \sqrt{\frac{I_i \cdot (BG)}{t}} \quad (3.10)$$

Considerando que:

$$\frac{1}{S_i} = \frac{C_i}{I_i} = \frac{C_y}{I_y \cdot S_{Ri}} \quad (3.11)$$

E substituindo na equação 3.10, temos:

$$LMD_i(mg.L^{-1}) = 3 \sqrt{\frac{I_i \cdot (BG)}{t}} \cdot \frac{C_y}{I_i \cdot S_{Ri}} \quad (3.12)$$

Onde:

t = tempo de contagem, em segundos

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Poluição

A partir do século passado tem-se assistido a intervenção constante do homem sobre o meio ambiente, com o surgimento de indústrias das mais diversas, uma infinidade de produtos químicos, motores a combustão com a queima de combustíveis fósseis. Toda essa intervenção sem nenhuma análise do impacto sobre o meio. Esse desenvolvimento científico, tecnológico e econômico somado ao aumento crescente da população mundial tem gerado efeitos positivos, como o progresso mundial, desenvolvimento de países e nações.

No entanto, nos dias atuais, temos nos deparado com resultados desastrosos dessas intervenções inseqüentes e desordenadas. Uma variedade de poluentes começou a ser lançados no ar, solo, e água, e os efeitos tóxicos desses começaram a ser revelados, através de doenças e até mesmo morte de espécies animais e vegetais.

Um dos elementos que mais tem sido agredido pelo homem é o ar, que por ser abundante, invisível e inodoro não recebeu muita atenção, até ao longo da história ir mudando suas características. A contaminação do ar se dá por uma variedade de

poluentes, originados de fontes estacionárias e móveis, principalmente a partir da queima de combustíveis fósseis.

Segundo a CETESB (2010) considera-se poluente “qualquer substância presente no ar, solo ou água e que, pela sua concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, causando inconveniente ao bem estar público, danos aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”. O nível de poluição atmosférica é medido pela quantidade de substâncias poluentes presentes no ar.

A variedade das substâncias que podem ser encontradas na atmosfera é muito grande, o que torna difícil a tarefa de estabelecer uma classificação. Para facilitar esta classificação a CETESB (2010) divide os poluentes em duas categorias:

- Poluentes primários: aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão.
- Poluentes secundários: aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera.

Em razão da frequência de ocorrência e de seus efeitos adversos o grupo de poluentes adotados como indicadores de qualidade do ar são: Material particulado (MP), dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de carbono (CO), oxidantes fotoquímico como o ozônio (O_3), hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NO_x).

A medição da poluição ambiental é uma das principais preocupações das autoridades nas grandes cidades onde a concentração de indústrias, tráfego intenso de veículos e má circulação de ar dão origem ao aumento da concentração de poluentes atmosféricos que podem se tornar um risco para a saúde da população (JESUS *et al.*, 2000).

Apesar das medidas de controle de emissões, o volume de tráfego continua aumentado, principalmente em grandes centros urbanos. Veículos automotores emitem uma mistura complexa de substâncias, entre os principais poluentes incluem-se: óxidos

de nitrogênio (NO_x) óxidos de enxofre (SO_x), compostos orgânicos voláteis (COV), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), metais e material particulado, amônia (NH_3) e ácido nitroso (MIGLIAVACCA, 2009).

Estas substâncias podem provocar mudanças químicas, fisiológicas, metabólicas e morfológicas nas plantas resultando alterações em seus padrões de crescimento e na dinâmica de populações e de comunidades expostas (MIGLIAVACCA, 2009).

A relação entre efeitos à saúde e poluição atmosférica foi estabelecida a partir de episódios agudos de contaminação do ar e estudos sobre a ocorrência do excesso de milhares de mortes registradas em Londres, em 1948 e 1952. No caso da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), o crescimento desordenado verificado na Capital e nos municípios vizinhos, especialmente da região do ABC, a partir da 2ª Guerra Mundial, levou à instalação de indústrias de grande porte, sem a preocupação com o controle das emissões de poluentes atmosféricos, sendo possível a visualização de chaminés emitindo enormes quantidades de fumaça. Há registros em jornais da década de 60 e especialmente de 70, de episódios agudos de poluição do ar que levaram a população ao pânico devido aos fortes odores, decorrentes do excesso de poluentes lançados pelas indústrias na atmosfera, causando mal-estar e lotando os serviços médicos de emergência.

O monitoramento da qualidade do ar, com a avaliação das concentrações de poluentes no Estado de São Paulo, foi iniciado na Região Metropolitana de São Paulo, em 1972, com a instalação de 14 estações para medição diária dos níveis de dióxido de enxofre (SO_2) e fumaça preta. Em 1981, foi dado um salto qualitativo, com o início do monitoramento automático e a instalação de novas estações, para a avaliação de SO_2 , material particulado inalável (MP_{10}), ozônio (O_3), óxidos de nitrogênio – (NO , NO_2 e NO_x), monóxido de carbono – (CO) e hidrocarbonetos não-metânicos – (NMHC) além dos parâmetros meteorológicos como direção e velocidade do vento, temperatura e

umidade relativa do ar. Em 2000, o monitoramento automático foi ampliado para algumas cidades do interior do Estado.

Dentre os contaminantes de grande destaque na atualidade, que aparecem como modificadores da qualidade do ar, água e solo, e também perigosos a saúde humana estão os metais pesados.

4.2 Metais

Os metais pesados são definidos como elementos com densidade relativa maior que 5 g.cm^{-3} , apresentam boa condução de eletricidade e cuja resistência elétrica é diretamente proporcional à temperatura absoluta (CARNEIRO *et al*, 2001 e FORSTNER; WITTMANN, 1983).

Ambientalmente, o metal pesado é uma substância não-biodegradável, com poder de acumulação no meio ambiente. As plantas podem acumular estes metais em todos os tecidos, podendo transferi-los para a cadeia alimentar, com potencial de causar efeitos nocivos na saúde, animal e humana (DAMASCENO, 1996 e SCHWANZ, 2008).

A principal fonte natural de metais é o intemperismo dos minerais. Estes podem também ser adicionados ao ambiente, através de fontes antropogênicas, como efluentes industriais e domésticos, escoamento de lixiviados do aterro, incineração de resíduos urbanos e industriais, emissões veiculares, uso inconseqüente de fertilizantes, pesticidas, combustão de carvão e óleo, mineração, fundição, refinamento, entre outros (PEREZ, 2007).

Em termos de poluição ambiental, estes metais podem ser classificados de acordo com três critérios: não-crítico; tóxico e muito tóxico (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Classificação de alguns elementos de acordo com a toxicidade na fauna e flora.

Toxicidade	Elementos
Não crítico	Na, K, Mg, Ca, H, O, N, C, P, Fe, S, Cl, Br, F, Li, Rb, Sr, Si
Tóxico	Ti, Hf, Zr, W, Nb, Ta, Re, Ga, La, Os, Rh, Ir, Ru, Ba, Al
Muito tóxico	Be, Co, Ni, Zn, Cu, Sn, As, Se, Te, Pd, Ag, Cd, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

Fonte: Forster e Wittmann (1983), McBride (1994) e Oliver (1997) *apud* CHAVES (2008).

Alguns metais, em doses muito pequenas, são considerados essenciais para a maioria dos organismos vivos, chamados de micronutrientes. O Fe, por exemplo, participa de uma série de processos metabólicos, o cobalto é necessário para a formação da vitamina B12, o Cr para o metabolismo do colesterol, gordura e glicose, o níquel participa da regulação de lipídeos e síntese de fosfolipídeos, e o Cu é um componente essencial de enzimas como a tirosinase, citocromo oxidase e superóxido dismutase (MIGLIAVACCA, 2009 e SCHWANZ, 2008).

Estes metais tornam-se tóxicos para a saúde humana quanto ultrapassam determinadas concentrações limites. Alguns metais são considerados metais tóxicos mesmo em pequenas quantidades, como Cd, Pb e Hg, pois estes não desempenham funções nutricionais e bioquímicas conhecidas em microrganismos, plantas ou animais. A manifestação dos efeitos tóxicos esta associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares. (CARNEIRO *et al*, 2001 e MIGLIAVACCA, 2009).

Um dos aspectos mais importantes que distingue metais pesados de outros poluentes tóxicos, além de sua não biodegradabilidade, é que sua toxicidade é grandemente controlada pelas suas propriedades físico-químicas. O estado de oxidação de alguns metais determina a sua mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade. (COSTA, 2005).

A determinação de metais no ambiente é de suma importância para avaliar o impacto que estes elementos traços causam a flora, fauna e seres humanos, além de auxiliar no desenvolvimento de técnicas de descontaminação do solo, água e ar.

4.3 Características dos principais metais

4.3.1 Zinco

Um metal branco-azulado brilhante, considerado o 25º elemento mais abundante na crosta terrestre, podendo ser encontrado no ar, água e solo, e naturalmente nos alimentos.

O zinco possui inúmeros usos, como na indústria de medicamentos para produção de preparações para tratamento de micoses, acne, xampus anticaspas, bloqueadores solares, complexos vitamínicos. Está presente também em alguns cosméticos como pó e bases faciais. Utilizado na indústria na produção de baterias, fertilizantes, aros e rodas de veículos, plásticos, tintas brancas, cerâmicas e de vários outros produtos.

O acetato, sulfato e cloreto de zinco são utilizados no tingimento de tecidos e na preservação da madeira e um de seus maiores usos é na galvanização de produtos de ferro (Fe), fornecendo uma cobertura resistente à corrosão (DUARTE e PASQUAL, 2000).

A maior parte do zinco que entra no organismo humano é absorvido dos alimentos, sendo essencial para o nosso organismo. Esse elemento de vital importância, com uma média diária de 10 a 200 mg para os seres humanos, pode levar a um quadro de intoxicação se absorvido em excesso, resultando em sintomas como cólicas, vômitos e diarreias. Os vapores de zinco produzidos nos processos de solda e

fabricação de ligas de Zn também causam efeitos negativos se inalados, como irritabilidade e lesões ao sistema respiratório (DUARTE e PASQUAL, 2000).

Nas espécies vegetais o zinco é um micronutriente essencial, como componente de uma variedade de enzimas, como desidrogenases, proteinases, peptidases. Também atua no metabolismo de carboidratos, proteínas, auxinas, RNA e ribossomos. Além de influenciar na permeabilidade das membranas, acredita-se que o zinco estimule a resistência das plantas ao clima seco e quente e também a doenças provocadas por fungos e bactérias (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Apesar de essencial a diversas funções na planta, o zinco pode afetar o crescimento e o metabolismo normal destas quando o ambiente apresenta níveis tóxicos ou insuficientes. Nos ecossistemas, onde o Zn é um poluente do ar, este tende a se concentrar no topo das plantas. Os sintomas de toxicidade em plantas são caracterizados por redução no crescimento e cloroses, principalmente em folhas novas. Nota-se também que ocorre deficiência induzida de ferro quando o zinco está em excesso, apontando a similaridade entre o raio iônico dos elementos como principal mecanismo desse fenômeno (SOARES et al, 2001 e KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001 e CUNHA, 2008).

As concentrações tóxicas de zinco variam em função da espécie, sendo a faixa de 100 a 500 mg.kg⁻¹ considerada tóxica para o crescimento da maioria das plantas. Nas partes aéreas das plantas estudadas comprovam que raramente encontra-se concentrações superiores a 20 mg.kg⁻¹ de Zn, portanto, muitas vezes este é considerado um valor limite (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Existe uma interação antagônica entre os elementos Zn-Cu e Zn-Fe que aparentemente são absorvidos pelo mesmo mecanismo, por isso um inibe a absorção do outro pela planta. Estudos já comprovam que o excesso de zinco leva a uma redução acentuada da concentração de Fe nas plantas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

4.3.2 Cobre

O Cobre é um metal marrom-avermelhado e nobre, como o ouro e a prata. Possui elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade, resistência à corrosão e capacidade de se amalgamar. É encontrado em vários sais minerais e compostos orgânicos. Na natureza pode ser encontrado na forma metálica ou elementar.

As principais fontes de emissão do Cu são pelas as atividades de mineração e fundição, pela queima de carvão como fonte de energia e pelos incineradores de resíduos municipais. Outras fontes, de menor relevância, é o seu uso como agente antiaderente em pintura e na agricultura presente nos fertilizantes.

Existem poucos casos reportados para efeitos agudos. O principal sintoma após a ingestão é a queimação epigástrica, náuseas, vômitos e diarreia. Podem ocorrer lesões no trato gastrointestinal e indução de anemia hemolítica. A inalação de cobre produz sintomas similares a silicose e dermatites de contato. Efeito crônico é raramente reportado, exceto para portadores do Mal de Wilson, doença congênita que provoca acúmulo de cobre no fígado, cérebro e rim resultando em anemia hemolítica, anormalidade neurológica e córnea opaca (FICARIS, 2004).

O cobre possui baixa mobilidade em relação a outros elementos essenciais às plantas, permanece quase imóvel nas raízes e folhas, e apenas pequenas quantidades podem se deslocar para os órgãos mais jovens. O Cu desempenha papel importante em vários processos fisiológicos, como na fotossíntese, respiração, distribuição e fixação de nitrogênio, no metabolismo de proteínas e carboidratos, tem influência na permeabilidade de água dos vasos do xilema, além de estar envolvido nos mecanismos de resistência a doenças provocadas por fungos. Também auxilia no controle e produção de DNA e RNA, e sua deficiência inibe grandemente a reprodução de plantas, devido à redução de grãos e esterilidade de pólen (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

O cobre também é um metal tóxico em concentrações elevadas nas plantas, causando restrição no crescimento ou produzindo múltiplas ramificações inchadas e alongamentos nas raízes. Também causa danos ao DNA, com conseqüente inibição de processos fotossintéticos (PAGANINI, 2004 e KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

O teor de cobre na planta é extremamente variado, alcançando altos níveis nas raízes e cascas. Na parte aérea geralmente não ultrapassa valores superiores a 20 mg.kg⁻¹(LEITE, 2003 e KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

4.3.3 Níquel

O níquel é um metal de coloração branco-prateada, condutor de eletricidade e calor e tem como fontes principais os minérios na forma de sulfeto de níquel. É utilizado como uma das camadas-base nas galvanoplastias do cromo, como catalisador em certas reações de hidrogenação, como na fabricação da margarina e manteiga a partir de gorduras líquidas. Os compostos inorgânicos apresentam outros usos, como produção de ligas de níquel, produção de níquel fundido com ferro, manufatura de baterias alcalinas, manufatura de moedas, próteses clínicas e dentárias (MUSHAK, 1980 e OLIVEIRA, 2003).

O níquel encontra-se entre os metais mais comuns no solo. De acordo com CARIDAD (2002), os teores totais desse elemento em amostras de solos não contaminadas do Estado de São Paulo variaram de 14,8 a 50,2 mg.kg⁻¹. Resultados semelhantes foram obtidos pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo em 2001, cuja faixa foi um pouco mais ampla, de 1,55 a 73,5 mg.kg⁻¹.

Segundo KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001) os solos de todo o mundo contêm Ni dentro de uma ampla gama de 0,2 a 450 mg.kg⁻¹, porém a média geral é calculado em 22 mg.kg⁻¹.

Anualmente são lançados aos solos cerca de 106 a 544 mil toneladas de Ni, em todo mundo, originados principalmente das atividades metalúrgicas, combustão de combustíveis fósseis, adição de compostos industriais e da adição do lodo de esgoto, o qual contribui com 5 a 22 mil toneladas de níquel.

Nos seres humanos, as exposições não ocupacionais ao Ni, especialmente pela via dérmica, podem promover uma dermatite. Os efeitos relacionados à exposição ocupacional ao Ni são: alergia, rinite e sinusite, câncer nas cavidades nasais, do pulmão e de outros órgãos. Investigações relatam que o elemento pode exercer ação no desenvolvimento do feto, através do desequilíbrio hormonal no organismo materno (SNOW; COSTA, 1992).

Não há nenhuma evidência de um papel essencial do níquel no metabolismo das plantas, embora alguns estudos apresentem efeitos benéficos do Ni no crescimento das plantas, além de afirmarem que o Ni é essencial para a enzima urease.

O níquel é facilmente absorvido pelas plantas, e muito móvel, se acumulando principalmente nas folhas e sementes. Sua absorção está diretamente ligada ao pH do solo e estudo em grãos de aveia comprovam que em pH de 4,5 a 6,5 ocorre uma diminuição no teor de Ni nos grãos (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Nas plantas, os sintomas de toxicidade do Ni não são bem definidos, porém o excesso desse metal provoca restrição do crescimento da planta e retardo do desenvolvimento radicular, em estágios moderados e agudos de toxidez podem apresentar listras longitudinais nas folhas, severas cloroses das áreas intervenais, além de inibir a fotossíntese e evapotranspiração. O excesso de Ni pode causar uma deficiência de ferro, pela inibição da translocação de Fe das raízes para o resto da planta (BERTON, 2006 e PAGANINI, 2004).

Geralmente, o intervalo de quantidade excessivas ou tóxicas do níquel na maioria das espécies de plantas varia de 10 a 100 mg.kg⁻¹. Porém espécies mais

sensíveis são afetadas por proporções muito menores, na faixa de 10 a 30 mg.kg⁻¹ de Ni (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

4.3.4 Cromo

O cromo é um elemento de considerável importância ambiental e geológica e, no ambiente, ocorre principalmente como Cr³⁺ ou como Cr⁶⁺. O teor médio de Cr nos solos de todo o mundo é calculado em 54 mg.kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001 e SUSSULINI; ARRUDA, 2006).

O cromo é largamente empregado nas indústrias, especialmente em galvanoplastia, onde a cromação é um dos revestimentos de peças mais comuns. Outros empregos do cromo são na fabricação de cimento, construção civil, soldagem de liga metálica, fundições, lâmpadas, minas, resíduos urbanos e industriais, incineração de lixo, curtumes, fertilizantes, preservativos de madeira (FARIA, 2007 e KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

A principal via de exposição da população em geral é a ingestão de alimentos e água, enquanto na exposição ocupacional é a inalação, também podendo ocorrer dermatites por contato dermal. Os compostos de Cr⁶⁺ são mais tóxicos aos humanos do que o Cr³⁺. A exposição aguda ao Cr⁶⁺ produz náuseas, diarreias, danos no fígado e rim, hemorragias internas, dermatites e problemas respiratórios, enquanto que a exposição aguda ao Cr³⁺ raramente reflete em efeitos tóxicos. Exposição crônica geralmente está associada com alergias. Envenenamento por ingestão de cromo pode provocar necrose no fígado e rim. No caso de inalação (exposição ocupacional) pode provocar irritações do trato respiratório, ulceração ou perfurações no septo nasal. Também tem sido reportado casos de bronquite, rinite e pneumonia (FICARIS, 2004).

A maioria dos solos contém quantidades significativas de cromo, porém sua disponibilidade para as plantas é muito limitada. Geralmente, o maior teor de Cr é

encontrado nas raízes, já que esse possui pouca mobilidade das raízes para as partes superiores da plantas. Uma importante descoberta foi a participação do Cr no metabolismo da glicose e colesterol, sendo essencial para o homem e os animais.

Geralmente, o Cr encontra-se em níveis considerados comuns nas plantas que variam de 0,02 a 0,2 mg.kg⁻¹, porém essas concentrações podem ser ainda maiores e apresentam diferenças de acordo com os tipos de tecidos e estágios de crescimento.

A toxicidade do Cr em plantas pode ser notada através de sintomas como lesão da raiz, clorose em folhas jovens, presente de folhas marrom-avermelhadas. O Cr⁶⁺ possui maior toxicidade devido a sua maior solubilidade, tem alto poder de oxidação, o que pode causar danos as membranas das células dos microrganismos e plantas. O cromo hexavalente em excesso pode provocar alterações nas taxas de fotossíntese, causando fechamento de estômatos, modificações dos cloroplastos e redução do espaço intercelular, além de alterar o conteúdo de nutrientes essenciais as plantas (CASTILHOS *et al*, 2001 e KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

4.3.5 Cobalto

O Cobalto é um metal branco-acinzentado com propriedades magnéticas semelhantes ao ferro e níquel e é encontrado na crosta terrestre na forma de minérios, tais como cobaltita, linneita, esmaltita e eritrita (ALVES; ROSA, 2003).

A principal utilização industrial do Co é na produção de ligas metálicas, sendo utilizado também na produção de outras formas químicas, como catalisadores e pigmentos. Vários sais de Co como, por exemplo, o acetato de cobalto II ou III, o naftenato e o octanato, são utilizados como pigmentos na indústria de vidro e de cerâmica e como agente secante de tintas e vernizes. Os óxidos de Co são utilizados como catalisadores nas indústrias químicas e de óleos. O Co pode ser utilizado também para substituir o rádio no tratamento de alguns tipos de câncer (ALVES; ROSA, 2003).

Nos seres humanos o Co é obtido pela dieta, e não existe recomendação diária do Co, exceto no que se refere a vitamina B12, a qual o Co está presente.

No solo, normalmente, o teor de Co varia de 0,1 a 70 mg.kg⁻¹. Nas plantas, o cobalto é facilmente incorporado pelas folhas através da cutícula, sendo essa propriedade utilizada em casos de deficiência de Co, onde são realizadas aplicações foliares de Co em solução para correção da deficiência. Há evidências de efeitos favoráveis do Co a plantas auxiliando no seu crescimento e é um reconhecido componente da vitamina B12. Em leguminosas a falta ou excesso de Co afeta a habilidade das plantas para fixar N₂ do ar (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Apesar do cobalto ser essencial em certas funções bacterianas, em excesso, ele pode inibir a absorção de Mg por alguns microrganismos, além de provocar sintomas nas plantas como pontas de folhas mortas, clorose em nervuras das folhas novas, provocar inibição de mitoses e danos aos cromossomos e retículo endoplasmático. Os níveis tóxicos de Co nas plantas encontram-se, em média, entre 30 e 40 mg.kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

O Co mantém relação antagônica com o Fe nas plantas, pois ambos metais tem afinidade para ocupar os mesmos sites em estruturas cristalinas e ocorre semelhança em seus compostos metalo-orgânicos.

4.3.6 Chumbo

O chumbo é um metal cinza-azulado, maleável e sensível ao ar, tendo como maiores fontes naturais o intemperismo geoquímico, as emissões vulcânicas e as névoas aquáticas. No solo a concentração média de chumbo varia 10 mg.kg⁻¹ a 67 mg.kg⁻¹ (WHO, 1995 e KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Em sua forma metálica é muito utilizado na fabricação de lâmina ou canos nas indústrias químicas e de construção, por apresentarem flexibilidade e resistência. É também usado como ingrediente de solda, protetor contra radiações ionizantes, metalizante para coberturas protetoras, na manufatura de baterias e está presente numa variedade de ligas. Os óxidos de chumbo são usados nas placas de baterias elétricas e acumuladores, na manufatura de borracha, nas tintas e como constituintes de vitrificação, esmaltes e vidros. O arsenito de chumbo pode ser usado como inseticida (TONANI, 2008).

Das fontes de poluição antrópicas a gasolina era vista como a maior vilã na contaminação atmosférica por chumbo, porém atualmente, com a redução ou eliminação o chumbo como aditivo na gasolina em muitos países, essa contribuição diminuiu significativamente (PAOLIELLO e CHASIN, 2001). Atualmente o álcool substitui a função do chumbo tetraetila, que era usado antigamente como antidetonante, com a função de retardar a queima do combustível durante a fase de compressão do motor, melhorando o comportamento dos motores, conferindo-lhes basicamente maior potencia e maior economia de combustível.

As partículas de chumbo, dependendo do seu tamanho, podem percorrer longas distâncias, tendo sido encontradas em pontos distantes das fontes de liberação. (FARIA, 2007).

No homem, o chumbo interfere em funções celulares, no sistema nervoso, na medula óssea e nos rins. Os efeitos da exposição ao chumbo produzem sintomas como perda de apetite, irritabilidade, constipação, anemia, cefaléia, fraqueza, cólicas e dores musculares e nas juntas, hipertensão, disfunção renal, altera os processos genéticos inibindo o reparo do DNA, com conseqüente más formações congênitas, diminuição da quantidade de espermatozoides, além de agir como iniciador e promotor na formação do câncer (FICARIS, 2004 e CASTILHOS et al, 2001).

Na tentativa de preservar a saúde da população, os órgãos de controle ambiental estipulam valores máximos permissíveis de chumbo no ambiente. Nos Estados Unidos, de acordo com os Padrões de Qualidade do Ar, o valor padrão para concentração de chumbo no ar é de $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, média trimestral (PAOLIELLO e CHASIN, 2001). Para a Europa este limite é de $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (LEROYER et al., 2000).

No Brasil, apesar de não contarmos com um programa oficial de prevenção da exposição ambiental ao chumbo, várias medidas já foram tomadas no sentido de proteger a população. Desde 1978 o chumbo não é mais utilizado como antidetonante da gasolina. Níveis aceitáveis de chumbo são regulamentados para água (Resolução CONAMA 357, 2005). Quanto às concentrações aceitáveis em humanos, só existe regulamentação para a exposição ocupacional.

Apesar de o chumbo ocorrer naturalmente em todas as plantas, ainda não se sabe o papel essencial no seu metabolismo, porém estudos comprovam que se realmente necessário o Pb ao desenvolvimento das plantas, a concentração de 2 a 6 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ é suficiente (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Embora o chumbo não seja prontamente solúvel no solo, é absorvido principalmente pelos cabelos da raiz das plantas e sua translocação para as partes aéreas é muito pobre, em média 3% do absorvido pelas raízes. Porém, o Pb é prontamente absorvido pelas folhagens das plantas, uma vez o chumbo depositado sobre as folhas, este é absorvido pelas células. Estudos comprovam que até 95% do teor de chumbo encontrado em plantas deve-se a deposição aérea em folhas (CASTILHO et al, 2001 e PAGANINI et al, 2004 e KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Vários são os efeitos tóxicos do Pb as plantas, afetando principalmente processos como a fotossíntese, mitose e absorção de água. O chumbo também possui influência sobre a elasticidade e plasticidade da parede celular, resultando em um aumento na rigidez da mesma (CASTILHO et al, 2001 e PAGANINI et al, 2004).

Ocorre um antagonismo entre o Zn e o Pb, um afeta negativamente a translocação do outro das raízes as partes aéreas das plantas. O chumbo também interfere nas funções do Ca essenciais a planta, pois pode imitar o comportamento fisiológico do mesmo e inibir algumas enzimas (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

4.4 Bioindicadores e Biomonitorios

O estudo da resposta de um organismo à poluição ambiental é denominado bioindicação. Este é o caso de algumas espécies de plantas que possuem a capacidade de absorver os poluentes da atmosfera em sua matriz, tornando-se um indicador da poluição local (JESUS *et al.*, 2000 e MAIOLI *et al.*, 2008).

A bioindicação, no sentido ecotoxicológico, portanto, pode ser definida como o uso de seres vivos para a verificação e avaliação dos efeitos da poluição ambiental, seja do ar, da água ou do solo. O efeito que um determinado poluente provoca encontra-se no final de uma cadeia de eventos que começa com a emissão do poluente pela fonte emissora, seguida por sua dispersão no meio ambiente provocada pela ação de fatores climáticos como o vento e a precipitação, que determinam as concentrações ambientais, e termina, finalmente, com os efeitos do poluente sobre os seres humanos, animais, plantas e materiais (KLUMPP, 2001).

Qualquer ser vivo pode ser utilizado como indicador. No entanto, espécies menos sensíveis respondem mais lentamente e com menor eficácia que espécies mais susceptíveis aos agentes impactantes (MOTA-FILHO *et al.*, 2007). De uma maneira geral, as plantas são mais sensíveis à poluição que os animais, incluindo o homem e, portanto, estudos sobre os efeitos dos poluentes na vegetação fornecem subsídios importantes para os programas de controle da poluição do ar (MOTA-FILHO *et al.*, 2007 e ALVES *et al.*, 2001).

Chamamos de bioindicadores ou “organismos-teste” as plantas ou animais que são caracterizados pelo alto grau de sensibilidade a certos poluentes. Em condições padronizadas e baseados em critérios fisiológicos e morfológicos, estes organismos podem indicar a presença de substâncias fitotóxicas, desenvolvendo a função de indicar a qualidade do ambiente em estudo (RAMOS, 2005).

Considerando o procedimento técnico e os objetivos dos estudos com bioindicadores, podem-se distinguir três grupos de organismos (KLUMPP, 2001):

- Organismos apontadores indicam o impacto da poluição através de mudanças no tamanho de sua população ou através de desaparecimento ou aparecimento sob certas condições ambientais.
- Organismos testes são empregados em metodologias de laboratório padronizadas, cujos resultados são altamente reprodutíveis, gerando subsídios importantes para uma melhor avaliação e caracterização dos efeitos agudos e crônicos em diversos agentes tóxicos.
- Organismos monitores (biomonitores) mostram, qualitativa e quantitativamente, o impacto da poluição ambiental sobre os organismos vivos.

Os organismos biomonitores são espécies empregadas para a detecção qualitativa e quantitativa da situação da contaminação ambiental por meio da observação e da análise da planta em seu próprio ambiente natural de forma contínua e padronizada. Constituem-se num meio de se poder quantificar a poluição de um determinado ambiente em função do tempo e da sua origem (RAMOS, 2005). São usados para o monitoramento da qualidade do ar, água ou solo, podendo ser empregados em programas de monitoramento passivo, em que as espécies biomonitoras já se encontram presentes no ecossistema estudado, ou de monitoramento ativo, em que os biomonitores vêm sendo introduzidos de forma padronizada.

A diferença entre bioindicadores e biomonitores se dá unicamente pelo tipo de respostas que eles podem fornecer. Enquanto os bioindicadores provêm informações sobre a qualidade do ambiente ou de suas modificações, as "respostas" dos biomonitores possibilitam quantificar tais modificações (MOTA-FILHO, 2005).

As respostas das espécies indicadoras podem ser traduzidas pela mensuração destes contaminantes, por mudanças observadas em nível macroscópico, como aparecimento de cloroses, necroses, queda de folhas ou diminuição no seu crescimento, ou ainda mudanças em nível genético, estrutural, fisiológico ou bioquímico. Portanto, não se consideram apenas dados quantificáveis quando se avalia o efeito dos contaminantes nos ensaios de biomonitoramento (MOTA-FILHO *et al.*, 2007 e ALVES *et al.*, 2001).

A estreita relação que existe entre o biomonitor e o ecossistema estudado pode provar o impacto da poluição sobre o ecossistema, demonstrar a distribuição espacial e temporal do impacto, fornecer informações sobre as causas de efeitos observados, e fornecer dados sobre um potencial risco para a flora, a fauna e a população humana local.

A vantagem do uso de bioindicadores ou biomonitores sobre os métodos convencionais de avaliação da qualidade ambiental está em seu baixo custo, pois não requerem instalações prévias, não usam energia elétrica e podem ser distribuídos em diversos pontos da área de estudo e, além disso, são utilizados para a avaliação cumulativa de eventos ocorridos num determinado período de tempo, resgatando um histórico ambiental não passível de detecção ou medição por outros métodos (CETESB, 2010 e MOTA-FILHO *et al.*, 2007).

4.5 Absorção dos Metais pelas Plantas

Distúrbios metabólicos das plantas são afetados não só pela deficiência de micronutrientes, mas também por seus excessos. Em geral, as plantas são muito mais resistentes a uma concentração maior do que a um conteúdo insuficiente de um determinado elemento.

A cobertura vegetal é mais sensível a poluição atmosférica do que os animais. Com o passar do tempo, nas comunidades vegetais, os efeitos dos poluentes e suas interações podem resultar em eliminação de espécies sensíveis, redução na diversidade, remoção seletiva das espécies dominantes, diminuição no crescimento e na biomassa e aumento da suscetibilidade ao ataque de pragas e doenças. As alterações causadas pelos poluentes nas plantas são diversas, porém as mais citadas na literatura são alterações na produção de algumas enzimas, alterações genéticas, aumento na concentração de certos hormônios em vegetais com estresse, alterações quantitativas e qualitativas em metabólitos, diminuição na respiração e na fotossíntese, alterações na abertura e fechamento dos estômatos, tendo como principais sintomas clorose e necrose em tecidos e órgãos, levando até mesmo à morte.

Os efeitos podem ser agudos, danos causados pela ação de uma grande concentração de poluente em curto espaço de tempo, ou crônicos, quando a planta tem contato com uma pequena quantidade do elemento em um longo período. A sensibilidade da vegetação tem sido um meio de monitoramento e controle das emissões (CETESB, 2010).

Ainda existem muitas incertezas sobre a especificidade dos mecanismos de absorção dos metais pesados, sobretudo daqueles não essenciais, porém sabe-se que o teor e o acúmulo do elemento nos tecidos são em funções de sua disponibilidade na solução do solo, quanto maior sua concentração neste ocorre também o aumento dos teores nas raízes e parte aérea (SOARES, 2001).

A habilidade da planta em absorver elementos traços depende de alguns fatores como: espécie vegetal, condições do solo, pH, regime de águas, teor de argila, quantidade de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, equilíbrio dos nutrientes, concentração de outros elementos. Além disso, condições climáticas podem influenciar na taxa de captação de metais. Há também uma grande variedade na absorção dentro de uma mesma espécie, isso pode resultar das diferenças na capacidade de retenção do elemento absorvido nas raízes, ou variação na carga no xilema. Outros fatores, tais como estágio de desenvolvimento da planta, tempo de exposição ao metal e as diferentes espécies químicas dos elementos, podem também interferir nesses aspectos, refletindo nos teores dos metais nas diferentes partes da planta (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001 e SOARES, 2001).

A principal via de absorção de elementos e nutrientes pelas plantas é a raiz, porém outros tecidos vegetais, como cascas e folhas também possuem a capacidade de absorver determinados elementos traços. Como a raiz é o principal órgão envolvido na absorção de metais, quase sempre, as maiores concentrações deste são encontradas nesta parte da planta (MEDEIROS, 2005 e KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Os metais absorvidos sofrem um transporte radial na raiz, fundamentalmente apoplástico (processo de ocupação de massa, sem desprendimento de energia – por difusão simples), encontrando um primeiro filtro de difusão e de regulação na endoderme. Depois, os metais seguem essencialmente via xilema e, em concentrações menores, alcançam as folhas (SOARES, 2001).

A biodisponibilidade de elementos traços a partir de fontes aéreas através da absorção foliar tem um significativo impacto sobre a contaminação da planta, além da importância prática em aplicações foliares de fertilizantes, especialmente elemento como Fe, Mn, Zn e Cu. A absorção pelas folhas consiste em duas fases metabólicas, a primeira é a penetração cuticular, que é a principal via de entrada, que é a acumulação

do elemento contra um gradiente de concentração. O segundo é o processo responsável pelo transporte de íons através da membrana plasmática.

A absorção de elementos traço diretamente da deposição pela parte aérea de plantas tem sido relatada com frequência em estudos recentes. A morfologia da superfície das plantas é um fator importante que rege a absorção foliar de metais. Algumas plantas, como musgos, cogumelos e líquens, são especialmente suscetíveis a absorver elementos e alguns compostos a partir de fontes aéreas.

A taxa de mobilidade de elementos traço entre os tecidos varia grandemente para cada elemento, tipo de planta e estágio de crescimento, porém o transporte de longa distância em plantas superiores depende dos tecidos vasculares, que são o xilema e floema e está relacionada parcialmente a intensidade da transpiração (FARIA, 2007 e KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001). Como já citado um fenômeno relativamente comum é a acumulação e imobilização de metais em raízes, especialmente quando seu suprimento de metal é suficiente.

A mobilidade dos elementos no interior do lenho varia em função da solubilidade e da razão carga iônica/raio iônico (muitas vezes estes elementos podem ser deslocados e ultrapassam os limites do anel de crescimento), dividindo-se em altamente móveis (As, K, Na, Mg, N, S, Cl, B), moderadamente móveis (Ca, Sr, Mn, Zn, Rb, Cu, Mo) e de baixa mobilidade (Fe, Mo, Ni, Sn, Ba, Al, Pb, Cd) (MEDEIROS, 2005).

Em geral, os elementos considerados facilmente transportados das raízes para partes superiores da plantas são Ag, B, Li, Mo, e Se, moderadamente móveis entre os tecidos vegetais estão Mn, Ni, Cd, Zn, e fortemente ligados nas células das raízes são Co, Cu, Cr, Pb, Hg, Fe (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001).

Os níveis tóxicos dos metais pesados para as plantas são ainda pouco conhecidos. Concentrações de alguns metais pesados consideradas tóxicas no tecido vegetal têm sido sugeridas, porém esses valores são muito amplos, variáveis e totalmente desconhecidos para plantas não-cultivadas, como as arbóreas tropicais.

Essas, pela capacidade de imobilizar maior quantidade de metais nos tecidos em relação às herbáceas, apresentam grande potencial para programas de revegetação de áreas contaminadas com metais pesados (MARQUES, 2000).

4.6 Anéis de Crescimento de Árvores aplicados no Monitoramento Ambiental

O crescimento das árvores ocorre em dois sentidos: altura e diâmetro. Na ponta dos ramos e também na ponta das raízes existe um tecido vivo denominado meristema (um tipo especial de células que se multiplicam, estimuladas por hormônios vegetais). Os hormônios são transportados para os meristemas e estes se dividem originando novas folhas e galhos na parte superior da planta, e sob a terra, expandem as raízes. É através deste processo que a árvore e qualquer outra planta crescem em altura. O crescimento em altura é denominado crescimento primário ou crescimento apical. Para crescer em diâmetro é necessário outro sistema. Ao redor do tronco das árvores há uma fina camada de células, na parte interna da casca, entre o floema e o xilema conhecida por câmbio. Este também é um tecido meristemático, que sob ação de hormônios é estimulado a dividir-se em camadas tanto em direção à casca como em direção ao centro do tronco. As células que são formadas em direção a casca irão compor o floema e as que são formadas em direção ao interior do caule irão compor o xilema. Isto faz com que, em geral, a cada ano uma nova camada de células seja depositada ao redor do tronco, aumentando seu diâmetro. A árvore cresce “de fora para dentro”, este é o crescimento secundário (OLIVEIRA et al, 1997). A Figura 4.1 apresenta um corte de tronco, mostrando a casca, parte exterior, responsável pela proteção do tronco; o cerne, a parte mais escura do tronco, que lhe confere resistência; o alburno (parte mais clara), onde ocorre o transporte da seiva bruta das raízes para as folhas; e a medula, corresponde ao tecido mole e esponjoso no interior do tronco.

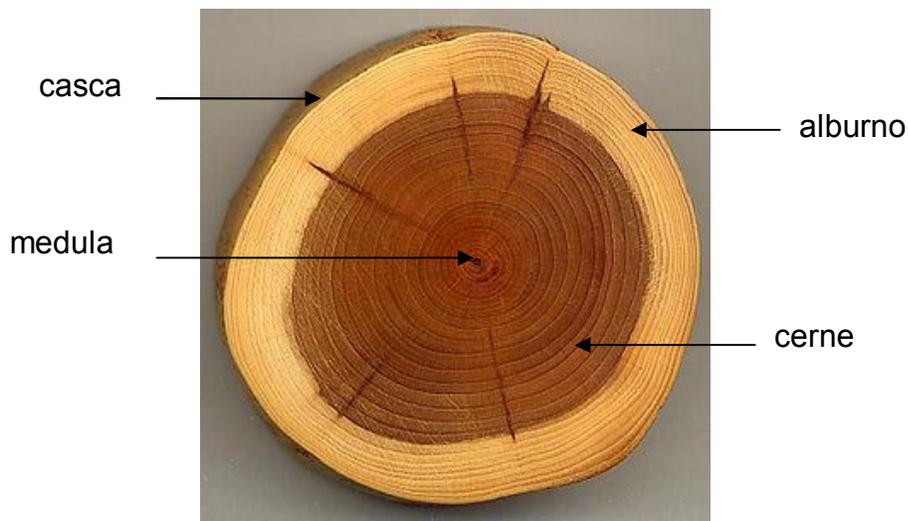


Figura 4.1 - Corte transversal do tronco da espécie *Taxus baccata* mostrando os 27 anéis de crescimento e também a casca, albarno, cerne e medula.

Os vegetais, como qualquer ser vivo, estão sujeitos às pressões do meio ambiente, quer sejam, nutricionais, climáticas, atmosféricas ou de natureza desconhecida, que afetam os mecanismos de produção de biomassa. Da descoberta dessa propriedade das árvores de reagirem a essas mudanças surgiu uma ciência que possibilita a datação dos anéis de crescimento do lenho das árvores, incluindo a aplicação das informações registradas em sua estrutura para estudos ambientais e históricos, chamada dendrocronologia. A existência de anéis de crescimento tem sido verificada há muito tempo, desde as primeiras observações, feita na Grécia antiga. Leonardo da Vinci, no século XVI, reconheceu em árvores de Pinus, na Toscana, Itália, a relação entre os anéis de crescimento e o clima, relatando que “os anéis de crescimento mostram o número de anos das árvores e, de acordo com a sua espessura, os anos mais ou menos secos” (TOMAZELLO FILHO *et. al.*, 2001 e PALERMO *et al.*, 2002).

Segundo a etimologia da palavra, do grego temos ologia que significa “estudo de”, crono que significa “tempo” e dendro, “usando árvores”. Esses estudos podem ser realizados com o uso de árvores mortas, que caíram naturalmente ou que foram

cortadas, ou com árvores vivas, usando uma ferramenta especial que retira pequenos pedaços do interior do tronco (COL e BUENO, 2009).

As árvores têm mostrado uma reação às variáveis ambientais, como flutuações climáticas (mudanças na temperatura, precipitação) que afetam seus inúmeros processos fisiológicos (respiração, fluxo de seiva, transpiração, etc.) refletindo na sua atividade cambial e na formação de anéis de crescimento. Estudos comparando as variações de densidade da madeira, ou largura dos anéis com registros pluviométricos concluíram uma forte correlação entre eles. Importantes impactos de origem sazonal, como baixas temperaturas, seca e inundações conduzem a inatividade fisiológica atribuída à dormência cambial, tendo como consequência a formação de zonas de crescimento morfológica e quimicamente diferenciadas. Portanto, as variáveis ambientais que afetam as árvores são registradas nos seus anéis de crescimento, que expressam os eventos ocorridos no passado e no ano corrente (TOMAZELLO FILHO et. al., 2001, e PALERMO, 2002).

Assim, as árvores podem armazenar importantes registros de variações climáticas remotas ou de catástrofes ecológicas, que incluem emissões vulcânicas e terremotos. Com o crescimento, as árvores se tornam mais altas e maiores e, anualmente, formam novas células. Em geral, cada anel corresponde à quantidade de madeira produzida em um ano. A quantidade anual de madeira produzida é proporcional às variações de temperatura, das chuvas, de exposição ao sol, entre outros parâmetros. Em um determinado ano, a insuficiência de chuvas e a presença de plantas competitivas ao lado de uma árvore fazem com que ela apresente um crescimento lento, com a preponderância de anéis mais estreitos. Entretanto, a presença de chuvas abundantes e o fato da árvore estar isolada aceleram o processo, produzindo anéis de crescimento mais largos (COL e BUENO, 2009 e SANTAROSA, et al, 2007).

A especialização e o aprofundamento das pesquisas tornaram a dendrocronologia uma ciência pluridisciplinar surgindo, gradativamente, novas áreas como a dendroclimatologia, dendroecologia e dendroquímica.

A dendroclimatologia visa a reconstrução do clima em determinada região através da cronologia da largura dos anéis de crescimento. A dendroecologia tem como objetivo determinar a relação que ocorre, ano após ano, entre o clima, as condições do sítio e o crescimento das árvores para avaliar os fatores exógenos e endógenos que influenciam o desenvolvimento da comunidade vegetal. E a dendroquímica é definida por LEWIS (1995) e MEDEIROS (2005) como a mensuração quanti e qualitativa dos níveis de micro e macro nutrientes e de elementos traço nos anéis de crescimento das árvores, indicando mudanças retrospectivas na sua absorção e translocação. Para a sua aplicação é fundamental que a concentração dos elementos químicos nos anéis de crescimento do lenho das árvores indique a sua presença e disponibilidade no ambiente.

A aplicação dos anéis de crescimento de árvores de espécies florestais como biomonitores da qualidade ambiental em áreas urbanas e em florestas, constitui importante ferramenta para inserir técnicas especializadas e modernas de detecção de emissão de metais na atmosfera, resultando em melhores condições para o estudo de alterações ambientais a longo prazo.

4.7 Caracterização da espécie *Tipuana tipu* (Benth.) O. Kuntze

4.7.1 Família *Fabaceae*

A família *Fabaceae* (Leguminosae) é tradicionalmente dividida em três subfamílias: *Caesalpinioideae*, *Faboideae* e *Mimosoideae*, compreendendo cerca de

650 gêneros e 18000 espécies. É a maior família de Angiospermas depois de *Asteraceae* e *Orchidaceae*. (OLIVEIRA, 1999 e PEREIRA, 2003).

Ecologicamente, as espécies da família ocorrem desde regiões desérticas até florestas úmidas, de habitats alpinos até o nível do mar, havendo também espécies aquáticas. O hábito é variável, desde árvores gigantes, arbustos muito variáveis em altura, lianas robustas e volúveis a trepadeiras herbáceas e ervas anuais diminutas (CAMARGO, 2005).

A *Faboideae* constituem a maior subfamília (estima-se 483 gêneros e 12.000 espécies), distinguindo-se das outras vegetativamente e através de caracteres florais e do fruto, sendo considerada monofilética. Esta subfamília atualmente esta representada por 28 tribos (CAMARGO, 2005). Nas regiões tropicais encontra-se parte significativa das tribos Aeschynomeneae e Dalbergieae, esta última representada por 17 gêneros neotropicais. Uma das espécies dessa tribo é a *Tipuana tipu*.

4.7.2 A árvore Tipuana e sua utilização na arborização urbana

A tipuana é nativa da Argentina e da Bolívia e foi introduzida em vários outros países, onde é cultivada como ornamental e é mais comum no Sul do Brasil. Esta espécie se tornou tão freqüente que é encontrada em formações secundárias, como componente de matas mesófilas semidecíduas no Brasil (MARTINS et al, 2001). Seu nome vem do rio boliviano Tipuani, onde vivem no seu vale, uma zona montanhosa e de atividade mineira.

Tem florescimento na primavera, com cachos de flores amarelo-ouro, simetria zigomorfa e aroma agradável. Seus frutos são indeiscentes, tipo sâmara, com pericarpo seco e alado, monospermicos e mais freqüentes no outono; o tronco é rústico, de casca escura e superfície enrugada. As folhas são compostas pinadas, de folíolos ovais que caem no inverno e com pulvinos e estípulas. São árvores de grande porte,

atingindo 40 m de altura e 1,6 m de diâmetro de tronco (PEREIRA *et al*, 2003; SILVA, 2008 e BRAZOLIN, 2009).

As árvores tipuanas foram largamente utilizadas na arborização de áreas urbanas até anos atrás. Na arborização da cidade de Piracicaba-SP as árvores da espécie *Tipuana* estavam entre as 10 mais comuns. O mesmo acontecia em conjunto habitacional na cidade de Santa Maria –RS e em Belo Horizonte – MG também foi observado grande quantidade de *Tipuanas* na arborização urbana. Na cidade de Maringá-PR foi feito um levantamento das árvores e constatou-se que, de 28.153 árvores, 3.775 eram de *tipuana*, sendo a segunda mais freqüente (13,4%), com distribuição considerada adequada na composição florística da cidade (LIMA, 1993; TEIXEIRA, 1999 e SAMPAIO, 2006).

Nas décadas de 50 e 60, as *tipuanas* foram muito comuns na arborização de bairros antigos da cidade de São Paulo, como Pacaembu, Sumaré, Paraíso, Alto da Lapa, Alto de Pinheiros e Cerqueira César. Atualmente as *Tipuanas* de São Paulo estão em sua maioria no final da vida. (CARDIM, 2009 e BRAZOLIN *et al*, 2010).

A Figura 4.2 ilustra a *Tipuana* na cidade de São Paulo, bem como detalhes de seu tronco, folhas, fruto e inflorescência.



Figura 4.2 - Caracterização das árvores de tipuana: (A) aspecto geral na cidade de São Paulo; (B) detalhe da casca; (C) folhas; (D) fruto e (E) inflorescência. Fonte: BRAZOLIN (2009).

A vegetação arbórea é extremamente importante, pois atenua os problemas do intenso processo de urbanização pela regulação do clima, manutenção da biodiversidade e controle da erosão, das inundações e da poluição atmosférica e sonora, também refletindo na qualidade de vida da população (IPT, 2004).

Por outro lado, as árvores são diretamente afetadas nas intervenções urbanas, como no alargamento das vias, reparo das tubulações, manutenção da fiação aérea, construção ou reforma das casas, etc. O desenvolvimento e a sobrevivência das árvores nas cidades são ainda afetados por outros fatores como a compactação do solo, a falta ou excesso de água, poluição e estresse climático, além da incidência de

pragas e de patógenos; como conseqüência, as árvores podem ter sua taxa de crescimento reduzida em comparação com as da mesma espécie no meio rural (QUIGLEY, 2004).

Um dos motivos da escolha da espécie para o estudo é devido a Tipuana ser uma espécie de resistência, pois mesmo em meio a uma grande metrópole, com a poluição do ar, dos rios que cortam a cidade até a ocupação quase total do solo pelo concreto, conseguiram sobreviver por cerca de 50 anos ou mais.

A espécie pode ser considerada um biomonitor nesse estudo, pois mesmo a maioria das amostras terem sido removidas, devido a risco de queda, pode-se fazer um histórico da poluição por metais pesados nos anos em que as Tipuanas se encontravam nos locais de origem.

Atualmente, o plantio da Tipuana não é recomendado para arborização, pois devido ao seu grande porte pode causar interferência na rede elétrica, além de sua madeira ser susceptível à cupins.

4.8 Estudos realizados por Fluorescência de Raios X

Na área de meio ambiente, FICARIS (2004) estudou a poluição das águas subterrâneas por metais pesados empregando a tecnologia de fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF). Foram realizadas análises em amostras de água de poços de monitoramento de aterros como o Aterro Pirelli em Campinas e o Aterro Sanitário Bandeirantes em São Paulo; e em alguns poços de abastecimento cadastrados pelo Departamento de Águas e Energia Elétrica (DAEE) na região metropolitana de Campinas, que são, em sua maioria, poços de abastecimento industrial. Os elementos determinados neste trabalho foram: alumínio, ferro, manganês, cobre, cromo, níquel, zinco, bário e chumbo.

Estudos na área de poluição atmosférica foram realizados por NETO (2007) que avaliou a presença de metais pesados em emissões atmosféricas de indústria automotivas. As coletas foram feitas em Engenheiro Coelho em uma indústria automotiva e as amostras foram analisadas pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF). Os resultados obtidos apresentaram concentrações na faixa de 30 mg/Nm³ para Zinco, Ferro, Bário, Cálcio e Potássio, enquanto que os outros elementos apresentaram concentrações próximas a 1 mg/Nm³. A técnica analítica apresentou limites de detecção bem inferiores (cerca de 1000 vezes) aos valores estabelecidos nas Resoluções CONAMA 264/1999 e SEMA 041/2002, que estabelecem valores máximos permitidos para emissões atmosféricas.

CANTERAS (2010) estudou a poluição atmosférica na cidade de Limeira-SP, avaliando o material particulado nas frações grossas e finas, coletadas através de um sistema de amostragem conhecido como filtração seqüencial. A técnica analítica empregada foi a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, e foram detectados e quantificados os elementos S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba e Pb. Utilizando-se de análises estatística foi possível definir que para a fração fina do material particulado a principal fonte de emissão foi, a poeira do solo, responsável por 79% da formação do material particulado, seguido pelas emissões veiculares com 13% e, as emissões industriais representaram 8%. Para a fração grossa a fonte principal de emissão foi a ressuspensão do solo contribuindo com 57% na formação do material particulado, seguida da emissão veicular, com 30% e finalmente a industrial, com apenas 13%.

Ainda na área ambiental, a fluorescência de raios X também foi aplicada em estudos de fitorremediação e biologia vegetal realizados por NECEMER *et al* (2008), que utilizou as técnicas de análise: energia dispersiva de fluorescência de raios X (EDXRF), fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) e emissão de partículas induzidas por micro feixe de raios X (micro-PIXE). O objetivo do estudo foi detectar a concentração de elementos em folhas de plantas de locais poluídos por metais pesados e locais não poluídos.

Utilizando-se de espécies arbóreas, VIVES *et al* (2006) estudaram a poluição ambiental através da análise dos anéis de crescimento da espécie de árvore *Caesalpinia peltophoroides* (“Sibipiruna”). As amostras foram coletadas na cidade de Piracicaba e, após uma digestão ácida e uma preparação prévia da amostra, foram analisadas pela metodologia de SR-TXRF para identificar e quantificar os elementos nutricionais e toxicológicos de importância nas amostras de madeira. P, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Ba e Pb foram quantificados em diversas amostras.

Ainda através da análise de anéis de árvores, FARIA (2007) utilizou árvores da espécie *Copaífera langsdorffii* (Copaíba), para a quantificação dos elementos traços presentes em diferentes pontos de amostragem próximos a indústria de acumuladores de energia Ajax, na cidade de Bauru - SP. A tecnologia utilizada foi Fluorescência de raios X por Reflexão Total (TXRF), e para a análise comparativa foram utilizados valores de referência e de alerta para solos estabelecidos pela CETESB, visto não haver legislação para amostras de madeira. Os elementos de maior interesse toxicológico que apresentaram pontos amostrais com valores superiores ao de referência foram Pb, Cu, Ni, Cr. A técnica de SR-TXRF mostrou-se eficiente para analisar metais em amostras de anéis de crescimento de *Copaífera Langsdorff L.* mesmo com pequenas quantidades de massa disponível para ser estudada, obtendo ainda baixos limites de detecção.

Estudos na área da saúde empregando a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total, foram realizados por MAGALHÃES *et al* (2008) estudando a presença de metais pesados em indivíduos saudáveis e com câncer de mama. Foram analisados amostras de quinze seios, em várias seções finas de cada tecido, a fim de estudar a homogeneidade da concentração elementar ao longo de cada tecido. O principal objetivo do estudo foi demonstrar a presença de Br, que acredita-se desempenhar papel importante no desenvolvimento do carcinoma da mama. Os níveis de P, S, K, Ca, Fe, Cu, Zn e Br em tecidos de carcinoma aumentou quando comparada com os tecidos saudáveis.

Ainda na área da saúde STOSNACH e MAGES (2009) analisaram elementos traços relevantes para a nutrição em sangue e soro humano. Os resultados desta investigação indicaram que a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total é capaz de detectar elementos relevantes para a nutrição como Fe, Cu, Zn, Se.

Na área alimentícia, MOREIRA *et al* (2006) realizaram um estudo cujo objetivo era quantificar os elementos presentes em alimentos, utilizando a técnica de TXRF a fim de avaliar a os riscos de contaminação. As espécies analisadas foram: hortaliças, legumes folhosos, frutas, cereais e grãos. Os resultados indicaram que algumas espécies estavam contaminadas por Cr, Cu, Zn e Pb com concentrações muito superiores aos valores de referência.

Como observado, a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF) tem um elevado potencial de aplicação em diversas áreas, onde há necessidade de correlação entre os elementos essenciais e tóxicos. Essa metodologia pode ser aplicada para inúmeros tipos de amostras, como água, solo, esgoto, lodo de estações de tratamento de efluentes, material particulado, alimentos, sangue, tecidos humanos e vegetais, entre outros. Além da vasta aplicabilidade citada, a técnica de TXRF possui ainda mais vantagens em relação a outros métodos dentre os quais vale destacar a rapidez na medição, limite de detecção na faixa de ppb, é um método multielementar, que permite a detecção simultânea de elementos em uma única medida, são necessários quantidades reduzidas de amostra, da ordem de microlitros e a preparação da amostra geralmente simples (BORGES, *et al*, 2007).

4.9 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

Desde o início dos debates sobre a construção de um anel síncrotron tinha-se como objetivo desenvolver um grande equipamento que permitisse promover a

pesquisa experimental no Brasil em um conceito de laboratório nacional, aberto e multidisciplinar (BRUM; MENEHINI, 2002).

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), instalado em Campinas, é o único deste gênero existente na América Latina e o primeiro instalado no Hemisfério Sul. O LNLS, em 1987, começou a realizar um ambicioso projeto: colocar o Brasil num seleto grupo de países capazes de produzir luz síncrotron. Este objetivo foi alcançado e, desde julho de 1997, centenas de pesquisadores, do Brasil e do exterior, utilizam a fonte brasileira de luz síncrotron para fazer pesquisas que visam desbravar novas fronteiras de conhecimento sobre os átomos e as moléculas. Mantido com recursos financeiros do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), o laboratório possui uma infraestrutura que inclui Linhas de Luz com estações experimentais instaladas na fonte de luz síncrotron, microscópios eletrônicos de alta resolução, microscópios de varredura de ponta e espectrômetros de ressonância magnética nuclear e outras instrumentações de uso científico (LNLS, 2010).

A Figura 4.3 mostra uma visão geral do laboratório, onde se observa o anel de armazenamento de elétrons recoberto por um conjunto de placas de concreto (para blindagem) de 30 cm de espessura.



Figura 4.3 - Vista geral do anel de armazenamento do feixe de Luz Síncrotron.

4.9.1 Luz Síncrotron

A Luz síncrotron é a intensa radiação eletromagnética produzida por elétrons de alta energia num acelerador de partículas. Esta abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético: Raios X, Luz Ultravioleta e Infravermelha, por exemplo, são emitidas pela fonte. As linhas de luz síncrotron são os equipamentos que estão acoplados ao anel de armazenamento de elétrons e são responsáveis por transportar os feixes de fótons (luz síncrotron), gerados pelos elétrons que circulam no anel de armazenamento, até o ponto em que são utilizados. Ao todo, a fonte de luz síncrotron do LNLS pode abrigar 24 linhas. As linhas de luz são utilizadas pelos pesquisadores de maneira simultânea, o que significa que um único equipamento - a fonte de luz síncrotron - atende muitos pesquisadores de uma só vez (LNLS, 2010).

4.9.2 Principais características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

- Energia do elétron no anel de armazenamento: 1,37 Ge (corrente em torno de 100 mA);
- Campo magnético do dipolo D09B: 1,65 T;
- Anel de armazenamento de elétrons: 93,2 m de perímetro e 30 m de diâmetro;
- Acelerador linear de elétrons: 18 m;
- Energia crítica do fóton: 2,08 keV;
- Frequência de revolução dos elétrons no anel de armazenamento: 3,2 MHz;
- Fluxo de fótons, à 8 keV, em uma área de 20 mm²: 4,2x10⁹ fótons/s;
- Feixe policromático (branco) ou seleção de energia entre 3 e 14 keV, utilizando cristal monocromador de silício (111);

- Alto grau de polarização do feixe;
- Detectores semicondutores, de Si (Li), com resolução de 165 eV à 5,9 keV e de Ge (HP), com resolução de 150 eV à 5,9 keV;
- Posicionamento da amostra utilizando um sistema semi-automático, com movimento tridimensional (PÉREZ *et al*, 1999 *apud* FARIA, 2007).

4.9.3 Linha D09B – XRF Fluorescência de Raios X

A linha de XRF – Fluorescência de Raios X é destinada a análise da composição química multi-elementar ($Z > 14$), a níveis de traços, em materiais provenientes das áreas do meio ambiente, biológicas e geológicas, perfil de profundidade química de filmes finos e mapeamento químico. Ela opera com feixe de 4 a 23 keV, na Tabela 4.2 são apresentadas outras características da linha (LNLS, 2010).

Tabela 4.2 - Características Gerais da linha de Fluorescência de Raios X (D09B) do LNLS.

Fonte	Ímã defletor D09B(15°), $\sigma_y = 0.222$ mm, fluxo na amostra: 4×10^9 fótons/s a 8 keV.
Monocromador	Monocromador <i>channel-cut</i> .
Cristais	Si(111) ($2d=6.217$ Å): 4-14 keV ($E/\Delta E=2800$); Si(220) ($2d=3.84$ Å): 5-23 keV ($E/\Delta E=15000$).
Detetores	Detetores de estado sólido de Ge hiperpuro (resolução de 150 eV) e Si(Li) (resolução de 165 eV); fotodiodos e câmeras de ionização.
Óptica	Óptica capilar com 20 μ m de resolução espacial.
Manipulação de amostras	Câmara de vácuo (2-10 mbar) com geometria de excitação convencional (45° - 45°). Estações para experiências a incidência rasante e mapeamento 2D, ambas com controle total de posicionamento de amostras.

Fonte: LNLS, 2010.

Na estação experimental de fluorescência de raios X, para a detecção dos raios X, é utilizado um detector semicondutor de Ge hiperpuro, com janela de berílio de 8 μm de espessura, uma área ativa de 30 mm^2 , acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em computador.

A Figura 4.4 ilustra a Linha de Fluorescência de Raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.



Figura 4.4 - Linha de Fluorescência de Raios X (D09 – XRF).

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Caracterização da área de amostragem

As amostras utilizadas no estudo foram coletadas em regiões da área urbana da cidade de São Paulo e na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, na cidade de Piracicaba/SP. A amostragem incluiu 11 pontos de coleta em São Paulo, nos bairros onde as Tipuanas foram utilizadas na arborização, e 5 pontos de coleta na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, em Piracicaba.

Na cidade de São Paulo, as regiões da Lapa, Pompéia, Sumaré e Butantã foram escolhidas devido à intensa e antiga urbanização, com árvores de idade avançada, podendo resultar em um histórico da poluição por metais pesados na região. Os pontos de amostragem da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) foram selecionados com o intuito de uma possível comparação já que se trata de uma área menos urbanizada e mais distante do tráfego veicular.

Na Tabela 5.1 estão identificados os endereços das árvores utilizadas na amostragem, a data de corte ou queda das mesmas, e o procedimento de corte, ou seja, forma como a qual foi removida do seu local de origem.

Tabela 5.1 - Árvores de Tipuana selecionadas na cidade de São Paulo e Piracicaba.

Endereço/região	Data do corte	Procedimento de corte
Rua Pombal, 198, Sumaré	11/08/2005	supressão programada
Rua Pombal, 97, Lapa	11/08/2005	supressão programada
Rua Valença, 169, Sumaré	22/09/2006	supressão programada
Av. Mercedes, 830, Lapa	09/02/2007	queda de árvore
Av. Pompéia, s/n, Pompéia	26/02/2007	queda de árvore
Rua Traipu, s/n, Lapa	22/07/2007	queda de árvore
Rua Bartira, 351, Pompéia	06/10/2007	supressão programada
Subprefeitura da Lapa, s/n (1 e 2)	2007	(*)
Campus do IPT, Butantã (1 e 2)	03/08/2008	supressão programada
Campus da ESALQ, Piracicaba (1 a 5)	25/09/2009	(**)

(*) Coleta das amostras realizada por técnicos da Subprefeitura da Lapa, SP.

(**) Coleta realizada pelo método não destrutivo.

As Figuras 5.1 a 5.9 mostram a localização das árvores utilizadas neste estudo situadas na cidade de São Paulo. A Figura 5.10 ilustra o campus da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), de onde foram coletados anéis de 5 árvores de Tipuana.



Figura 5.1 - Localização da árvore na Rua Pombal, nº 198 - Sumaré. Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.

A árvore localizada na Rua Pombal, nº 198 na região de Sumaré tinha altura total de 8,20 m, e o diâmetro da copa era de 7,10 m. A decisão pela remoção da árvore foi devido ao apodrecimento do cerne no colo, apodrecimento das raízes e grande tamanho e inclinação da árvore (BRAZOLIN, 2009).

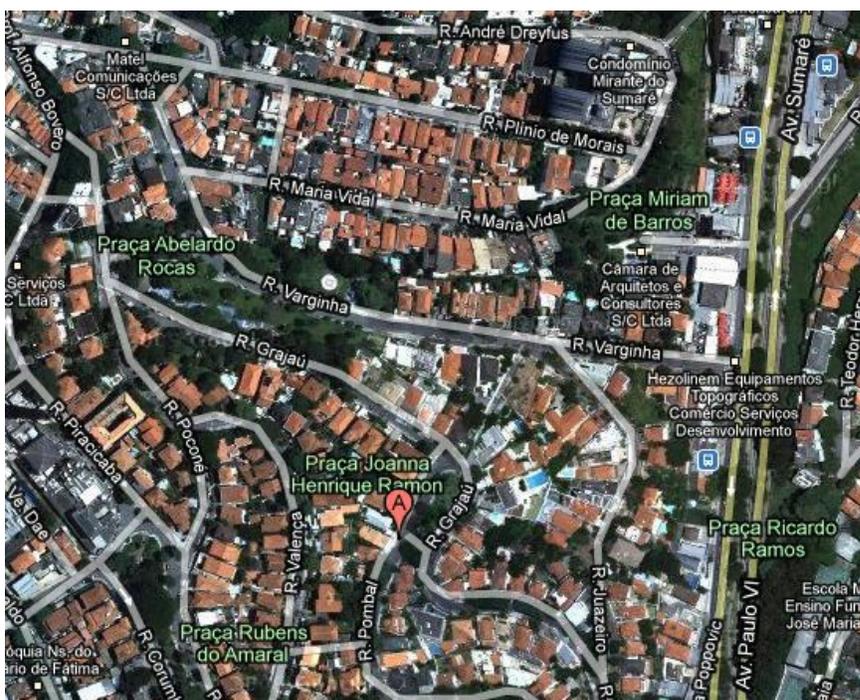


Figura 5.2 - Localização da árvore na Rua Pombal, nº 97 - Lapa. Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.

A árvore ainda localizada na Rua Pombal, nº 97, na região da Lapa tinha altura de 15,78 m e diâmetro da copa de 9,68 m. Apresentava apodrecimento do cerne e ataque de cupim subterrâneo, os quais consumiram o material lenhoso formando um oco interno (BRAZOLIN, 2009). A decisão de remoção da árvore foi principalmente devido à intensa deteriorização aliado ao tamanho da árvore.

A amostra da Rua Valença, nº 169, região de Sumaré, foi coletada de uma árvore com altura de 9,45 m; e diâmetro da copa de 5,70 m (BRAZOLIN, 2009).

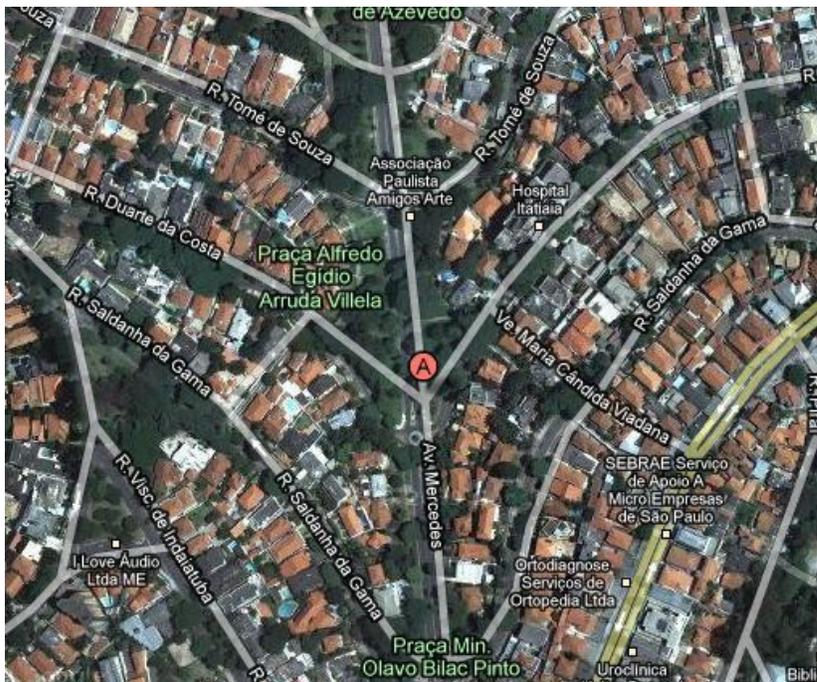


Figura 5.4 - Localização da árvore na Avenida Mercedes, Lapa. Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.

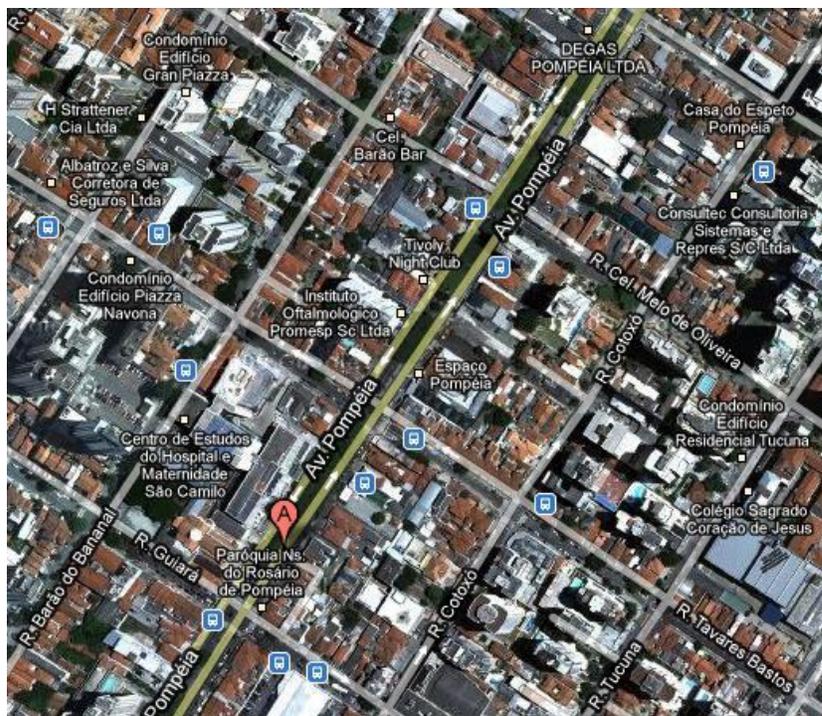


Figura 5.5 - Localização da árvore na Avenida Pompéia, Bairro Pompéia. Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.

A espécie 1 da Subprefeitura da Lapa apresentou deterioração interna correspondente a 28% da área do tolete. A espécie 2 apresentou ataque de cupim-subterrâneo, além da presença de fungos apodrecedores (BRAZOLIN, 2009).

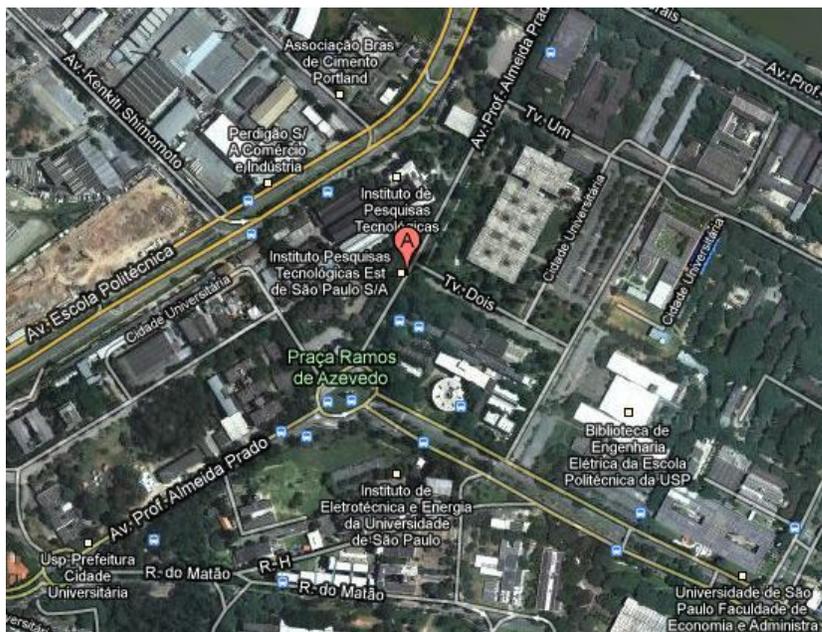


Figura 5.9 - Localização das árvores no *Campus* do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), Bairro Butantã (árvores X e Y). Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.

Ambas as espécies, 1 e 2 foram retiradas devido à sua grande inclinação e por se tratar de uma área de estacionamento e passagem de caminhões (BRAZOLIN, 2009).



Figura 5.10 - Localização das árvores no *Campus* da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), Piracicaba (amostras 1 a 5). Fonte: GOOGLE MAPS, 2010.

5.2 Método de Amostragem

Das árvores que foram coletadas, as espécies classificadas como E, F e G sofreram queda devido ao apodrecimento de raízes e também ao seu grande tamanho e inclinação indevida. As demais árvores foram suprimidas na cidade de São Paulo pela PMSP, no período de 2005 a 2008, baseadas no intenso apodrecimento do cerne no colo, apodrecimento das raízes, grande tamanho, inclinação indevida e risco de queda. Os toretes de lenho foram transportados para o Laboratório de Preservação de Madeira e Biodeterioração de Materiais - LPB do IPT e mantidos em condições normais.

Nas árvores localizadas no campus da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) a remoção dos anéis foi feita pelo método não-destrutivo, que consiste na retirada de cilindros de madeira pela introdução da sonda de Pressler de 5 mm de diâmetro no tronco das árvores, conforme ilustrado na Figura 5.11.



Figura 5.11 - Remoção do anel de árvore pela sonda de Pressler. Fonte: FARIA (2007).



Figura 5.12 - Tipuana situada na ESALQ.



Figura 5.13 - Orifícios da remoção dos anéis de crescimento.

Estes toretes foram coletados até uma altura máxima de 1 m do tronco, preferencialmente da região mais próxima ao solo (colo).

A caracterização e datação dos anéis de crescimento de todas as amostras coletadas foram conduzidas no Laboratório de Anatomia, Identificação e Densitometria de Raios X em Madeira, do Departamento de Ciências Florestais da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ/USP na cidade de Piracicaba-SP. Os anéis de crescimento foram demarcados em intervalos de 3 anos, devido a pequena espessura de cada anel de crescimento e ainda para uma redução do número de amostras a serem analisadas.

5.3 Preparação das Amostras

As amostras pré-datadas dos anéis de crescimento foram transformadas em pó com auxílio de uma pequena broca, conforme ilustrado nas Figuras 5.14 e 5.15.



Figura 5.14 – Torete dos anéis de árvores.



Figura 5.15 – Coleta da amostra do torete

Para a análise por SR-TXRF as amostras transformadas em pó foram submetidas a um procedimento de extração em meio ácido. Trata-se de um processo simples e rápido, de destruição da matéria orgânica, sem volatilização dos contaminantes.

A massa de cada amostra, em média 200 mg, foi colocada em um tubo de ensaio de 75 mL ao qual foram adicionados 6 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3) e em seguida levado ao bloco digestor permanecendo por 40 minutos a uma temperatura de 130°C , até que o ácido nítrico fosse volatilizado. Durante a digestão foram adicionadas gotas de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) até a solução exalar uma fumaça branca e tornar-se aproximadamente incolor. Logo após os tubos foram retirados e resfriados à temperatura ambiente. Atingindo este estágio o volume digerido foi aferido à 10 mL com água deionizada (Mili-Q) (MOREIRA, *et al.*, 2005). Também foi preparado um branco analítico, submetido ao mesmo procedimento substituindo a massa da amostra por 1 mL de água deionizada e desmineralizada. A finalidade do

preparo do branco analítico é a eliminação de possíveis contaminantes presentes nos reagentes empregados.

Para a análise por SR-TXRF, em uma alíquota de 200 μL de cada amostra foram adicionados 20 μL de uma solução padrão de Ga ($102,5 \text{ mg.L}^{-1}$). Desta mistura uma pequena alíquota de 5 μL foi pipetada sobre o suporte de lucite (Perspex) e em seguida o suporte contendo a amostra foi submetido à secagem com lâmpada infravermelha. Todas as amostras foram preparadas em triplicata.

5.4 Análise Quantitativa por SR-TXRF

As análises das amostras foram realizadas na Linha de Fluorescência de Raios X (D09B – XRF) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas, SP - Brasil. A estação experimental D09B-XRF é ilustrada na Figura 5.16.



Figura 5.16 - Estação experimental D09B-XRF e equipamentos.

5.4.1 Arranjo experimental da Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Excitação por Radiação Síncrotron (SR-TXRF)

O arranjo experimental tem a geometria disposta de modo a propiciar a reflexão total. A amostra preparada fica alocada numa placa de retangular de lucite (Perspex) fixada no porta-amostra, onde incide um feixe de luz síncrotron sobre a alíquota depositada na placa, permitindo a excitação dos elementos contidos na amostra. As Figuras 5.17 e 5.18 mostram uma visão geral da linha de XRF e do sistema da TXRF, respectivamente. A Figura 5.19 mostra o lucite alocado no porta-amostra na posição para a excitação da amostra.



Figura 5.17 - Visão geral da linha dos equipamentos da linha D09B-XRF.

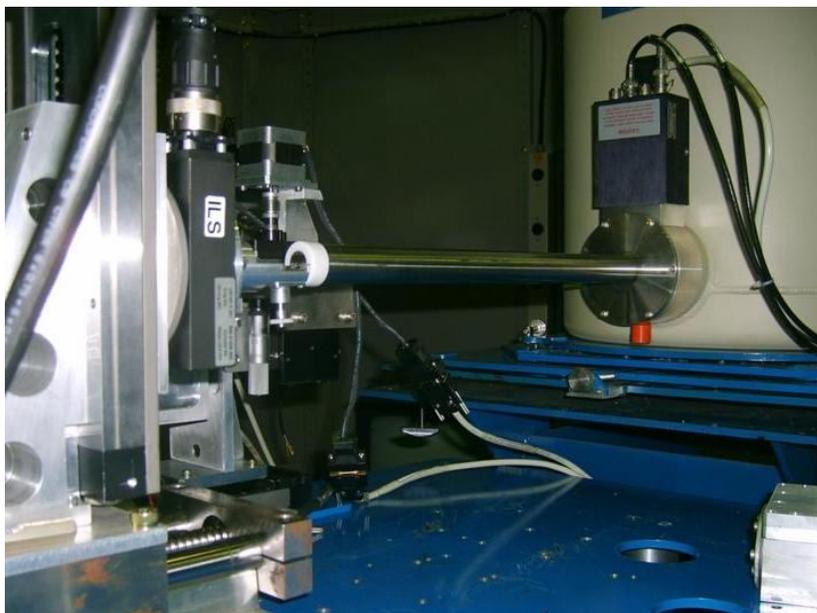


Figura 5.18 - Vista geral do sistema de SR-TXRF.

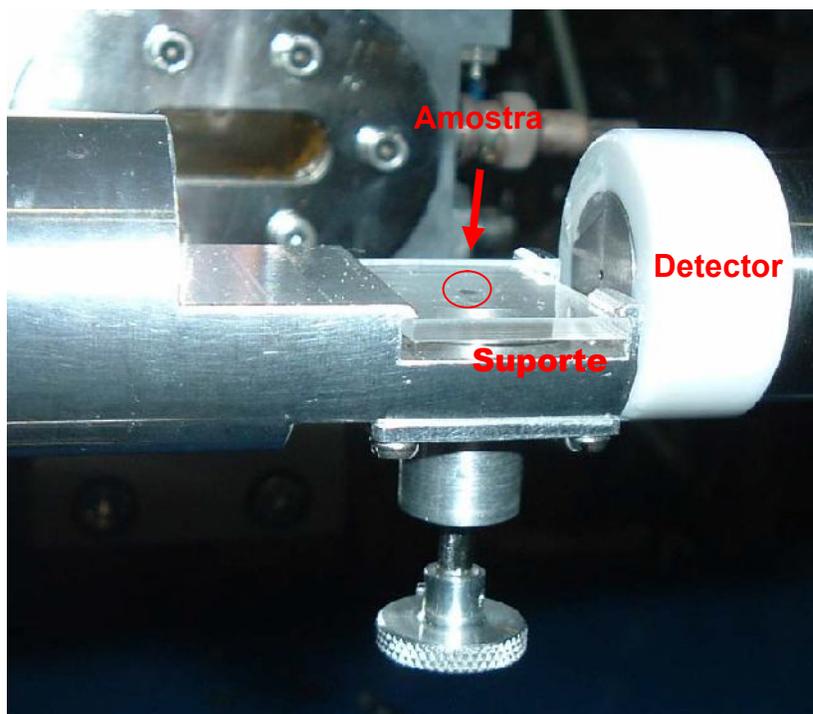


Figura 5.19 - Suporte e amostra colocada para análise por SR-TXRF.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Cálculo da Sensibilidade Relativa

Para o cálculo da sensibilidade relativa, foram preparadas dez soluções padrão, cinco para os elementos da série K e cinco para os elementos da série L. Essas soluções contêm elementos e concentrações conhecidas acrescidas do elemento gálio, o qual é utilizado como padrão interno.

As soluções foram preparadas em triplicata e medidas por 100 segundos na linha D09B-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

As Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam as concentrações dos elementos utilizados para a calibração e determinação das sensibilidades experimentais para as séries K e L, respectivamente.

Tabela 6. 1 - Concentração (mg.L⁻¹) dos elementos nas soluções padrão da série K para a determinação da sensibilidade relativa.

Número Atômico (Z)	Elemento	Concentração (mg.L ⁻¹)				
		1K	2K	3K	4K	5K
13	Al	106,20	200,61	225,68	277,76	300,91
14	Si	107,49	203,03	228,41	281,12	304,55
19	K	5,39	10,17	15,26	21,13	25,43
20	Ca	5,40	10,20	15,30	21,19	25,51
22	Ti	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
24	Cr	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
26	Fe	5,34	10,08	15,12	20,94	25,20
28	Ni	5,35	10,10	15,15	20,98	25,25
30	Zn	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
34	Se	5,24	9,90	14,85	20,56	24,75
38	Sr	5,37	10,15	15,23	21,08	25,38
42	Mo	5,35	10,10	15,15	20,98	25,25

Tabela 6. 2 - Concentração (mg.L⁻¹) dos elementos nas soluções padrão da série L para a determinação da sensibilidade relativa.

Número Atômico (Z)	Elemento	Concentração (mg.L ⁻¹)				
		1L	2L	3L	4L	5L
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
42	Mo	16,23	32,86	47,02	63,42	75,76
56	Ba	5,47	11,06	15,83	21,35	25,51
62	Sm	5,41	10,95	15,67	21,14	25,25
71	Lu	5,37	10,87	15,55	20,97	25,05
78	Pt	5,25	10,62	15,20	20,51	24,49
82	Pb	5,47	11,06	15,83	21,35	25,51

Após a medida dos padrões, os espectros foram ajustados para a obtenção das intensidades fluorescentes empregando o programa WinQXAS (*Quantitative X-ray Analysis System for Windows*), fornecido gratuitamente pela Agência Internacional de Energia Atômica (*International Atomic Energy Agency - IAEA*).

Após a obtenção das intensidades fluorescentes foram determinados os valores das sensibilidades relativas experimentais para os elementos da série K e L contidos nas soluções padrão, em seguida foi feito o ajuste dos pontos experimentais, dando origem as curvas da sensibilidade relativa em função do número atômico apresentadas nas Figuras 6.1 e 6.2.

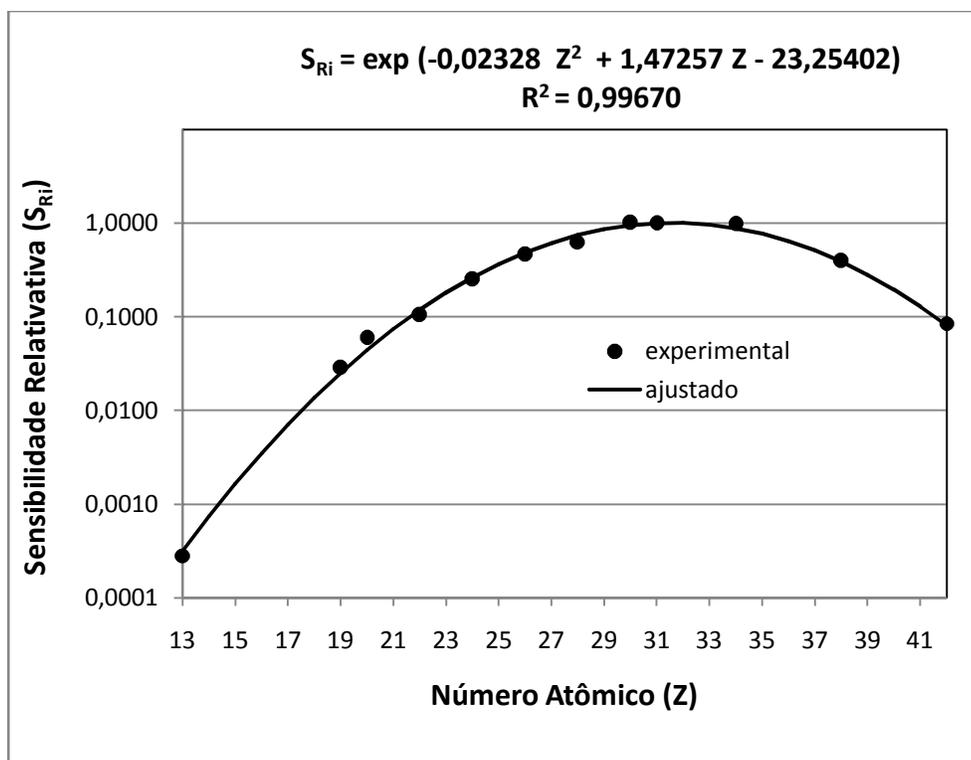


Figura 6.1 - Curva de sensibilidade relativa da série K em função do número atômico.

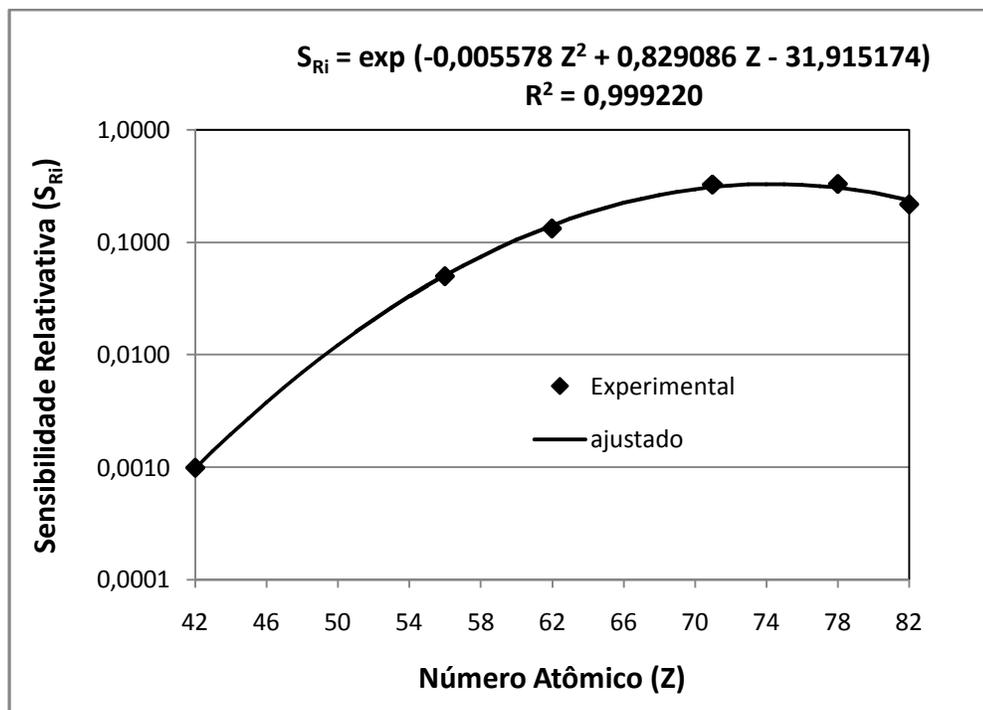


Figura 6.2 - Curva de sensibilidade relativa da série L em função do número atômico.

6.2 Limites de Detecção para as Amostras de Anéis de Crescimento

Para o cálculo do limite mínimo de detecção, as áreas abaixo do pico de cada elemento de interesse no espectro dos raios X característicos, que correspondem as intensidades do *background*, foram determinadas quando foi realizado o ajuste dos espectros com o uso do software WinQXAS. Empregando a equação 3.12 foram determinados os limites de detecção apresentados na Tabela 6.3.

Tabela 6.3 - Limites mínimos de detecção ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para as amostras de anéis de crescimento, determinados por SR-TXRF.

Número Atômico (Z)	Elemento	LMD ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
16	S	0,504
17	Cl	0,257
19	K	0,074
20	Ca	0,043
22	Ti	0,018
23	V	0,012
24	Cr	0,009
25	Mn	0,006
26	Fe	0,005
27	Co	0,004
28	Ni	0,005
29	Cu	0,005
30	Zn	0,005
35	Br	0,018
37	Rb	0,028
38	Sr	0,037
56	Ba	0,061
82	Pb	0,043

Com os resultados constantes da Tabela 6.3, exceto os dos elementos Pb e Ba, que pertencem a série L, foi construído o gráfico para o limite mínimo de detecção para os elementos da série K, presentes nas amostras dos anéis de árvores, em função do número atômico Z, que pode ser visto na Figura 6.3.

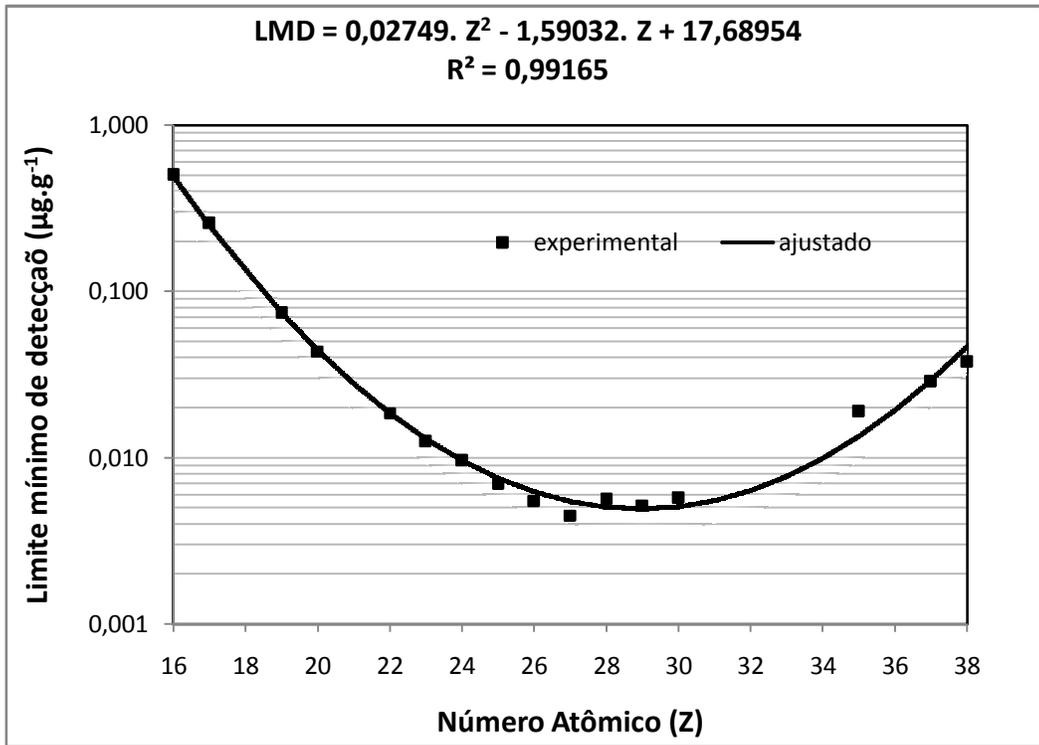


Figura 6.3 - Limite mínimo de detecção em função do número atômico nas amostras de anéis de árvores para os elementos contidos na série K, determinado por SR-TXRF.

Para a série L não foi possível obter uma curva que representasse a variação do limite mínimo de detecção em função do número atômico, pois os únicos elementos pertencentes à série L detectados nas amostras foram os elementos Pb (chumbo) e Ba (bário).

6.3 Validação da Metodologia

Para validação da metodologia empregada foi analisada a amostra de referência DWP (*Drinking Water Pollutants*) para água. A amostra foi preparada em triplicata, sem nenhum tratamento prévio, somente com a adição de gálio (Ga), utilizado como padrão interno.

A Tabela 6.4 apresenta os valores certificados e os valores medidos para a amostra de referência *Drinking Water Pollutants* (DWP).

Tabela 6.4 - Comparação dos valores medidos e certificados com os respectivos intervalos de confiança da amostra *Drinking Water Pollutants*.

Elemento	Medido (mg.L ⁻¹)	Certificado (mg.L ⁻¹)	Erro (%)
Cr	10,54±0,28	10,00±0,50	5,4
As	9,93±0,14	10,00±0,50	0,7
Se	4,53±0,07	5,00±0,25	9,3
Cd	4,96±0,16	5,00±0,25	0,7
Ba	100,87±0,33	100,00±5,00	0,9
Pb	10,41±0,07	10,00±0,50	4,1

n=10 (dez leituras) $\alpha=0,05$ (95% confiança)

Os valores medidos apresentaram desvios padrões relativos inferiores a 10% para a maioria todos os elementos, confirmando um bom ajuste para a curva de calibração.

6.4 Resultados por Ponto de Amostragem

Os elementos quantificados são apresentados em duas tabelas para cada ponto amostral. A primeira tabela com os elementos considerados essenciais, e normalmente, presentes em maior concentração nas plantas como K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba. A segunda tabela com os elementos de maior interesse toxicológico, metais com nenhuma ou pouca função no desenvolvimento das árvores, como Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb.

Nas Tabelas 6.5 e 6.6 estão apresentados as concentrações dos elementos para a amostra da Rua Pombal, nº 198 – Sumaré.

Tabela 6.5 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra da Rua Pombal, nº198 – Sumaré.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2004/2003/2002	5992±146	9374±868	1,4±0,7	65,5±0,9	13,7±0,2	3,3±0,2	15,9±0,3	3,7±0,5
2001/2000/1999	10431±70	12573±1639	1,2±0,2	50,9±0,8	53,9±0,6	10,2±0,3	22,1±0,2	4,0±0,3
1998/1997/1996	7260±32	12345±818	1,2±0,3	80,2±0,8	3,80±0,1	6,0±0,2	17,2±0,4	3,2±0,2
1995/1994/1993	12537±58	16823±617	0,6±0,1	22,1±1,2	21,0±0,9	9,5±0,3	25,1±0,5	<LMD
1992/1991/1990	3546±24	4122±104	<LMD	<LMD	<LMD	2,1±0,3	5,5±0,1	1,1±0,1
1989/1988/1987	13689±22	18278±69	1,7±0,3	64,1±1,1	37,8±0,3	8,8±0,4	23,7±0,7	4,2±0,2
1986/1985/1984	10608±12	13662±548	1,5±0,1	60,7±1,1	100,1±0,4	9,1±0,2	21,4±0,4	7,8±0,9
1983/1982/1981	7846±5	12587±32	1,2±0,3	22,9±0,3	6,6±0,2	6,3±0,5	15,4±0,7	3,7±0,2
1980/1979/1978	7639±225	23457±1234	1,7±0,3	101,3±1,8	18,6±0,3	5,2±0,1	20,1±0,9	3,9±0,4
1977/1976/1975	7984±176	23508±69	0,6±0,1	13,9±1,0	45,2±0,5	7,2±0,7	31,7±0,7	3,9±0,3
1974/1973/1972	9174±2	27317±72	1,3±0,3	95,6±0,4	0,5±0,1	6,4±0,2	38,0±0,1	<LMD
1971/1970/1969	6859±5	17991±42	1,1±0,2	117,9±1,1	10,1±0,2	3,9±0,5	24,7±0,1	<LMD
1968/1967/1966	6754±81	24384±125	1,6±0,2	37,9±0,5	17,5±0,7	8,4±0,4	27,0±0,2	6,7±0,5
1965/1964/1963	4663±421	9756±162	2,1±0,8	138,4±1,9	5,5±0,3	3,3±0,3	16,9±0,1	3,9±0,3
1962/1961/1960	3632±65	10386±101	1,1±0,2	124,8±1,8	1,8±0,1	2,0±0,1	13,4±0,9	2,5±0,2
1959/1958/1957	5176±15	17537±275	3,1±0,5	78,4±0,2	114,1±0,8	3,6±0,2	25,2±0,1	5,2±0,3
1956/1955/1954	5854±2	14271±28	4,1±0,1	366,5±1,6	14,5±0,9	4,3±0,3	19,3±0,2	6,2±0,4
1953/1952/1951	5019±22	7036±165	1,4±0,2	61,5±1,9	15,0±0,4	6,2±0,5	11,0±0,6	3,7±0,6
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção.

Tabela 6.6 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra da Rua Pombal, nº 198 – Sumaré.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2004/2003/2002	0,71±0,06	1,85±0,02	1,50±0,02	1,06±0,01	0,77±0,04	10,58±0,35	1,01±0,01
2001/2000/1999	1,84±0,07	1,90±0,03	3,55±0,04	0,53±0,06	0,82±0,04	14,63±0,17	2,54±0,04
1998/1997/1996	8,88±0,08	2,77±0,03	0,99±0,06	0,60±0,05	0,53±0,04	2,35±0,02	2,00±0,04
1995/1994/1993	9,11±0,05	3,93±0,04	0,39±0,08	1,38±0,08	3,22±0,04	1,96±0,08	3,23±0,09
1992/1991/1990	< LMD	0,83±0,01	< LMD	0,15±0,04	0,17±0,09	< LMD	0,68±0,08
1989/1988/1987	9,64±0,07	< LMD	6,20±0,06	2,18±0,03	2,65±0,03	4,97±0,06	3,00±0,12
1986/1985/1984	9,78±0,09	< LMD	2,30±0,07	1,46±0,04	1,24±0,02	3,84±0,07	3,56±0,12
1983/1982/1981	0,57±0,01	< LMD	0,64±0,04	1,19±0,05	0,42±0,02	0,31±0,02	2,62±0,13
1980/1979/1978	11,78±0,04	< LMD	2,10±0,05	1,69±0,05	1,43±0,03	1,19±0,07	1,88±0,17
1977/1976/1975	6,71±0,09	< LMD	1,96±0,08	1,20±0,02	1,94±0,01	1,67±0,09	1,71±0,15
1974/1973/1972	9,79±0,05	< LMD	9,50±0,07	1,84±0,04	2,13±0,04	< LMD	1,95±0,17
1971/1970/1969	2,09±0,07	2,14±0,02	1,46±0,04	1,53±0,09	1,51±0,02	4,09±0,08	2,13±0,17
1968/1967/1966	3,75±0,01	< LMD	1,73±0,04	0,95±0,07	1,58±0,03	2,82±0,01	3,64±0,24
1965/1964/1963	19,28±0,05	2,29±0,03	1,92±0,08	2,05±0,02	4,86±0,04	0,37±0,01	2,42±0,19
1962/1961/1960	5,35±0,09	1,84±0,01	0,15±0,03	1,01±0,04	0,48±0,01	< LMD	0,92±0,15
1959/1958/1957	11,83±0,10	< LMD	4,67±0,09	0,44±0,05	0,96±0,04	4,59±0,03	1,73±0,11
1956/1955/1954	162,61±8,23	< LMD	0,81±0,06	2,30±0,03	1,12±0,02	0,13±0,02	1,10±0,33
1953/1952/1951	4,64±0,08	< LMD	2,52±0,07	0,11±0,03	0,80±0,02	1,21±0,02	< LMD
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Nas tabelas 6.7 e 6.8 estão apresentados os elementos e suas concentrações para a amostra da Rua Valença, nº 169 - Sumaré.

Tabela 6.7 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Rua Valença, nº 169 - Sumaré.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2005/2004/2003	1788±28	7105±31	0,1±0,1	33,4±0,3	3,5±0,1	2,1±0,1	10,5±0,2	2.9±0,3
2002/2001/2000	3417±15	12163±89	0,7±0,1	187,2±0,7	<LMD	2,4±0,2	12,4±0,4	3.6±0,1
1999/1998/1997	6382±10	9502±17	0,8±0,2	24,5±0,6	1,4±0,6	7,0±0,2	14,3±0,2	<LMD
1996/1995/1994	6263±30	15561±84	1,3±0,2	47,3±0,4	8,1±0,1	6,5±0,1	20,7±0,4	<LMD
1993/1992/1991	5113±10	14591±42	0,3±0,1	92,2±0,5	7,6±0,6	4,1±0,2	17,6±0,2	<LMD
1990/1989/1988	5516±42	16320±14	1,8±0,3	19,4±0,1	1,5±0,3	5,2±0,1	20,7±0,3	4.5±0,5
1987/1986/1985	7280±12	10851±33	0,6±0,1	16,1±0,1	6,1±0,1	5,1±0,3	13,2±0,3	<LMD
1984/1983/1982	4785±22	8769±23	0,2±0,1	42,3±0,4	8,8±0,1	6,9±0,5	15,6±0,3	3.4±0,5
1981/1980/1979	7320±34	27081±28	2,7±0,1	96,2±0,8	211,2±0,3	8,0±0,4	34,3±0,3	<LMD
1978/1977/1976	5082±20	14819±181	1,6±0,2	35,2±0,4	6,3±0,5	10,9±0,4	37,6±0,5	6.6±0,3
1975/1974/1973	6601±45	16413±154	<LMD	14,4±0,9	66,5±0,1	6,5±0,2	30,7±0,9	6.5±0,6
1972/1971/1970	6518±42	21892±55	1,2±0,1	9,8±0,1	29,8±0,1	6,8±0,1	31,3±0,6	<LMD
1969/1968/1967	10060±15	20064±55	2,1±0,1	15,0±0,6	28,8±0,9	7,7±0,3	25,8±0,5	5.9±0,6
1966/1965/1964	5367±34	14392±126	1,7±0,4	81,5±0,9	65,3±0,6	5,8±0,1	19,9±0,3	4.3±0,2
1963/1962/1961	4895±18	19120±147	1,8±0,2	12,9±0,1	62,9±0,5	3,2±0,4	27,9±0,2	3.8±0,2
1960/1959/1958	6447±12	16777±71	<LMD	13,2±0,6	39,1±0,1	6,3±0,7	26,1±0,4	7.3±0,2
1957/1956/1955	5244±42	13121±25	1,3±0,2	48,4±0,9	1,7±0,1	8,8±0,1	21,6±0,8	7.4±0,0
1954/1953/1952	5165±10	16457±48	2,1±0,3	62,2±0,1	44,4±0,3	7,1±0,5	36,2±0,4	<LMD
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.8 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra da Rua Valença, nº 169 - Sumaré.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2005/2004/2003	8,70±0,19	1,52±0,09	0,89±0,03	0,06±0,01	0,53±0,05	1,80±0,02	1,00±0,04
2002/2001/2000	3,11±0,26	<LMD	1,30±0,08	0,66±0,02	1,06±0,04	4,31±0,03	1,58±0,04
1999/1998/1997	4,01±0,52	<LMD	1,75±0,01	0,17±0,01	0,69±0,06	14,60±0,06	<LMD
1996/1995/1994	0,84±0,05	1,85±0,03	1,73±0,02	0,66±0,02	0,54±0,08	2,19±0,06	1,65±0,08
1993/1992/1991	6,50±0,89	2,42±0,01	0,75±0,08	0,71±0,01	0,60±0,03	0,13±0,05	1,94±0,02
1990/1989/1988	3,08±0,18	3,02±0,09	4,79±0,05	0,68±0,03	0,08±0,01	0,21±0,08	2,14±0,03
1987/1986/1985	11,42±0,31	<LMD	2,67±0,09	0,37±0,02	1,26±0,02	1,16±0,20	<LMD
1984/1983/1982	7,17±0,38	<LMD	2,08±0,03	0,45±0,01	1,38±0,05	1,32±0,02	1,31±0,01
1981/1980/1979	66,39±0,20	3,97±	4,57±0,03	1,93±0,02	5,54±0,03	4,79±0,08	20,87±0,17
1978/1977/1976	16,67±0,09	<LMD	2,88±0,02	<LMD	1,59±0,06	13,55±0,15	<LMD
1975/1974/1973	8,01±0,09	<LMD	0,92±0,04	1,60±0,07	3,12±0,08	<LMD	2,07±0,03
1972/1971/1970	6,78±0,87	<LMD	1,51±0,07	0,83±0,05	1,07±0,04	<LMD	3,33±0,04
1969/1968/1967	2,29±0,21	<LMD	2,75±0,09	1,76±0,04	1,26±0,04	2,31±0,02	<LMD
1966/1965/1964	8,38±0,98	<LMD	3,04±0,07	1,21±0,08	1,43±0,03	0,59±0,02	1,28±0,04
1963/1962/1961	2,51±0,04	<LMD	2,28±0,08	0,80±0,04	1,19±0,01	0,94±0,04	<LMD
1960/1959/1958	6,25±0,50	<LMD	1,34±0,09	0,52±0,08	4,94±0,02	<LMD	2,57±0,08
1957/1956/1955	4,03±0,46	<LMD	3,83±0,09	<LMD	0,75±0,01	1,43±0,03	<LMD
1954/1953/1952	5,29±0,69	<LMD	3,52±0,07	0,57±0,04	3,07±0,08	20,02±0,19	<LMD
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Nas tabelas 6.9 e 6.10 estão apresentados os elementos e suas concentrações para a amostra da Rua Pombal, nº 97 – Lapa.

Tabela 6.9 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Rua Pombal, nº 97 – Lapa.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2004/2003/2002	3795±28	9336±78	1,6±0,3	95,1±0,3	29,9±0,4	2,1±0,9	11,6±0,7	9,4±0,9
2001/2000/1999	2738±90	7851±121	2,3±0,3	159,0±0,6	<LMD	3,1±0,2	15,4±0,8	7,1±0,9
1998/1997/1996	2181±120	4557±36	0,6±0,1	48,1±0,2	4,6±0,8	3,0±0,5	7,9±0,6	<LMD
1995/1994/1993	4142±21	9431±19	2,2±0,1	88,1±1,0	5,8±0,9	7,2±0,1	18,4±0,3	9,8±0,2
1992/1991/1990	3599±119	7426±158	1,3±0,1	42,9±1,3	29,3±0,5	6,7±0,9	12,6±0,9	<LMD
1989/1988/1987	2955±30	4808±31	1,4±0,3	51,6±1,0	7,9±0,1	7,7±0,5	10,9±0,3	5,4±0,1
1986/1985/1984	14428±141	29117±121	6,0±0,9	643,4±11,4	39,2±1,1	24,1±0,5	42,9±0,6	20,3±0,2
1983/1982/1981	3469±64	11781±155	2,3±0,2	46,6±2,1	82,7±0,3	5,5±0,2	11,9±1,1	8,6±0,9
1980/1979/1978	1210±6	5076±22	2,0±0,3	84,2±1,4	11,4±0,5	2,5±0,1	12,1±1,2	5,7±0,1
1977/1976/1975	2425±35	11448±95	3,8±0,3	252,9±5,3	125,6±0,3	< LMD	12,2±0,7	11,6±0,9
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.10 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra da Rua Pombal, nº 97 – Lapa.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2004/2003/2002	4,47±0,38	< LMD	2,74±0,62	0,98±0,04	2,38±0,14	4,78±0,16	< LMD
2001/2000/1999	3,44±0,91	1,54±0,01	< LMD	1,25±0,03	0,51±0,03	8,17±0,24	2,76±0,15
1998/1997/1996	< LMD	1,34±0,02	< LMD	0,26±0,08	0,55±0,04	6,35±0,04	< LMD
1995/1994/1993	2,60±0,15	1,97±0,01	< LMD	0,84±0,02	0,97±0,09	4,51±0,26	2,91±0,11
1992/1991/1990	0,27±0,01	< LMD	0,27±0,06	0,66±0,07	1,93±0,18	6,18±0,24	< LMD
1989/1988/1987	2,34±0,10	< LMD	< LMD	0,33±0,08	2,74±0,26	3,13±0,30	< LMD
1986/1985/1984	21,39±1,78	6,76±0,05	19,12±1,12	5,31±0,06	12,95±0,66	12,99±1,29	< LMD
1983/1982/1981	1,17±0,58	1,69±0,04	1,06±0,38	0,20±0,07	0,74±0,08	1,65±0,11	3,36±0,18
1980/1979/1978	< LMD	2,29±0,07	< LMD	0,30±0,07	0,69±0,01	1,80±0,19	4,21±0,29
1977/1976/1975	< LMD	< LMD	2,46±0,33	1,06±0,08	1,24±0,15	4,88±0,28	< LMD
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Nas tabelas 6.11 e 6.12 estão apresentados os elementos e suas concentrações para a amostra da Av. Mercedes, nº 830 - Lapa.

Tabela 6.11 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra da Av. Mercedes, nº 830 - Lapa.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2006/2005/2004	5901±138	9383±37	3,3±0,1	46,9±1,1	19,6±0,9	5,0±0,6	26,8±0,5	6,6±0,6
2003/2002/2001	6045±22	9027±52	0,3±0,1	15,6±0,1	26,6±0,4	6,9±0,4	20,7±0,1	4,4±0,5
2000/1999/1998	6694±10	8568±10	1,0±0,1	37,7±0,6	0,55±0,1	7,5±0,6	18,5±0,6	5,4±0,1
1997/1996/1995	6313±60	7556±21	0,4±0,2	14,6±0,6	16,1±0,1	7,5±0,3	15,4±0,8	4,7±0,7
1994/1993/1992	8379±2	11678±11	1,3±0,1	28,5±0,5	19,9±0,3	10,0±0,1	20,1±0,3	4,6±0,3
1991/1990/1989	9876±2	13958±14	1,1±0,5	38,6±0,5	24,9±0,8	17,7±0,7	22,2±0,3	13,2±0,8
1988/1987/1986	11464±90	8359±25	2,1±0,2	126,1±1,5	31,8±0,5	18,5±1,9	18,1±0,9	9,3±0,5
1985/1984/1983	13526±2	12548±83	2,0±0,5	74,7±1,0	18,6±1,0	16,8±0,7	15,2±0,2	7,1±0,9
1982/1981/1980	12025±29	10777±25	0,6±0,3	64,9±1,2	18,3±0,8	15,5±0,2	16,6±0,1	4,4±0,3
1979/1978/1977	5961±15	7436±21	0,7±0,1	35,1±0,6	3,4±0,3	7,5±0,4	8,2±0,1	<LMD
1976/1975/1974	11873±27	13982±41	2,2±0,2	134,7±2,6	6,2±0,5	10,6±1,5	17,6±0,7	5,2±0,5
1973/1972/1971	9949±10	12794±56	0,5±0,1	15,9±0,5	6,1±0,1	12,8±0,1	19,6±1,3	8,2±0,5
1970/1969/1968	8390±74	12055±82	0,8±0,2	33,4±1,3	1,7±0,1	12,8±0,4	18,0±0,8	5,0±0,3
1967/1966/1965	8752±10	17611±14	1,5±0,3	15,4±0,1	10,2±0,2	13,4±0,5	25,8±0,4	<LMD
1964/1963/1962	4651±41	11166±54	0,1±0,1	16,1±0,4	1,6±0,3	8,3±0,3	16,0±0,4	3,2±0,2
1961/1960/1959	5525±22	46644±55	5,2±0,8	129,2±1,6	432,2±0,9	9,2±0,4	35,8±0,7	21,7±1,4
1958/1957/1956	4499±27	15469±18	0,7±0,2	14,8±0,3	3,1±0,2	7,9±0,1	21,9±0,4	<LMD
1955/1954/1953	6585±91	18647±28	1,1±0,1	23,1±0,5	16,9±0,4	10,2±0,9	20,6±0,1	4,3±0,3
1952/1951/1950	6001±24	17382±82	0,6±0,3	71,6±0,2	36,9±0,5	5,6±0,9	26,7±0,4	7,4±0,6
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.12 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra da Av. Mercedes, nº 830 - Lapa.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2006/2005/2004	5,85±0,06	<LMD	2,04±0,03	1,11±0,01	0,76±0,02	4,76±0,07	4,78±0,05
2003/2002/2001	1,59±0,06	<LMD	1,80±0,04	0,75±0,04	0,45±0,04	3,78±0,06	1,11±0,03
2000/1999/1998	4,58±0,04	<LMD	2,28±0,08	0,06±0,03	0,71±0,04	3,57±0,06	1,83±0,07
1997/1996/1995	1,23±0,07	1,59±0,02	3,23±0,02	0,38±0,01	1,48±0,03	0,05±0,01	1,28±0,08
1994/1993/1992	4,99±0,03	<LMD	4,27±0,03	0,77±0,01	1,33±0,01	0,66±0,06	1,46±0,04
1991/1990/1989	45,72±0,27	<LMD	3,40±0,02	0,84±0,06	0,89±0,19	4,15±0,06	3,88±0,01
1988/1987/1986	29,11±0,80	<LMD	14,10±0,09	1,35±0,06	8,13±0,47	39,09±0,09	5,78±0,06
1985/1984/1983	21,95±1,67	<LMD	6,16±0,09	3,19±0,07	2,04±0,09	0,65±0,04	3,81±0,05
1982/1981/1980	8,10±0,02	<LMD	3,39±0,04	1,14±0,08	0,77±0,05	0,79±0,05	2,32±0,09
1979/1978/1977	7,35±0,03	<LMD	1,55±0,04	0,22±0,04	1,09±0,06	1,02±0,09	2,45±0,18
1976/1975/1974	47,65±0,83	<LMD	6,97±0,01	0,60±0,06	2,15±0,08	3,10±0,09	4,12±0,27
1973/1972/1971	7,92±0,03	<LMD	2,58±0,02	0,87±0,02	0,95±0,05	0,16±0,02	3,40±0,16
1970/1969/1968	5,24±0,03	<LMD	1,38±0,01	0,92±0,03	0,78±0,05	<LMD	1,69±0,29
1967/1966/1965	2,29±0,09	2,24±0,01	1,03±0,05	0,92±0,09	1,13±0,11	0,72±0,03	2,49±0,14
1964/1963/1962	<LMD	1,81±0,02	1,02±0,04	0,49±0,08	0,88±0,09	0,51±0,03	1,82±0,11
1961/1960/1959	27,89±1,23	<LMD	3,40±0,03	2,46±0,03	2,65±0,04	3,40±0,09	3,76±0,15
1958/1957/1956	1,16±0,05	2,83±0,04	0,86±0,06	0,68±0,03	0,87±0,06	1,21±0,09	2,89±0,34
1955/1954/1953	1,91±0,02	<LMD	0,93±0,08	0,90±0,05	2,30±0,09	2,69±0,07	4,22±0,23
1952/1951/1950	16,65±0,35	<LMD	1,86±0,02	0,86±0,01	1,32±0,02	4,12±0,09	2,06±0,18
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Nas tabelas 6.13 e 6.14 estão apresentados os elementos e suas concentrações para a amostra da Rua Traipu, s/n – Lapa.

Tabela 6.13 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra da Rua Traipu, s/n – Lapa.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2006/2005/2004	3121±29	9487±58	1,1±0,3	2,5±0,1	0,3	1,5±0,1	15,7±0,8	<LMD
2003/2002/2001	3994±46	10710±45	0,9±0,1	208,7±0,1	<LMD	2,5±0,2	9,7±0,1	<LMD
2000/1999/1998	1650±8	6108±49	<LMD	16,1±0,2	<LMD	<LMD	7,6±0,7	<LMD
1997/1996/1995	1242±6	2061±4	<LMD	13,0±0,2	<LMD	0,8±0,1	1,3±0,4	<LMD
1994/1993/1992	1310±6	2645±26	<LMD	8,9±0,7	2,2±0,5	1,6±0,2	4,1±0,4	1,5±0,1
1991/1990/1989	1139±6	2899±48	0,2±0,1	15,8±0,5	1,8±0,2	0,7±0,1	3,2±0,5	1,2±0,1
1988/1987/1986	1107±14	4248±5	0,4±0,1	22,3±0,2	<LMD	2,6±0,2	5,2±0,5	0,7±0,1
1985/1984/1983	1894±19	4015±6	<LMD	18,9±0,5	<LMD	1,2±0,1	5,2±0,3	<LMD
1982/1981/1980	1579±4	4692±11	<LMD	4,7±0,2	<LMD	<LMD	5,3±0,4	1,5±0,6
1979/1978/1977	2203±9	9029±32	2,7±0,3	57,5±0,5	45,2±0,3	0,9±0,1	9,9±0,4	2,4±0,2
1976/1975/1974	2340±17	2775±11	<LMD	<LMD	<LMD	1,5±0,1	3,6±0,6	1,7±0,2
1973/1972/1971	2797±18	3949±44	0,2±	36,9±0,2	<LMD	1,7±0,1	6,3±0,1	1,9±0,2
1970/1969/1968	3128±18	4257±9	<LMD	<LMD	<LMD	2,0±0,2	6,6±0,2	<LMD
1967/1966/1965	3817±15	9279±67	<LMD	<LMD	<LMD	2,6±0,1	10,8±0,5	2,1±0,3
1964/1963/1962	13323±38	15008±13	2,2±0,2	82,6±1,6	65,1±0,4	11,2±0,7	17,9±0,2	9,7±0,5
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Nas tabelas 6.15 e 6.16 estão apresentados os elementos e suas concentrações para a espécie 1 coletada na Subprefeitura da Lapa, s/n.

Tabela 6.14 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra da Rua Traipu, s/n – Lapa.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2006/2005/2004	0,87±0,06	<LMD	0,36±0,01	0,24±0,02	0,89±0,08	0,23±0,05	1,11±0,09
2003/2002/2001	5,00±0,04	<LMD	4,74±0,04	0,97±0,03	3,21±0,03	0,15±0,09	<LMD
2000/1999/1998	2,14±0,02	1,13±0,01	<LMD	0,17±0,01	0,38±0,02	<LMD	0,57±0,05
1997/1996/1995	2,16±0,06	<LMD	0,38±0,01	<LMD	1,03±0,01	<LMD	0,73±0,08
1994/1993/1992	1,71±0,02	<LMD	<LMD	<LMD	0,36±0,04	<LMD	<LMD
1991/1990/1989	2,72±0,04	<LMD	0,14±0,09	<LMD	0,18±0,02	<LMD	0,61±0,07
1988/1987/1986	1,82±0,02	<LMD	6,22±0,08	<LMD	1,19±0,04	0,48±0,13	0,82±0,04
1985/1984/1983	<LMD	<LMD	<LMD	0,21±0,02	0,13±0,01	<LMD	0,51±0,07
1982/1981/1980	1,65±0,01	0,88±0,05	<LMD	0,10±0,01	0,62±0,09	<LMD	0,93±0,05
1979/1978/1977	8,93±0,04	1,21±0,01	0,28±0,02	0,50±0,01	1,59±0,01	2,40±0,02	1,72±0,02
1976/1975/1974	<LMD	<LMD	<LMD	<LMD	0,19±0,04	<LMD	0,94±0,05
1973/1972/1971	8,59±0,07	1,11±0,01	31,46±0,09	0,01±0,01	<LMD	<LMD	0,83±0,06
1970/1969/1968	9,31±0,06	<LMD	<LMD	0,03±0,01	0,05±0,01	<LMD	0,59±0,04
1967/1966/1965	0,74±0,02	<LMD	<LMD	0,13±0,01	0,12±0,01	<LMD	1,04±0,03
1964/1963/1962	<LMD	2,78±0,02	3,17±0,26	1,37±0,07	7,24±0,06	25,54±0,78	6,24±0,06
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.15 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na espécie 1 da Subprefeitura da Lapa, s/n.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2006/2005/2004	3506±12	14154±69	3,8±0,4	371,6±3,3	108,5±0,8	<LMD	13,8±1,6	21,8±2,0
2003/2002/2001	1235±8	6769±31	6,0±0,3	157,4±4,4	25,4±0,5	2,2±0,2	11,2±1,2	10,8±0,09
2000/1999/1998	1278±54	4876±18	2,7±0,2	102,5±0,6	41,7±0,3	1,5±0,3	5,4±0,6	6,2±0,2
1997/1996/1995	2720±42	9068±43	2,1±0,2	47,8±2,8	37,9±0,8	4,7±0,3	6,8±0,5	2,7±0,6
1994/1993/1992	2278±43	6128±23	2,5±0,1	139,7±1,6	39,0±0,3	<LMD	9,4±0,9	13,8±0,9
1991/1990/1989	1901±43	6050±93	1,8±0,2	1,7±0,9	35,8±0,5	3,7±0,1	4,1±0,3	4,7±0,6
1988/1987/1986	2575±24	7935±81	1,8±0,2	4,4±0,6	78,3±0,9	2,0±0,1	6,6±0,2	5,2±0,4
1985/1984/1983	1916±32	4356±36	1,1±0,1	92,6±1,6	82,9±0,9	2,6±0,3	3,0±0,4	13,8±0,6
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.16 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na espécie 1 da Subprefeitura da Lapa, s/n.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2006/2005/2004	<LMD	4,60±0,13	7,65±0,24	1,36±0,04	2,11±0,25	10,20±0,17	4,49±0,42
2003/2002/2001	<LMD	1,35±0,03	0,31±0,01	1,13±0,03	0,86±0,08	1,65±0,72	2,39±0,12
2000/1999/1998	<LMD	1,79±0,08	17,80±1,09	0,13±0,01	8,26±0,57	5,27±0,44	3,72±0,12
1997/1996/1995	<LMD	2,21±0,06	4,41±0,40	0,59±0,04	2,71±0,41	19,88±0,76	5,11±0,56
1994/1993/1992	<LMD	2,52±0,07	10,19±0,66	0,18±0,02	3,52±0,18	17,71±0,50	6,76±0,43
1991/1990/1989	<LMD	1,59±0,05	3,98±0,33	0,14±0,01	2,26±0,20	7,36±0,33	2,64±0,24
1988/1987/1986	<LMD	2,39±0,06	8,84±0,55	0,75±0,05	8,66±0,36	24,64±1,53	3,45±0,07
1985/1984/1983	<LMD	3,45±0,03	8,87±0,51	0,54±0,03	4,42±0,51	83,91±0,45	15,82±0,43
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Nas tabelas 6.17 e 6.18 estão apresentados os elementos e suas concentrações para a espécie 2 da Subprefeitura da Lapa, s/n.

Tabela 6.17 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na espécie 2 da Subprefeitura da Lapa, s/n.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2006/2005/2004	2873±12	6167±24	3,7±0,2	<LMD	12,0±0,9	3,8±	4,8±1,8	0,9±
2003/2002/2001	2572±24	5943±18	2,6±	2,67±0,9	67,6±0,8	3,9±0,7	5,6±1,0	1,4±0,9
2000/1999/1998	2269±32	8934±94	1,1±0,1	<LMD	115,6±1,4	3,5±0,4	5,8±2,3	0,3±
1997/1996/1995	3589±60	5050±53	2,0±0,3	145,5±1,1	13,6±1,0	4,6±1,8	5,4±0,4	3,5±
1994/1993/1992	4297±21	7675±78	0,9±0,3	<LMD	24,4±0,9	6,1±1,0	7,7±0,1	1,2±
1991/1990/1989	2759±14	9141±41	2,0±	<LMD	45,4±1,3	3,7±1,3	12,1±1,1	1,9±
1988/1987/1986	1932±42	17853±287	20,3±1,8	167,5±1,0	85,9±0,5	3,3±	19,3±	25,4±0,9
1985/1984/1983	381±17	11739±134	24,2±1,3	<LMD	4,8±0,4	<LMD	25,2±2,0	10,7±0,6
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.18 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na espécie 2 da Subprefeitura da Lapa, s/n.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2006/2005/2004	<LMD	<LMD	3,12±0,40	0,12±0,01	0,79±0,09	13,06±1,11	<LMD
2003/2002/2001	<LMD	<LMD	4,52±0,31	0,60±0,04	3,07±0,13	11,01±0,95	<LMD
2000/1999/1998	<LMD	2,24±0,03	3,74±0,27	0,42±0,02	1,72±0,03	33,68±0,85	4,09±0,45
1997/1996/1995	<LMD	2,19±0,05	44,31±0,71	0,79±0,02	0,80±0,09	3,30±0,43	4,28±0,36
1994/1993/1992	<LMD	1,83±0,05	3,04±0,71	0,33±0,09	2,10±0,12	7,34±0,11	3,39±0,24
1991/1990/1989	<LMD	<LMD	3,25±0,31	0,19±0,02	2,15±0,07	13,86±0,50	<LMD
1988/1987/1986	242,92±4,66	<LMD	6,08±0,16	1,02±0,03	2,92±0,03	47,50±0,57	<LMD
1985/1984/1983	14,12±0,90	<LMD	3,54±0,55	<LMD	1,22±0,16	21,25±0,41	3,45±0,72
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Nas tabelas 6.19 e 6.20 estão apresentados os elementos e suas concentrações para a amostra da Av. Pompéia, s/n – Pompéia.

Tabela 6.19 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na Amostra F da Av. Pompéia, s/n – Pompéia.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2006/2005/2004	5026±867	15229±152	3,8±0,5	225,9±13,3	4,9±0,6	7,2±0,6	28,0±1,5	6,6±0,1
2003/2002/2001	4651±66	11353±46	4,5±0,4	167,1±2,7	7,0±0,8	5,4±0,5	17,2±1,0	2,7±0,2
2000/1999/1998	4795±54	18726±78	0,9±0,1	91,3±2,7	24,1±0,9	3,8±0,4	25,3±0,5	6,2±0,5
1997/1996/1995	5936±204	25252±235	5,7±0,4	200,7±58,8	1,3±0,6	9,5±0,7	33,6±1,8	28,2±0,2
1994/1993/1992	7041±146	26205±152	4,8±0,6	94,8±0,8	<LMD	7,1±0,2	40,2±0,7	6,8±0,3
1991/1990/1989	6051±97	21636±512	5,3±0,2	86,2±4,6	6,8±0,6	4,3±0,3	26,7±1,2	5,9±0,4
1988/1987/1986	7490±128	27842±344	7,8±0,3	112,3±1,2	2,6±0,8	7,6±0,6	42,2±0,3	7,7±0,74
1985/1984/1983	5659±49	22552±69	8,9±0,7	152,3±4,4	1,1±0,3	3,9±0,4	32,6±0,6	5,1±0,4
1982/1981/1980	7107±78	14517±110	9,5±0,1	135,2±1,7	0,9±0,1	7,5±0,8	17,9±0,7	11,4±1,8
1979/1978/1977	6104±68	25899±346	3,5±0,4	66,6±2,0	57,8±2,1	5,2±0,7	38,5±2,0	6,3±0,5
1976/1975/1974	6719±139	22257±111	3,7±0,3	109,8±1,4	3,7±0,4	3,8±0,4	31,6±0,3	6,5±0,1
1973/1972/1971	6363±27	20360±55	4,3±0,5	119,8±0,3	4,6±0,3	5,4±0,7	31,8±1,4	11,8±0,4
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.20 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra da Av. Pompéia, s/n – Pompéia.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2006/2005/2004	37,73±2,42	3,63±0,31	2,72±0,18	1,12±0,17	1,69±0,14	5,42±0,18	3,12±0,12
2003/2002/2001	23,37±2,67	2,13±0,14	4,41±0,46	0,90±0,09	0,78±0,13	< LMD	2,52±0,22
2000/1999/1998	16,85±1,45	< LMD	2,92±0,21	0,53±0,04	1,08±0,12	< LMD	2,88±0,12
1997/1996/1995	20,26±1,70	< LMD	3,77±0,18	2,65±0,04	1,82±0,14	0,47±0,05	9,39±0,96
1994/1993/1992	13,44±0,79	< LMD	2,63±0,47	1,48±0,09	1,80±0,01	1,29±0,11	2,57±0,28
1991/1990/1989	17,41±1,33	< LMD	0,59±0,04	0,65±0,07	2,08±0,07	5,44±0,23	1,45±0,11
1988/1987/1986	52,76±4,52	3,53±0,13	6,42±0,67	1,75±0,08	2,04±0,18	2,89±0,12	2,08±0,06
1985/1984/1983	45,49±1,49	< LMD	2,67±0,13	1,33±0,08	2,12±0,29	1,33±0,11	2,24±0,19
1982/1981/1980	13,13±0,08	< LMD	2,22±0,18	0,91±0,07	1,23±0,15	1,75±0,21	2,64±0,17
1979/1978/1977	11,13±1,17	< LMD	4,41±0,24	0,86±0,09	1,14±0,08	12,79±0,11	3,60±0,16
1976/1975/1974	11,65±0,31	< LMD	3,43±0,02	1,44±0,04	1,89±0,07	4,89±0,12	4,34±0,03
1973/1972/1971	17,25±0,83	< LMD	3,74±0,17	1,18±0,01	12,05±0,26	5,48±0,30	< LMD
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Nas tabelas 6.21 e 6.22 estão apresentados os elementos e suas concentrações para a amostra da Rua Bartira, nº351 – Pompéia.

Tabela 6.21 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra da Rua Bartira, nº 351 – Pompéia.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2006/2005/2004	5920±94	12511±246	6,3±0,6	216,2±3,2	108,6±1,3	10,4±0,7	13,2±1,1	12,6±1,8
2003/2002/2001	9724±130	35313±69	10,8±0,8	276,7±6,3	250,1±7,5	8,2±0,3	46,6±3,3	23,9±1,2
2000/1999/1998	3224±32	9186±142	2,2±0,3	161,4±1,6	195,0±1,1	3,3±0,3	8,8±0,9	6,1±0,1
1997/1996/1995	10559±199	39766±747	12,5±1,6	350,1±2,5	278,1±8,5	12,7±1,0	41,2±3,1	45,5±3,6
1994/1993/1992	2893±48	8364±79	0,5±0,1	68,2±4,1	27,8±1,4	3,1±0,2	6,1±0,5	8,2±0,5
1991/1990/1989	2339±35	7207±18	0,7±0,3	13,0±1,2	47,7±0,8	2,6±0,7	8,8±0,7	5,0±0,3
1988/1987/1986	11827±84	27757±417	2,5±0,3	135,8±4,3	100,1±0,5	21,6±1,3	51,4±3,1	24,3±2,9
1985/1984/1983	6792±94	11309±118	1,8±0,2	256,9±6,5	224,8±1,4	9,3±0,5	18,8±1,2	26,3±2,1
1982/1981/1980	8749±109	12278±69	3,2±0,3	247,2±0,6	45,6±0,6	10,9±0,2	21,5±0,9	16,0±1,3
1979/1978/1977	6862±24	7783±89	1,9±0,2	16,9±1,6	12,3±0,5	10,1±0,5	10,9±1,1	6,6±0,7
1976/1975/1974	7935±53	6723±61	1,4±0,2	298,3±2,8	19,2±0,7	9,2±0,9	10,0±1,0	10,3±1,4
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

Tabela 6.22 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra da Rua Bartira, nº 351 – Pompéia.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2006/2005/2004	<LMD	2,74±0,14	15,01±1,42	0,74±0,01	4,80±0,34	12,78±0,42	8,23±0,09
2003/2002/2001	12,47±1,17	5,34±0,45	20,22±2,64	2,80±0,09	7,62±0,48	45,66±1,37	14,34±0,13
2000/1999/1998	<LMD	<LMD	4,14±0,14	0,57±0,02	1,99±0,15	4,37±0,38	6,27±0,06
1997/1996/1995	3,43±0,23	6,23±0,45	27,45±1,02	3,91±0,08	7,09±0,18	18,80±0,47	<LMD
1994/1993/1992	<LMD	1,99±0,21	3,22±0,14	0,45±0,01	1,65±0,12	8,21±0,31	3,14±0,04
1991/1990/1989	<LMD	2,53±0,24	2,11±0,12	0,59±0,05	3,09±0,19	10,75±0,45	3,62±0,13
1988/1987/1986	<LMD	5,06±0,20	21,10±1,69	1,23±0,01	5,58±0,43	22,99±1,19	8,67±0,09
1985/1984/1983	<LMD	3,13±0,30	8,51±0,21	<LMD	3,69±0,34	161,76±2,97	57,95±2,58
1982/1981/1980	<LMD	5,02±0,23	26,95±0,20	1,14±0,15	4,29±0,38	22,76±0,55	11,24±1,14
1979/1978/1977	<LMD	1,72±0,05	2,39±0,11	0,21±0,01	0,78±0,13	9,21±0,35	2,57±0,25
1976/1975/1974	<LMD	3,13±0,13	8,70±0,36	0,65±0,06	0,61±0,01	19,83±0,21	5,43±0,48
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Nas tabelas 6.23 e 6.24 estão apresentados os elementos e suas concentrações para a amostra 1 do Campus do IPT - Butantã.

Tabela 6.23 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra 1 do Campus do IPT - Butantã.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2007/2006/2005	264±31	9192±70	1,6±0,3	23,6±0,6	2,3±0,2	<LMD	14,6±0,2	2,5±0,2
2004/2003/2002	152±4	7644±468	2,0±0,2	<LMD	2,6±0,3	<LMD	17,1±0,9	3,6±0,3
2001/2000/1999	503±24	12053±164	2,3±0,1	28,0±1,6	5,6±0,6	<LMD	14,5±0,6	4,1±0,4
1998/1997/1996	336±0,2	8286±103	0,9±0,1	28,6±0,4	<LMD	<LMD	8,4±0,6	2,3±0,3
1995/1994/1993	5391±12	11729±106	1,2±0,3	29,3±0,5	6,1±0,2	6,0±0,5	13,8±0,7	7,6±0,4
1992/1991/1990	4672±12	8296±17	1,6±0,2	8,9±0,5	<LMD	3,5±0,3	14,1±0,7	2,9±0,2
1989/1988/1987	4770±66	11053±92	3,2±0,2	61,6±0,4	6,3±0,5	5,3±0,4	16,9±0,1	6,1±0,5
1986/1985/1984	6369±22	10965±4	5,1±0,2	74,3±3,9	7,6±0,7	7,1±0,4	14,1±0,2	9,2±0,1
1983/1982/1981	2531±76	9541±107	3,1±0,1	11,0±0,2	8,2±0,7	2,6±0,1	19,2±0,3	4,6±0,3
1980/1979/1978	3937±15	10477±27	5,6±0,3	46,8±1,3	8,9±0,3	4,2±0,5	15,3±0,3	8,5±0,7
1977/1976/1975	4901±22	9161±38	7,3±0,5	259,1±5,3	9,9±0,6	10,9±0,2	15,2±0,8	9,6±0,8
1974/1973/1972	4561±3	6615±22	1,3±0,2	9,3±0,3	4,1±0,3	3,4±0,1	6,5±0,4	<LMD
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.24 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 1 do Campus do IPT - Butantã.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2007/2006/2005	11,01±0,09	<LMD	4,84±0,19	0,09±0,01	2,04±0,18	6,02±0,57	1,59±0,02
2004/2003/2002	10,47±1,25	1,20±0,01	4,40±0,30	0,36±0,04	2,09±0,18	3,80±0,36	1,11±0,09
2001/2000/1999	9,96±1,00	<LMD	6,35±0,09	0,28±0,03	2,70±0,12	5,35±0,01	<LMD
1998/1997/1996	1,42±0,06	<LMD	4,37±0,43	0,19±0,01	1,73±0,04	1,01±0,02	0,96±0,08
1995/1994/1993	5,87±0,34	<LMD	7,85±0,12	0,34±0,01	1,92±0,06	3,31±0,05	4,23±0,04
1992/1991/1990	4,06±0,23	1,39±0,01	3,67±0,29	0,64±0,02	1,27±0,12	9,88±0,19	0,93±0,07
1989/1988/1987	13,51±1,07	<LMD	5,09±0,08	0,57±0,01	1,20±0,19	1,92±0,07	1,74±0,02
1986/1985/1984	14,30±1,18	2,27±0,02	6,58±0,02	1,39±0,02	1,57±0,12	1,34±0,12	2,24±0,03
1983/1982/1981	4,20±0,05	1,40±0,01	2,69±0,17	0,61±0,04	1,54±0,08	0,51±0,09	1,72±0,03
1980/1979/1978	6,14±0,06	<LMD	5,79±0,42	0,43±0,06	2,22±0,21	2,60±0,02	6,05±0,14
1977/1976/1975	40,29±0,12	<LMD	9,94±0,14	3,04±0,26	1,34±0,08	2,88±0,02	8,41±0,17
1974/1973/1972	1,48±0,02	1,29±0,01	2,68±0,14	0,03±0,01	3,06±0,02	6,30±0,17	1,29±0,03
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Nas tabelas 6.25 e 6.26 estão apresentados os elementos e suas concentrações para a amostra 2 do Campus do IPT - Butantã.

Tabela 6.25 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 2 do Campus do IPT - Butantã.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2007/2006/2005	42188±985	49793±627	33,8±1,4	1303,8±12,4	255,0±7,1	92,9±2,4	94,9±2,5	92,6±6,2
2004/2003/2002	4362±31	11224±199	7,2±0,7	115,9±2,6	48,0±0,8	12,5±1,8	14,8±0,7	3,7±0,3
2001/2000/1999	90986±3475	84685±4375	74,4±4,1	1674,0±66,0	342,3±22,3	181,2±2,1	298,3±14,9	216,1±10,5
1998/1997/1996	13632±4	32515±270	33,9±1,2	2245,2±12,1	152,2±3,1	15,8±1,9	47,1±1,2	43,0±2,3
1995/1994/1993	9732±234	19481±241	12,3±0,3	355,0±2,5	40,1±1,5	9,3±0,3	42,4±5,9	33,8±1,4
1992/1991/1990	6110±36	15398±179	5,8±0,6	31,8±2,4	100,1±2,7	18,7±1,2	15,9±4,8	12,4±1,1
1989/1988/1987	3943±55	6817±75	2,1±0,2	<LMD	26,6±0,4	4,3±1,2	7,1±0,5	1,9±0,2
1986/1985/1984	8628±144	9709±86	6,1±0,4	103,4±1,1	36,7±2,3	11,8±1,7	21,2±1,9	6,9±0,5
1983/1982/1981	4291±63	5626±122	1,9±0,2	<LMD	51,3±0,3	6,9±0,5	3,8±0,2	1,3±0,1
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6. 26 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra 2 do Campus do IPT - Butantã.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2007/2006/2005	97,18±8,82	<LMD	67,40±5,56	8,79±0,78	10,98±0,09	52,60±4,36	<LMD
2004/2003/2002	<LMD	3,35±0,15	22,36±0,22	1,78±0,11	7,05±0,23	13,30±0,30	7,55±0,67
2001/2000/1999	222,23±11,84	<LMD	214,04±19,85	14,41±0,98	27,72±1,93	89,16±8,75	123,54±11,41
1998/1997/1996	70,54±7,03	10,04±1,12	79,77±2,52	7,98±0,77	11,35±1,13	21,72±0,84	17,69±0,71
1995/1994/1993	3,71±0,32	5,34±0,45	20,80±2,02	<LMD	0,90±0,05	17,18±0,37	12,87±0,58
1992/1991/1990	<LMD	<LMD	7,46±0,58	0,97±0,04	1,67±0,12	11,14±0,69	6,34±0,45
1989/1988/1987	<LMD	1,79±0,15	2,58±0,26	0,41±0,01	2,42±0,20	1,83±0,18	3,02±0,26
1986/1985/1984	14,40±1,21	<LMD	12,44±0,13	1,18±0,01	1,07±0,17	24,26±1,51	7,43±0,34
1983/1982/1981	<LMD	1,71±0,12	2,87±0,25	0,23±0,02	1,40±0,15	1,83±0,16	3,28±0,23
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Nas tabelas 6.27 a 6.36 estão apresentados os elementos e suas concentrações para as 5 amostras coletadas no Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.

Tabela 6. 27 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra 1 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2008/2007/2006	2964±29	4814±50	1,1±0,1	26,1±0,6	25,8±0,9	3,3±0,3	8,7±0,6	11,4±0,8
2005/2004/2003	4068±38	5420±53	2,2±0,2	10,7±4,9	23,4±0,9	6,0±0,5	12,0±0,4	16,7±1,7
2002/2001/2000	3238±31	3388±40	0,4±0,1	3,1±0,1	7,9±0,4	2,9±0,2	9,3±0,2	5,7±0,6
1999/1998/1997	1894±15	2864±27	0,9±0,1	31,7±3,2	16,2±1,3	1,6±0,2	6,8±0,7	4,7±0,5
1996/1995/1994	2533±26	3232±36	1,7±0,1	115,3±10,1	15,3±2,0	4,8±0,7	9,1±0,8	47,2±5,0
1993/1992/1991	2213±22	4412±43	2,1±0,2	10,6±1,1	2,4±0,2	1,5±0,1	11,3±0,6	6,9±0,6
1990/1989/1988	1607±14	2719±26	3,0±0,2	78,7±2,1	4,1±0,2	<LMD	8,3±0,2	6,7±0,3
1987/1986/1985	1899±20	2627±25	2,9±0,3	11,9±1,4	5,7±0,1	1,4±0,2	8,3±0,3	6,5±0,6
1984/1983/1982	2886±30	4377±41	3,9±0,1	89,2±1,7	26,6±0,4	1,8±0,1	10,5±1,0	12,7±0,4
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6. 28 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 1 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2008/2007/2006	0,38±0,01	1,51±0,11	0,23±0,01	0,39±0,01	<LMD	11,29±0,63	<LMD
2005/2004/2003	0,42±0,02	1,51±0,09	1,23±0,12	0,59±0,01	<LMD	5,42±0,12	2,64±0,11
2002/2001/2000	15,37±1,3	1,12±0,12	1,27±0,11	0,02±0,01	<LMD	2,25±0,08	<LMD
1999/1998/1997	4,00±0,38	1,05±0,09	8,02±0,08	<LMD	0,50±0,07	4,99±0,51	<LMD
1996/1995/1994	6,37±0,61	<LMD	1,06±0,11	<LMD	6,61±0,60	3,92±0,38	4,46±0,50
1993/1992/1991	5,81±0,49	1,13±0,08	1,04±0,02	0,06±0,01	<LMD	1,75±0,33	<LMD
1990/1989/1988	<LMD	1,18±0,11	0,34±0,02	0,64±0,01	0,27±0,30	0,98±0,36	<LMD
1987/1986/1985	11,53±1,2	<LMD	0,54±0,05	0,34±0,07	<LMD	1,34±0,16	<LMD
1984/1983/1982	<LMD	1,34±0,12	2,12±0,21	0,62±0,20	0,07±0,02	1,95±0,32	2,70±0,26
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.29 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 2 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2008/2007/2006	2673±25	13163±68	8,5±1,3	344,4±6,6	141,5±5,3	10,76±0,9	62,0±5,9	23,6±2,1
2005/2004/2003	5834±62	18076±41	79,0±3,4	2206,4±27,1	100,9±1,7	2±0,1	50,0±0,7	33,3±13,4
2002/2001/2000	15725±97	53939±87	54,0±5,6	1688,5±12,9	417,3±10,3	30,0±0,3	78,3±1,5	108,0±10,0
1999/1998/1997	2525±32	4983±24	4,0±0,6	110,9±4,1	52,0±1,3	<LMD	10,2±1,6	15,0±1,4
1996/1995/1994	3763±31	7913±74	143,5±7,8	3882,4±44,1	74,0±2,6	<LMD	9,0±0,4	23,1±1,1
1993/1992/1991	18248±90	82235±98	19,1±3,1	409,1±3,4	215,0±9,5	18,0±1,89	194,0±20,3	191,7±14,1
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.30 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 2 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2008/2007/2006	8,12±1,23	5,42±0,10	19,65±2,04	2,41±0,02	5,56±0,04	6,40±0,89	21,04±0,24
2005/2004/2003	17,02±1,39	7,95±0,84	647,14±5,98	8,47±0,52	285,84±4,67	31,88±1,85	<LMD
2002/2001/2000	60,68±5,51	11,21±1,11	357,41±11,32	5,31±0,04	135,89±3,98	23,59±1,40	33,07±0,30
1999/1998/1997	<LMD	<LMD	31,23±0,11	1,21±0,02	12,44±0,30	58,85±0,35	7,41±0,70
1996/1995/1994	<LMD	7,70±0,61	1277,61±21,49	14,63±1,08	581,40±7,83	42,62±2,25	6,66±0,56
1993/1992/1991	12,29±1,20	17,37±1,70	23,06±3,55	7,74±0,69	1,88±0,12	40,60±2,32	19,36±0,20
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.31 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 3 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2008/2007/2006	1480±19	5218±52	2,7±0,1	144,6±2,1	26,3±2,9	4,1±0,4	16,9±1,3	14,5±0,7
2005/2004/2003	1507±28	4505±55	2,4±0,2	33,7±0,3	12,4±1,5	2,7±0,3	15,1±0,7	9,1±0,9
2002/2001/2000	2210±20	5365±19	2,3±0,1	344,1±33,1	41,8±4,6	6,7±0,7	14,7±1,5	15,1±1,0
1999/1998/1997	835±55	1211±18	0,9±0,1	81,9±7,8	5,8±0,2	1,6±0,1	5,5±0,1	6,0±0,7
1996/1995/1994	1052±10	1961±21	0,6±0,3	<LMD	10,1±0,1	1,7±0,1	4,9±0,1	3,2±0,3
1993/1992/1991	2578±18	6146±78	2,3±0,7	51,1±3,1	33,4±1,0	5,9±0,6	12,6±1,2	18,1±0,9
1990/1989/1988	833±10	1048±21	0,8±0,1	32,5±0,8	1,1±0,1	2,4±0,2	7,2±0,6	7,5±0,4
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.32 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 3 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2008/2007/2006	1,06±0,01	1,43±0,02	<LMD	0,78±0,05	0,65±0,06	3,15±0,32	<LMD
2005/2004/2003	5,97±0,50	<LMD	2,52±0,21	0,08±0,07	0,25±0,02	2,32±0,23	2,50±0,11
2002/2001/2000	25,84±2,81	<LMD	3,53±0,13	1,40±0,15	0,35±0,03	4,17±0,29	<LMD
1999/1998/1997	1,46±0,12	<LMD	10,50±0,10	0,05±0,01	0,44±0,03	0,25±0,03	<LMD
1996/1995/1994	<LMD	<LMD	<LMD	0,06±0,01	<LMD	7,27±0,14	<LMD
1993/1992/1991	7,15±0,63	<LMD	3,81±0,07	0,46±0,01	0,87±0,07	2,93±0,24	<LMD
1990/1989/1988	<LMD	1,11±0,01	<LMD	<LMD	<LMD	2,11±0,16	<LMD
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.33 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 4 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2002/2001/2000	1679±17	4088±35	0,6±0,2	58,3±1,5	33,1±0,5	<LMD	10,6±0,7	6,0±0,7
1999/1998/1997	1114±13	2843±11	0,9±0,1	1,2±0,1	16,8±0,6	1,2±0,1	9,2±1,0	7,5±0,2
1996/1995/1994	1188±6	3679±29	2,2±0,3	58,5±0,8	11,7±0,6	1,3±0,2	9,2±1,0	5,2±0,2
1993/1992/1991	1649±12	7160±35	5,8±0,4	784,4±3,8	50,9±0,2	<LMD	11,8±0,6	10,3±1,1
1990/1989/1988	1181±3	3271±38	1,6±0,1	17,3±0,7	18,9±0,5	<LMD	7,9±0,1	4,2±0,4
1987/1986/1985	1190±18	5138±48	1,5±0,1	<LMD	259,9±3,7	<LMD	12,7±0,2	36,6±0,3
1984/1983/1982	1734±17	13704±52	3,4±0,1	429,6±5,1	51,2±1,0	<LMD	6,5±0,5	<LMD
1981/1980/1979	1228±14	6197±23	1,4±0,1	37,3±1,1	30,3±0,7	1,5±0,1	12,3±0,3	6,8±0,6
1978/1977/1976	1212±3	3156±16	1,5±0,2	25,9±0,8	6,3±0,5	<LMD	7,8±0,7	5,1±0,2
1975/1974/1973	1044±16	4642±51	1,7±0,2	42,2±0,8	27,4±0,5	<LMD	9,7±0,1	5,0±0,4
1972/1971/1970	817±10	5110±50	1,9±0,1	2,1±0,2	21,5±1,9	<LMD	14,6±1,4	5,8±0,5
1969/1968/1967	684±22	3872±49	1,5±0,8	7,4±0,6	7,7±0,7	<LMD	9,6±0,2	3,6±0,4
1966/1965/1964	405±19	2650±17	1,4±0,4	105,7±1,1	6,5±0,6	1,1±0,1	7,5±0,4	3,8±0,3
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6.34 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 4 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2002/2001/2000	9,61±0,61	1,33±0,02	0,37±0,03	0,28±0,01	1,13±0,11	3,22±0,30	2,77±0,02
1999/1998/1997	<LMD	<LMD	<LMD	0,01±0,01	0,40±0,09	2,20±0,11	<LMD
1996/1995/1994	0,14±0,01	<LMD	<LMD	0,38±0,21	0,34±0,01	1,96±0,07	<LMD
1993/1992/1991	16,61±0,91	2,71±0,09	9,59±1,14	3,07±0,82	2,20±0,28	7,50±0,69	<LMD
1990/1989/1988	0,39±0,03	<LMD	<LMD	<LMD	<LMD	13,85±0,58	<LMD
1987/1986/1985	<LMD	<LMD	<LMD	<LMD	31,94±1,38	13,04±0,24	<LMD
1984/1983/1982	57,75±2,21	<LMD	15,23±1,09	1,63±0,08	1,87±0,24	4,10±0,30	<LMD
1981/1980/1979	<LMD	1,42±0,14	0,26±0,02	0,06±0,01	0,13±0,03	2,79±0,15	35,23±1,25
1978/1977/1976	<LMD	1,73±0,13	4,31±0,29	0,36±0,01	0,67±0,13	1,39±0,09	<LMD
1975/1974/1973	<LMD	<LMD	<LMD	0,33±0,06	0,23±0,02	2,97±0,25	1,82±0,01
1972/1971/1970	39,51±0,38	<LMD	<LMD	0,31±0,01	1,40±0,01	1,38±0,13	<LMD
1969/1968/1967	5,30±0,05	<LMD	<LMD	<LMD	0,55±0,01	4,65±0,45	<LMD
1966/1965/1964	2,02±0,02	1,04±0,25	1,30±0,01	0,37±0,02	1,98±0,50	3,68±0,33	3,64±0,03
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6. 35 - Concentrações de K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra 5 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.

Anos	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
2008/2007/2006	607±8	2587±21	0,9±0,1	1,5±0,1	6,8±0,2	<LMD	9,1±0,5	8,7±0,4
2005/2004/2003	650±10	3892±36	2,1±0,1	3,4±0,3	1,2±0,1	<LMD	12,3±0,8	8,7±0,8
2002/2001/2000	564±47	5235±21	2,8±0,3	58,5±4,9	17,1±1,8	<LMD	11,0±0,9	6,4±0,6
1999/1998/1997	366±12	5228±19	1,6±0,2	35,5±2,8	13,8±1,6	<LMD	14,4±0,9	10,0±1,0
1996/1995/1994	2331±231	2508±88	0,8±0,1	11,2±1,0	<LMD	3,9±0,4	11,3±1,2	5,2±1,3
1993/1992/1991	2932±27	4218±46	1,6±0,1	68,9±5,9	1,0±0,1	4,2±0,2	8,9±0,4	5,1±0,5
1990/1989/1988	1778±194	1682±14	0,4±0,1	6,5±0,6	0,3±0,1	1,6±0,1	7,5±0,6	3,9±0,3
1987/1986/1985	1809±267	5489±46	1,4±0,2	23,8±0,2	9,8±0,8	2,3±0,2	13,7±1,2	14,1±0,6
1984/1983/1982	1722±222	5641±36	0,4±0,3	17,0±3,3	7,4±0,9	1,5±0,2	13,1±0,7	5,7±0,5
1981/1980/1979	971±8	3636±30	2,8±0,5	493,8±4,9	5,6±0,2	1,2±0,1	10,9±0,7	4,9±0,3
1978/1977/1976	1144±23	9677±11	4,8±3,3	189,0±1,8	55,6±5,0	<LMD	14,2±1,1	27,6±2,1
1975/1974/1973	994±124	3939±29	0,8±0,1	316,4±3,1	5,9±0,5	<LMD	13,5±1,2	6,2±0,6
1972/1971/1970	844±18	4258±32	1,9±0,1	47,1±4,7	32,8±2,1	2,3±0,2	15,4±1,5	8,8±0,8
LMD	0,074	0,043	0,006	0,005	0,005	0,028	0,037	0,061

LMD = Limite mínimo de detecção

Tabela 6. 36 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 5 do Campus da Escola Superior Luiz de Queiroz – ESALQ.

Anos	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
2008/2007/2006	<LMD	0,16±0,01	<LMD	<LMD	<LMD	3,07±0,27	<LMD
2005/2004/2003	0,19±0,01	1,26±0,01	0,01±0,01	0,10±0,01	<LMD	1,95±0,20	<LMD
2002/2001/2000	2,38±0,34	<LMD	15±1,01	0,51±0,01	2,94±0,20	5,49±0,41	<LMD
1999/1998/1997	58,36±0,05	<LMD	0,17±0,01	0,24±0,02	0,19±0,01	2,31±0,16	<LMD
1996/1995/1994	2,43±0,02	<LMD	0,09±0,01	<LMD	<LMD	3,82±0,21	<LMD
1993/1992/1991	<LMD	<LMD	0,49±0,01	0,23±0,02	<LMD	3,25±0,29	<LMD
1990/1989/1988	3,46±0,01	<LMD	1,45±0,89	<LMD	<LMD	2,01±0,10	<LMD
1987/1986/1985	13,68±4,75	1,36±0,01	2,18±0,02	0,15±0,01	1,51±0,01	1,78±0,11	<LMD
1984/1983/1982	3,01±0,03	1,39±0,01	1,02±0,30	0,22±0,02	2,79±0,28	4,51±0,43	<LMD
1981/1980/1979	75,36±0,07	1,58±0,01	15,90±1,10	0,38±0,10	<LMD	1,83±0,17	<LMD
1978/1977/1976	100,00±24,66	<LMD	10,38±1,09	2,9±0,02	1,24±0,11	10,87±1,09	520,37±51,90
1975/1974/1973	<LMD	1,23±0,01	2,66±0,02	1,6±0,01	1,89±0,18	2,41±0,22	<LMD
1972/1971/1970	11,72±0,01	1,66±0,52	2,90±0,02	1,70±0,01	3,85±0,21	2,94±0,12	<LMD
LMD	0,018	0,012	0,009	0,004	0,005	0,005	0,043

Como não existe legislação que estabeleça valores máximos permitidos ou de toxicidade para os anéis de crescimento das árvores a discussão dos resultados foi baseada na comparação com trabalhos já existentes sobre o tema proposto, principalmente do estudo realizado por KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001), sobre elementos traços em solo e plantas.

6.5 Avaliação da concentração dos elementos essenciais as plantas

Elementos como K, Ca, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr e Ba estão presentes em maior concentração nas plantas, e a maioria desses elementos são considerados essenciais para o bom desenvolvimento das espécies vegetais, porém quando em excesso podem causar danos as mesmas.

A translocação dos elementos das raízes para a parte superior da planta, na maioria dos casos, é mínima, visto que as raízes acumulam os nutrientes. Por isso acredita-se que grande porcentagem da concentração dos elementos encontrados na parte aérea ou no tronco das árvores seja oriunda de fontes de poluição do ar.

O zinco, por exemplo, pode ser incorporado pelas plantas pela deposição aérea nas folhas. KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001) através de seus estudos consideraram que a faixa de 100 a 500 $\mu\text{g.g}^{-1}$ é tóxica para a maioria das plantas.

Considerando que concentrações acima de 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Zn sejam tóxicas às plantas, pode-se dizer que a amostra da Rua Pombal, nº 198 no Bairro Sumaré na cidade de São Paulo, apresentou valores acima do considerado tolerável, com 114,1 $\mu\text{g.g}^{-1}$, no período de 1957 a 1959. O mesmo pode ser observado para a amostra da Rua Pombal, nº 97 na Lapa, nos anos de 1975 a 1977, com concentração de 125,6 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Zn, também acima do limite de toxicidade.

Concentrações ainda maiores de zinco foram encontradas na amostra da Rua Valença, nº 169, no Bairro Sumaré (211,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$) no período de 1979 a 1981. No bairro da Lapa, na Avenida Mercedes, nº 830, nos anos de 1959 a 1961, a concentração de Zn foi de 432,2 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Na amostra coletada na Rua Bartira, nº 351 (Pompéia) foram determinadas concentrações de zinco acima do limite nos períodos de 1983-1985 e 1995-2006, variando de $108,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $278,1 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Zn. Na amostra 1, da Subprefeitura da Lapa, a maior concentração de Zn foi de $108,5 \mu\text{g.g}^{-1}$ no período de 2004 a 2006, ligeiramente superior ao limite considerado como tóxico. O mesmo comportamento foi observado para a amostra 2, coletada no mesmo local, no período de 1998 a 2000 com concentração de $115,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ de zinco.

Nos anéis de crescimento da amostra 2 do Campus do IPT no Butantã foram encontradas altas concentrações de zinco. Nos períodos de 1996-1998 e 1999-2001 as concentrações de Zn foram de $152,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $342,3 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. E para o período de 2005-2007 o teor de Zn foi de $255,0 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Dos anéis de crescimento das amostras coletadas no Campus da ESALQ somente as amostras 2 e 4 obtiveram concentrações de zinco acima do limite de $100 \mu\text{g.g}^{-1}$. Na amostra 2 as concentrações foram de $215,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ no período de 1991-1993 e $417,3 \mu\text{g.g}^{-1}$ entre 2000 e 2002. Na amostra 4 a concentração de Zn excedeu o limite somente no período de 1985-1987, com concentração de $259,9 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Em nenhuma das amostras as concentrações de zinco excederam o valor de $500 \mu\text{g.g}^{-1}$, considerado como o limite máximo tolerável pelas espécies vegetais.

O elemento Fe tem grande importância no desenvolvimento de plantas, porém quando absorvido pelas raízes possui dificuldade para ser transportado pelos tecidos vegetais, causando muitas vezes insuficiência desse nutriente em partes mais jovens da planta. Sua concentração em plantas é muito variável, geralmente entre 18 e $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$, porém podem ser encontradas concentrações maiores em árvores de grande porte, não existindo na literatura valores de concentração considerados como tóxicos.

Concentrações acima de $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$ foram observadas na amostra 2, coletada no Campus do IPT, para os períodos de 1996-1998 ($2245 \mu\text{g.g}^{-1}$), 1999-2001 ($1674 \mu\text{g.g}^{-1}$) e 2005-2007 ($1304 \mu\text{g.g}^{-1}$). No Campus da ESALQ em Piracicaba a amostra 2,

apresentou concentrações de $3882 \mu\text{g.g}^{-1}$, $16885 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $2206 \mu\text{g.g}^{-1}$ para os períodos de 1994-1996, 2000-2002 e 2003-2005, respectivamente.

Segundo KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001) a maioria das espécies de plantas superiores contêm concentrações de Rb entre 20 a $70 \mu\text{g.g}^{-1}$. Este elemento é facilmente absorvido pelas plantas e em altas concentrações pode ser bastante tóxico. Das amostras analisadas, somente a amostra 2, do Campus do IPT no Butantã excedeu o valor de $70 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Rb, com concentração de $92,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o período de 1999- 2001 e $181,2 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o período de 2005-2007.

O estrôncio possui pouca mobilidade, sendo dificilmente transportado das raízes ao topo das plantas. Desta forma este elemento é absorvido pelas plantas pelo processo de deposição foliar. Segundo KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001) a toxicidade do estrôncio em plantas começa a surgir quando a concentração deste elemento está em torno de $30 \mu\text{g.g}^{-1}$, dependendo da espécie vegetal. Das amostras analisadas, a da Rua Pombal, nº 198 no bairro Sumaré apresentou concentrações de $38,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $31,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Sr, para os períodos de 1972-1974 e 1975-1977, respectivamente. Ainda no mesmo bairro, na Rua Valença, nº 169, foram encontradas concentrações que variaram entre $30,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $37,6 \mu\text{g.g}^{-1}$, nos períodos de 1952-1954 e 1970-1979.

No bairro da Lapa, na Rua Pombal, nº 97, foi observada uma concentração de $42,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Sr, para o período de 1984 a 1986, enquanto que na Avenida Mercedes, nº 830 localizada no mesmo bairro, a concentração observada foi de $35,8 \mu\text{g.g}^{-1}$, no período de 1959 a 1961.

Na Avenida Pompéia, s/n (Pompéia) diversos períodos apresentaram concentrações elevadas de estrôncio, variando de $31,6 \mu\text{g.g}^{-1}$ a $42,2 \mu\text{g.g}^{-1}$, nos períodos de 1971-1979, 1983-1988 e 1992-1997. Outra amostra coletada no mesmo bairro, porém localizada na Avenida Bartira, nº 351, apresentou concentrações

elevadas de estrôncio para os períodos de 1986-1988 ($51,4 \mu\text{g.g}^{-1}$), 1995-1997 ($41,2 \mu\text{g.g}^{-1}$) e 2001-2003 ($46,6 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Para a amostra 2 coletada no Campus do IPT (Butantã) as concentrações de estrôncio foram ligeiramente superiores ao limite para os períodos de 1993-1995 ($42,4 \mu\text{g.g}^{-1}$) e de 1996-1998 ($47,1 \mu\text{g.g}^{-1}$). Porém concentrações muito superiores ao limite estabelecido foram observadas para os períodos de 1999- 2001 ($298,3 \mu\text{g.g}^{-1}$) e de 2005-2007 ($94,9 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Das amostras coletadas no Campus da ESALQ, somente a amostra 2 apresentou altas concentrações de Sr. No período de 1991 a 1993 a concentração de estrôncio foi de $194,0 \mu\text{g.g}^{-1}$, bem acima do limite tolerável. No período de 2000- 2002 a concentração de estrôncio diminuiu para $78,3 \mu\text{g.g}^{-1}$, e em seguida para o período de 2003-2005 a concentração foi de $50,0 \mu\text{g.g}^{-1}$, ainda acima do limite tolerável de $30 \mu\text{g.g}^{-1}$.

O elemento Bário é comumente encontrado nas plantas, e sua concentração é muito variada. Há pouco relatos sobre concentrações tóxicas de Ba em plantas, porém KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001) determinaram que concentrações de $220 \mu\text{g.g}^{-1}$ são moderadamente tóxicas. Nas amostras analisadas não foram observados valores superiores a $220 \mu\text{g.g}^{-1}$, entretanto na amostra 2 coletada no Campus do IPT apresentou concentração bem próxima para o período de 1999 a 2001 ($216,1 \mu\text{g.g}^{-1}$).

O Manganês é conhecido por ser rapidamente absorvido e translocado nas plantas, porém sua mobilidade é reduzida quando o fornecimento desse nutriente é limitado ou deficiente. Segundo estudo de KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001), a maioria das plantas começam a ser afetadas por um teor de Mn em torno de $500 \mu\text{g.g}^{-1}$. Em todas as amostras analisadas neste trabalho, não foram observados valores superiores ao definido pelo autor citado acima.

O Cálcio e o Potássio são essenciais ao desenvolvimento das plantas, são considerados macronutrientes, e estão presentes em altas concentrações nas espécies vegetais. Não são conhecidos efeitos tóxicos para plantas.

6.6 Avaliação das concentrações dos elementos traços de interesse toxicológico

6.6.1 Titânio

O titânio é um elemento não essencial as plantas, considerado relativamente disponível para a absorção, porém não prontamente móvel pela planta. Quando em concentrações elevadas podem causar manchas necróticas e cloróticas. Os níveis de Ti em plantas variam bastante, KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001) consideram normais valores entre 0,15 a 80 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Das amostras analisadas somente quatro locais apresentaram valores superiores a 80 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Na amostra da Rua Pombal, nº 198 (Sumaré) no período de 1954 a 1956 a concentração de Ti foi 163 $\mu\text{g.g}^{-1}$. A amostra 2 coletada na Subprefeitura da Lapa, durante o período de 1986 a 1988 apresentou concentração de Ti de 243 $\mu\text{g.g}^{-1}$, enquanto que no Campus do IPT, a amostra 2 apresentou concentrações de 222 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 978 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para os períodos de 1999-2001 e 2005-2007, respectivamente. Para as amostras coletadas no Campus da ESALQ em Piracicaba a amostra 5 apresentou concentração de 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o período de 1976 a 1978.

6.6.2 Vanádio

Quanto ao vanádio, não existe evidência de que esse elemento seja essencial para o crescimento de plantas superiores. Estudos comprovam uma grande variação

nas concentrações de V nas espécies vegetais, o que dificulta a análise de uma possível contaminação. Não foram encontrados na literatura valores de toxicidade para esse elemento.

6.6.3 Cromo

O cromo quando absorvido pelas raízes é, muitas vezes, acumulado por elas, diminuindo a translocação para a parte aérea da planta. Segundo KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001), concentrações de cromo acima de $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ nos tecidos vegetais já provocam alterações no desenvolvimento das plantas mais sensíveis, enquanto que concentrações acima de $30 \mu\text{g.g}^{-1}$ são consideradas tóxicas. Três pontos amostrais na cidade de São Paulo apresentaram valores acima deste limite. A amostra da Rua Traipu, s/n na Lapa, entre os anos de 1971 a 1973, apresentou $32 \mu\text{g.g}^{-1}$, enquanto que a amostra 2 da Subprefeitura da Lapa, apresentou concentração de $44 \mu\text{g.g}^{-1}$ no período de 1997 a 1995. No Campus do IPT, a amostra 2, apresentou concentrações $80 \mu\text{g.g}^{-1}$, $214 \mu\text{g.g}^{-1}$ e $67 \mu\text{g.g}^{-1}$, para os períodos de 1996-1998, 1999-2001 e 2005-2007, respectivamente. Finalmente, a amostra 2 coletada no Campus da ESALQ (Piracicaba) apresentou concentrações bem elevadas de cromo de $1278 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o período de 1994-1996, $31 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o período de 1997-1999, $357 \mu\text{g.g}^{-1}$ nos anos de 2000 a 2002 e 647 entre os anos de 2003 a 2005.

6.6.4 Cobalto

O cobalto é um metal facilmente absorvido pelas folhas, através da cutícula. Dados sobre poluição por cobalto são escassos, porém o Co é liberado na atmosfera a partir da queima do carvão e do óleo combustível. KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001) afirmam em seus estudos que concentrações de Co acima de $40 \mu\text{g.g}^{-1}$ causam diminuição no rendimento de suas funções. Das amostras analisadas nenhuma apresentou concentrações superiores a este valor.

6.6.5 Níquel

O níquel é facilmente absorvido pelas raízes e a faixa de quantidades excessivas ou tóxicas para as plantas varia de 10 a 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Porém, a maioria das espécies são afetadas por concentrações mais baixas de níquel, variando entre 10 a 30 $\mu\text{g.g}^{-1}$. (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001). As amostras 2 e 4 coletadas no Campus da ESALQ (Piracicaba) ultrapassaram o limite de 30 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Na amostra 2 as concentrações de Ni foram de 581 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o período de 1994-1996, 136 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para os anos de 2000 a 2002 e 286 para o período de 2003 a 2005. Já na amostra 4 a concentração ficou bem próxima ao limite tolerável, ou seja, 32 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Ni, no período de 1985 a 1987.

6.6.6 Cobre

O teor de cobre nas plantas é extremamente variado, alcançando altos níveis nas raízes e cascas. Na parte aérea geralmente não ultrapassa valores superiores a 20 $\mu\text{g.g}^{-1}$. KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001) indicam que o limite de toxicidade para de Cu é de 30 $\mu\text{g.g}^{-1}$, acima deste valor o desenvolvimento das espécies vegetais já pode ser afetado negativamente. Na Avenida Mercedes, nº 830 na Lapa os anéis de crescimento para o período de 1986 a 1988 apresentou concentração de Cu de 39 $\mu\text{g.g}^{-1}$. A amostra da Rua Bartira, na vila Pompéia apresentou 162 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Cu nos anos de 1983 a 1985 e uma redução para 46 $\mu\text{g.g}^{-1}$ no período de 2001 a 2003. Na Subprefeitura da Lapa, a amostra 1 apresentou concentração de Cu de 84 $\mu\text{g.g}^{-1}$ nos anos de 1983 a 1985 e amostra 2, do mesmo local, concentrações de 47 $\mu\text{g.g}^{-1}$ e 34 $\mu\text{g.g}^{-1}$, para os períodos de 1986-1988 e 1998-2000, respectivamente. No Campus do IPT, a amostra 2 apresentou altas concentrações de Cu, 89 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o período de 1999-2001 e 53 $\mu\text{g.g}^{-1}$ para o período de 2005-2007. Na amostra 2, coletada em Piracicaba no Campus da ESALQ, as concentrações de Cu nos períodos de 1991 a 1993 (41 $\mu\text{g.g}^{-1}$), 1994 a 1996 (43 $\mu\text{g.g}^{-1}$), 1997 a 1999 (59 $\mu\text{g.g}^{-1}$) e 2003 a 2005 (32 $\mu\text{g.g}^{-1}$) são superiores aos valores considerados como tóxicos.

6.6.7 Chumbo

O chumbo tem elevada toxicidade para as plantas e os animais. Segundo KABATA-PENDIAS e PENDIAS (2001), a concentração fitotóxica de chumbo em plantas varia de $30 \mu\text{g.g}^{-1}$ à $300 \mu\text{g.g}^{-1}$, dependendo da espécie vegetal. No presente estudo consideram-se tóxicas concentrações de Pb acima de $30 \mu\text{g.g}^{-1}$, sendo assim cinco amostras apresentaram valores superiores a este limite.

A amostra da Rua Bartira, nº 351 (Pompéia) apresentou $58 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Pb para o período de 1983 a 1985. No Campus do IPT, na amostra 2 a concentração de Pb foi de $123 \mu\text{g.g}^{-1}$ no período de 1999 a 2001, enquanto que no Campus da ESALQ, em Piracicaba, a amostra 2 excedeu ligeiramente o limite de toxicidade apresentando $33 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Pb para os anos 2000 a 2002 e o mesmo ocorreu na amostra 4 onde foi observada uma concentração de chumbo de $35 \mu\text{g.g}^{-1}$ para o período de 1979 a 1981. Por outro lado na amostra 5, do Campus da ESALQ, foi observada uma concentração de $520 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Pb, para o período de 1976 a 1978, ultrapassando a concentração máxima tolerável de $300 \mu\text{g.g}^{-1}$.

O chumbo foi largamente utilizado como aditivo na gasolina, porém a partir de 1989 foi proibida sua utilização para esse fim. Uma das expectativas desse estudo era uma contínua diminuição da concentração do chumbo nos anéis de crescimento das árvores a partir deste ano. Pelos resultados obtidos pudemos verificar que as concentrações acima do limite tolerável foram alcançadas em sua maioria nos anos anteriores a proibição da utilização do chumbo como aditivo, como observado nas amostras da Rua Bartira, Vila Pompéia, e nas amostras 4 e 5 do Campus da ESALQ em Piracicaba. Somente as amostras 2 do Campus da ESALQ (Piracicaba) e do Campus do IPT apresentaram concentrações superiores ao limite tolerável em anos mais recentes, com concentrações de 33 e $123 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Pb, respectivamente.

Uma possível explicação para essas concentrações de chumbo encontradas é que estas não sejam provenientes de fontes emissoras de origem veicular, e sim, sejam oriundas de outras fontes de poluição, como a industrial.

6.7 Metais oriundos das Emissões Veiculares

Na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), um dos maiores aglomerados urbanos do mundo, as fontes de contaminação do ar atmosférico são relacionadas aos processos industriais e à intensa frota de veículos leves e pesados. Entretanto, nos últimos anos a queima de combustíveis pela frota veicular tem sido considerada a principal fonte de poluentes atmosféricos. Estima-se que em 2003, 1/3 do total de 7,5 milhões de veículos circulavam diariamente na RMSP (Região Metropolitana de São Paulo). Esta frota veicular contribuiu com mais de 90% das emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) e mais de 40% das emissões de dióxido de enxofre (SO₂) e material particulado (MP). No material particulado estão presentes os metais traços, como cádmio, chumbo e cobre, que merecem atenção especial devido à elevada toxicidade sobre os organismos, ocasionando efeitos danosos à longo prazo (FONTENELE *et al.*, 2009).

A composição do combustível utilizado pode modificar os teores de metais presentes na exaustão dos motores. Quando se utiliza como combustível diesel ou gasolina, em média, aproximadamente 20% dessas emissões se distribuem entre teores de prata, bário, cádmio, cobalto, cromo, cobre, manganês, molibdênio, níquel, chumbo, antimônio, titânio, estrôncio, vanádio e zinco. Os 80% restante de emissões são representados por teores de alumínio, cálcio, ferro e silício.

Porém a emissão de poluentes não ocorre somente na queima dos combustíveis, o desgaste das peças do motor, por exemplo, podem liberar elementos como Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Cu, Mo. O Cu pode ser liberado devido ao desgaste dos rolamentos e de outros componentes do motor. Elementos como S, Pb, Fe, Al, Si, Cl, Br podem ser

encontrados no óleo do motor devido à presença de aditivos ou à contaminação por desgaste (SILVA, 2007).

Segundo ALMEIDA *et al.* (2004) os trabalhos mais recentes mostram o Cl, K, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba e Pb como os principais elementos traços emitidos pelos veículos automotores.

FONTENELE *et al.* (2009) afirmam que estudos de avaliação do inventário de emissões de poluentes atmosféricos da frota veicular de São Paulo, a partir de túneis, mostraram que em média os veículos são responsáveis pela emissão de $14 \mu\text{g.km}^{-1}$ de chumbo e por $261 \mu\text{g.km}^{-1}$ de cobre.

Retomando a expectativa da diminuição dos índices de chumbo após 1989, as concentrações podem não ter diminuído pelo fato de não serem emitidas somente na queima dos combustíveis, mas também pela queima de óleos lubrificantes, e pelo desgaste das peças dos veículos automotores. Isso explicaria a não redução, somado aos transportes que ainda utilizam chumbo como aditivo em seus combustíveis.

Acredita-se que a principal fonte de emissão desses poluentes nos pontos amostrais seja oriunda do intenso tráfego veicular, já que em algumas amostras as concentrações dos principais elementos (Pb, Ni, Cr, Cu) aumentaram e diminuíram nos mesmos anos, em proporções diferentes, indicando que os poluentes sejam oriundos da mesma fonte de poluição. Este comportamento pode ser observado na Figura 6.4 que apresenta as concentrações de Cr, Ni, Pb e Cu para a amostra 2 coletada no Campus do IPT no Bairro Butantã.

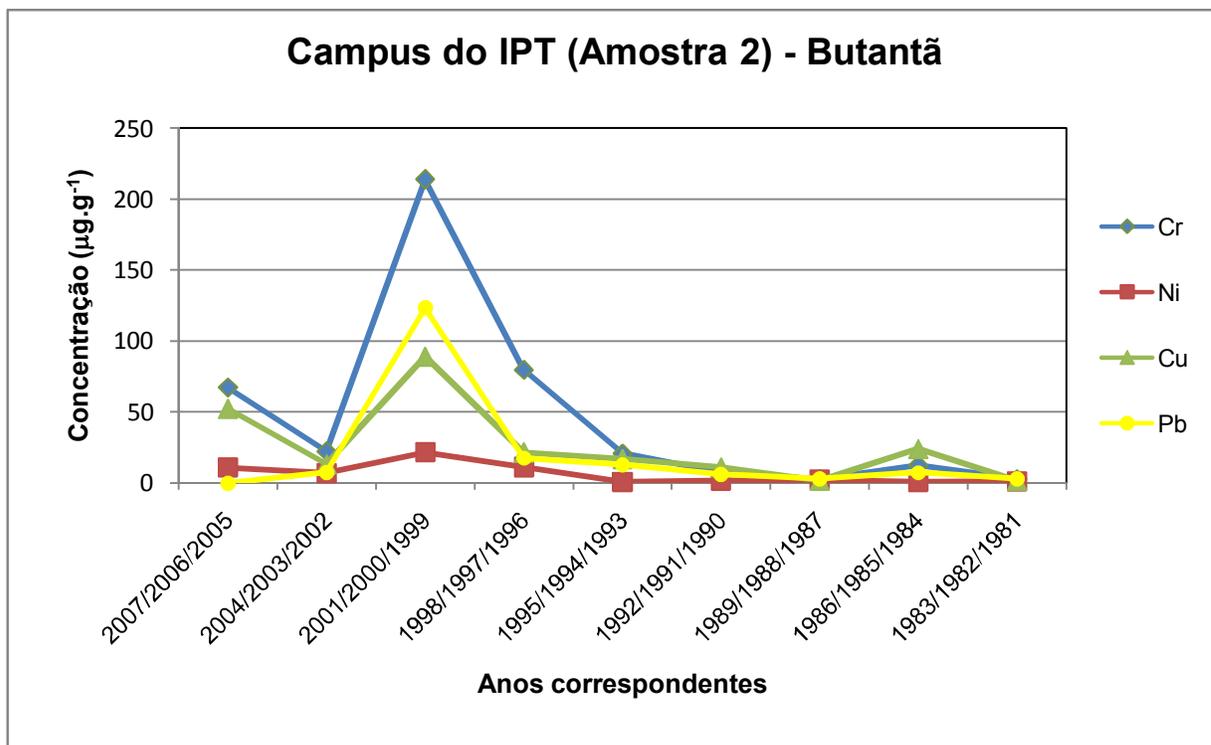


Figura 6.4 – Concentrações de Cr, Ni, Pb, Cu ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) na amostra 2 coletada no Campus do IPT (Butantã).

Os elementos Cr, Ni, Cu e Pb apresentam um aumento considerável em suas concentrações no período de 1999 a 2001. Para os outros períodos observa-se que a variação da concentração apresenta a mesma tendência.

A amostra da Rua Bartira, na Vila Pompéia apresenta a mesma tendência, como pode ser visualizado na Figura 6.5.

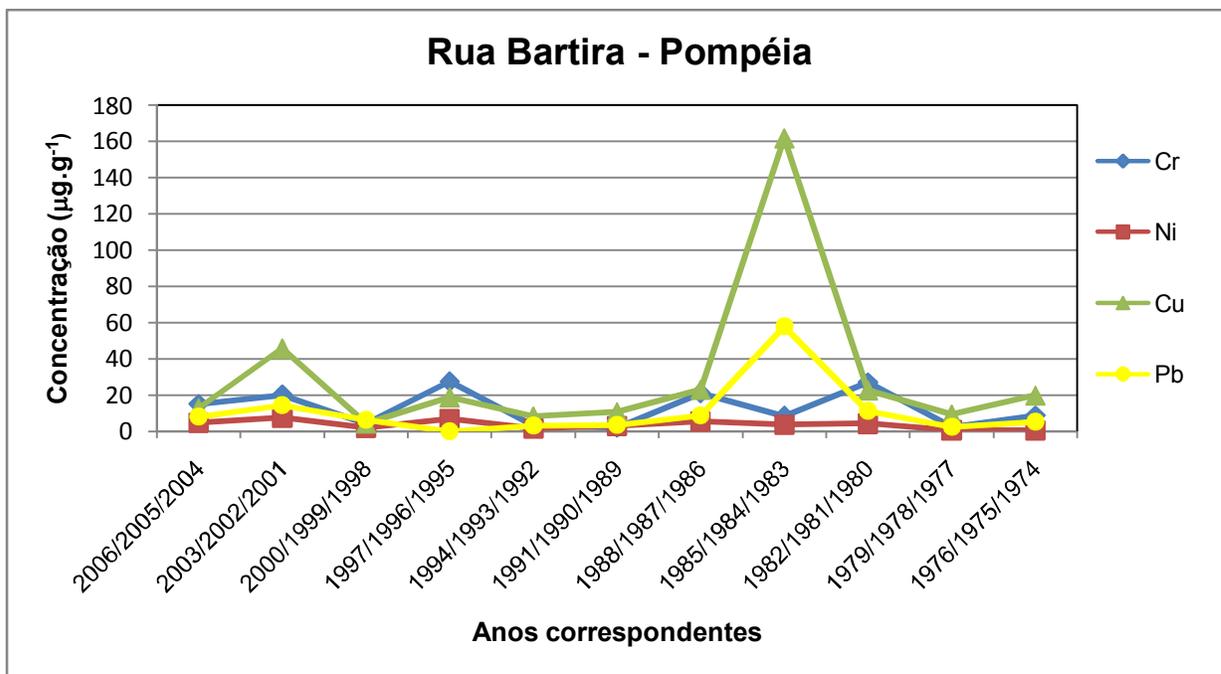


Figura 6.5 – Concentrações de Cr, Ni, Pb, Cu ($\mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra coletada na Rua Bartira, Vila Pompéia.

As concentrações de Cr, Ni, Pb, Cu crescem ou decrescem para o mesmo período, indicando a possibilidade de uma única fonte de emissão, com exceção do período de 1983 a 1985, onde podemos observar um aumento na concentração de chumbo e cobre, mas o mesmo não se observa para cromo e níquel.

6.8 Amostras coletadas no Campus da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ (Piracicaba/SP)

As amostras de 1 a 5 foram coletadas em pontos próximos na Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ) em Piracicaba, com o objetivo de realizar um comparativo entre esta área, mais florestada, com grande quantidade de área verde e tráfego menos intenso e as áreas com intenso tráfego veicular (Bairros de São Paulo). Esperava-se que as concentrações dos elementos traços fossem menores nos pontos

amostrais do Campus da ESALQ, mas isto não foi observado para todas as amostras, como pode ser observado pelas Figuras 6.6 a 6.10.

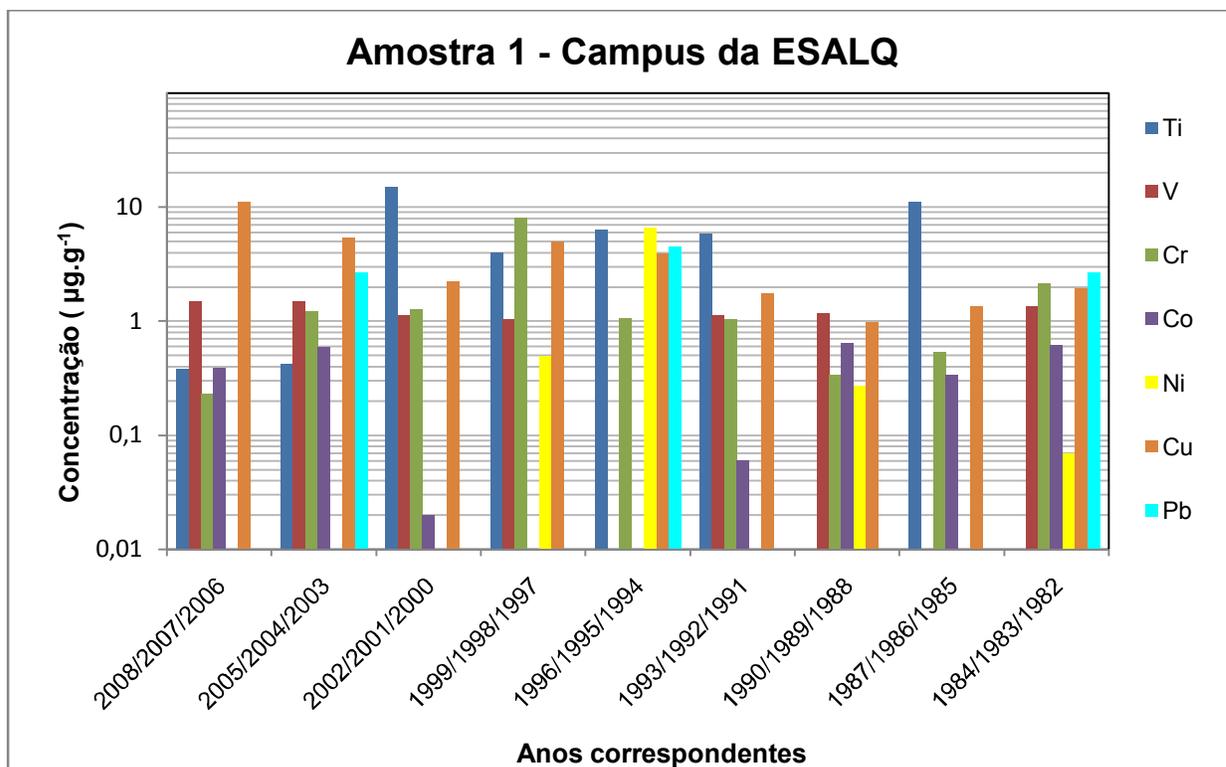


Figura 6. 6 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 1 do Campus da ESALQ.

Na amostra 1, nenhum dos elementos traços ultrapassou os limites considerados tóxicos.

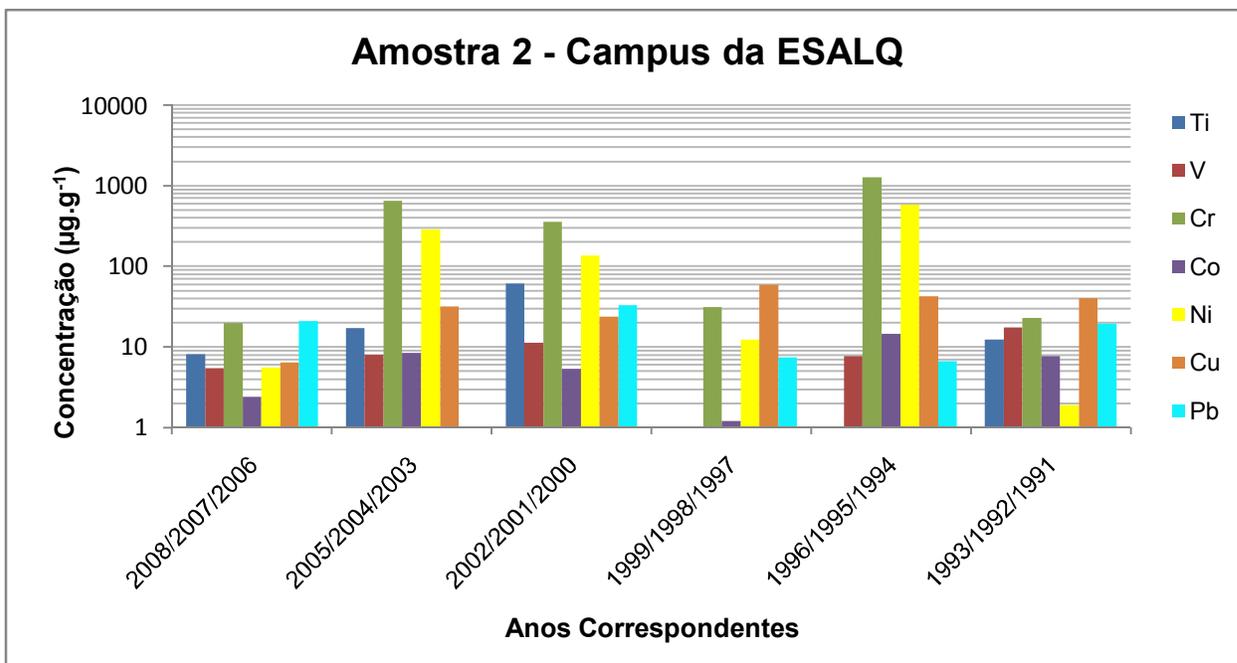


Figura 6.7 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) para a amostra 2 do Campus da ESALQ.

Na amostra 2 os elementos traços apresentaram concentrações bem elevadas, o que não era esperado. Para o cromo, com limite tolerável de $30 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, a amostra 2 apresentou concentrações de $12781 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $357 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e $647 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, para os períodos de 1994 a 1996, 2000 a 2002, e 2003 a 2005, respectivamente.

As concentrações de Ni também foram excessivamente altas, atingindo o valor de $581 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ nos anos de 1994 a 1996, $135 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ no período de 2000 a 2002 e 286 para os anos de 2003 a 2005.

As concentrações de cobre excederam os valores limites em metade dos anos amostrados.

No caso do Pb, a concentração de $33 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ foi ligeiramente superior ao limite tolerável ($30 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) no período de 2000 a 2002.

De maneira geral, observamos que na amostra 2 as concentrações mais elevadas de Cr, Ni, Cu e Pb foram observadas no período de 1994 a 2002, ultrapassando os limites de toxicidade, indicando a possibilidade de uma única fonte de emissão e que posteriormente esta foi controlada ou desativada, visto que as concentrações diminuíram consideravelmente a partir de 2003.

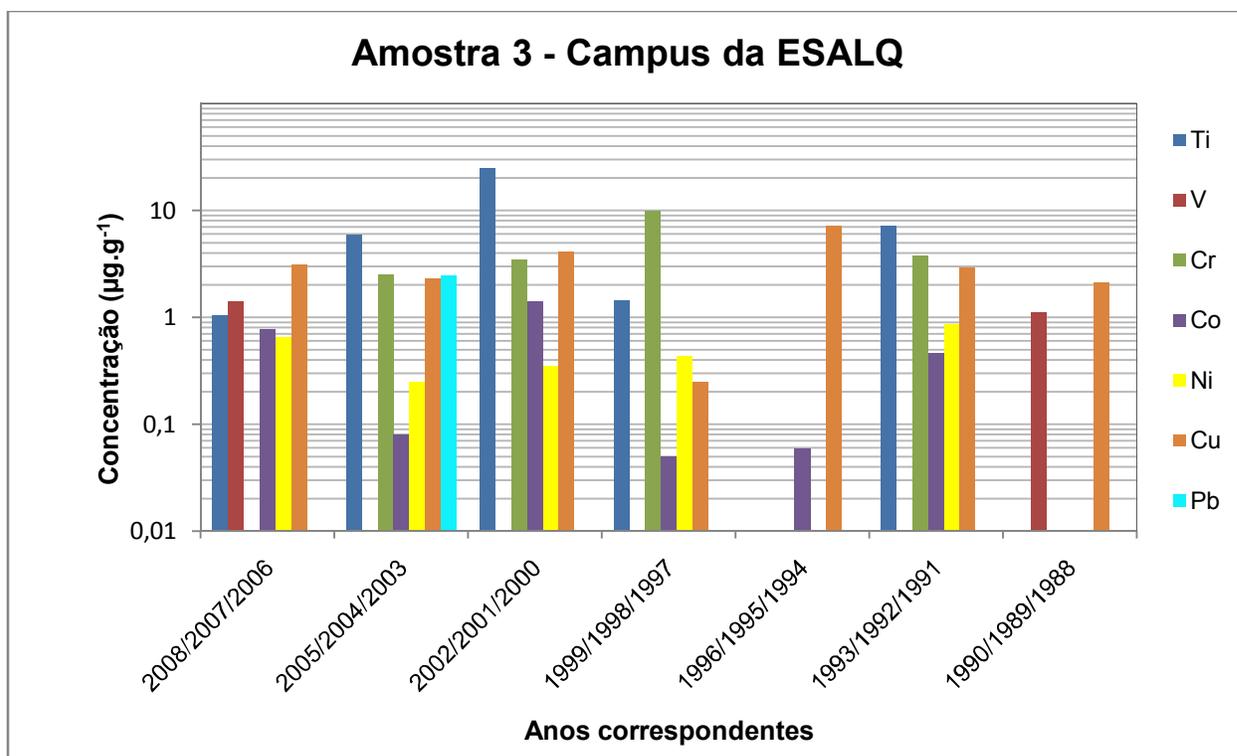


Figura 6. 8 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 3 do Campus da ESALQ.

Na espécie 3 as concentrações dos elementos traços não ultrapassaram os limites de toxicidade.

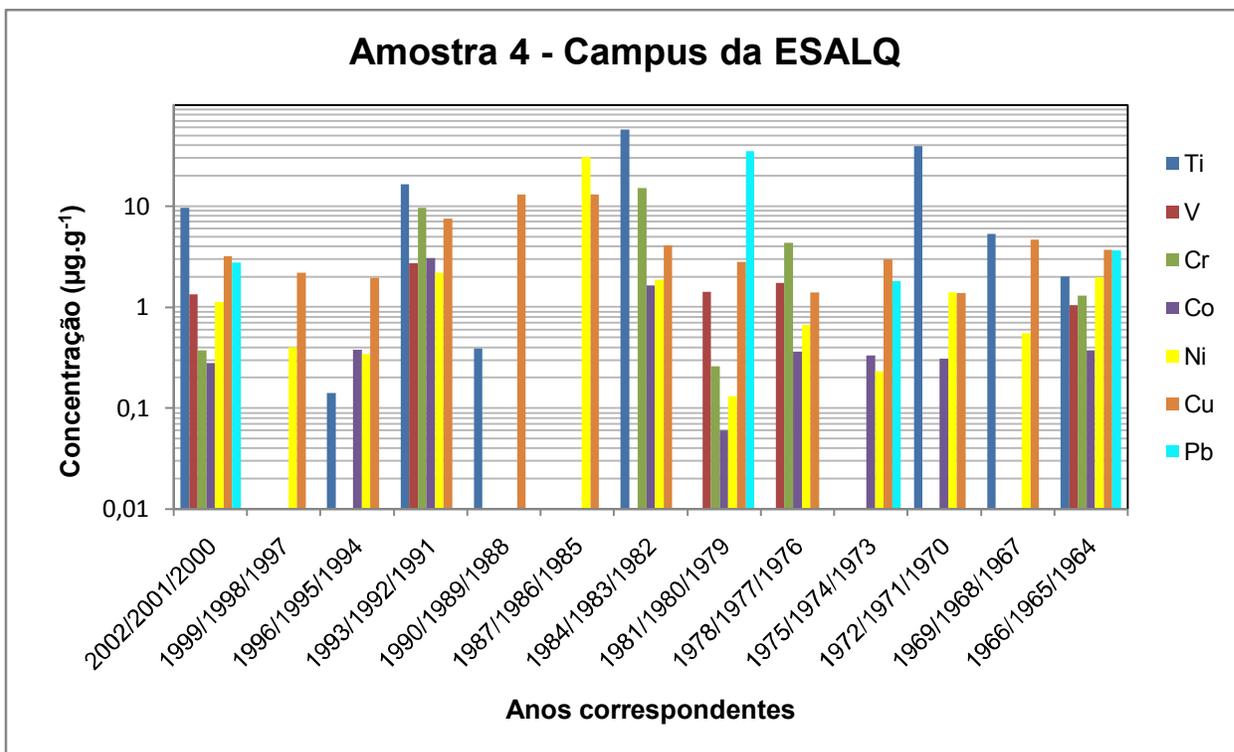


Figura 6. 9 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 4 do Campus da ESALQ.

A amostra 4 apresentou concentrações de Ni e Pb um pouco acima do limite de $30 \mu\text{g.g}^{-1}$. A concentração de Ni foi de $32 \mu\text{g.g}^{-1}$ nos anos de 1985 a 1987 e a concentração de Pb foi de 35 no período de 1979 a 1981. Os demais elementos traços encontrados na amostra 4 apresentaram concentrações consideradas normais.

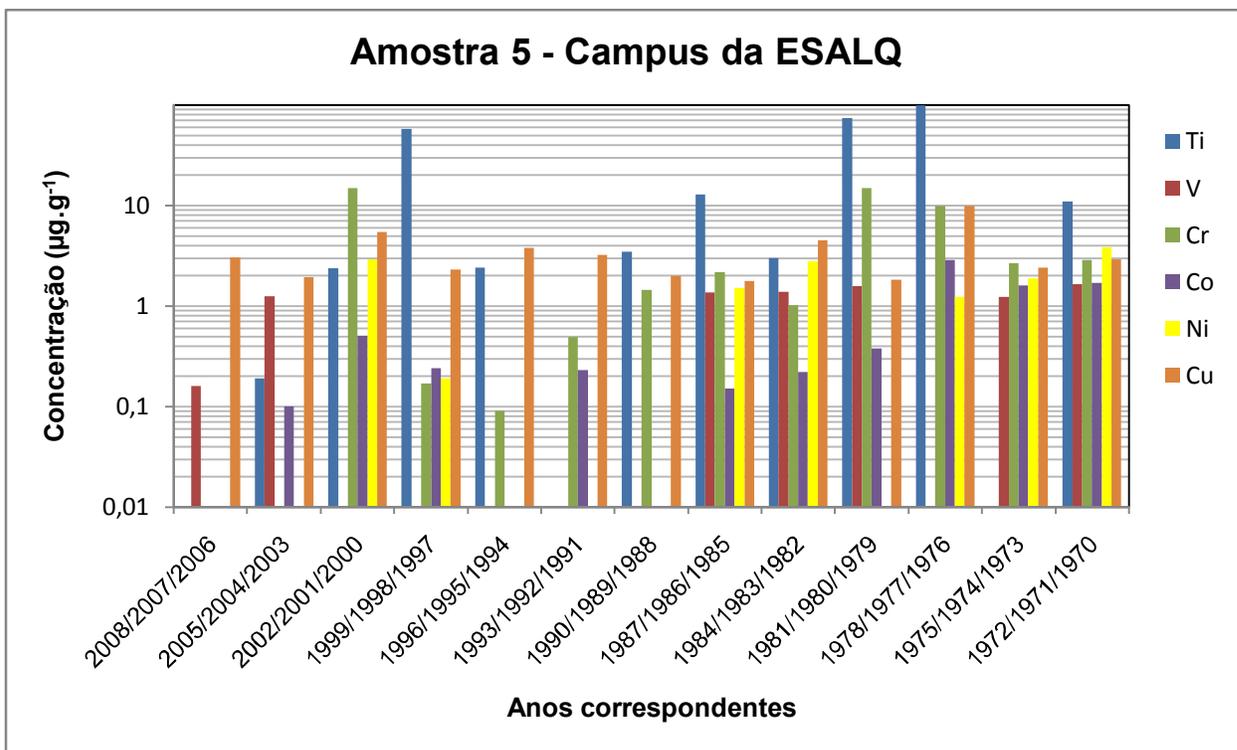


Figura 6. 10 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 5 do Campus da ESALQ.

Na Figura 6.10 o elemento Pb não foi ilustrado, pois apresentou concentração acima do limite de detecção somente no período de 1976 a 1978, porém neste período a concentração foi extremamente elevada ($520 \mu\text{g.g}^{-1}$) muito acima do limite tolerável de $30 \mu\text{g.g}^{-1}$. Comportamento semelhante para o mesmo período foi observado para o Ti com concentração de $100 \mu\text{g.g}^{-1}$, acima do considerado tóxico de $80 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Na busca por informações que justificassem os altos índices de metais em algumas amostras do Campus da ESALQ verificamos que até outubro de 1986, a Rodovia Luiz de Queiroz tinha outro traçado e esta passava muito próximo ao local onde se situam as Tipuanas amostradas. Isto pode explicar as altas concentrações de Cr, Ni, Cu e Pb em algumas dessas amostras, com exceção da amostra 2.

Outra possível explicação é que nos bairros de São Paulo os metais tenham sido incorporados pelas Tipuanas principalmente pela deposição nas partes aéreas, pelas

cutículas foliares, pois o solo encontra-se quase que totalmente impermeabilizado, dificultando o contato do metal com o solo e conseqüentemente a incorporação do metal pelas raízes das árvores. Já no Campus da ESALQ, como o solo não é impermeabilizado, as Tipuanas podem ter tido maior facilidade na incorporação desses metais pelas raízes e pela deposição nas folhas, aumentando sua concentração nos anéis de crescimento.

As Figuras 6.11 a 6.13 apresentam as concentrações médias para as cinco amostras coletadas no Campus da ESALQ em Piracicaba.

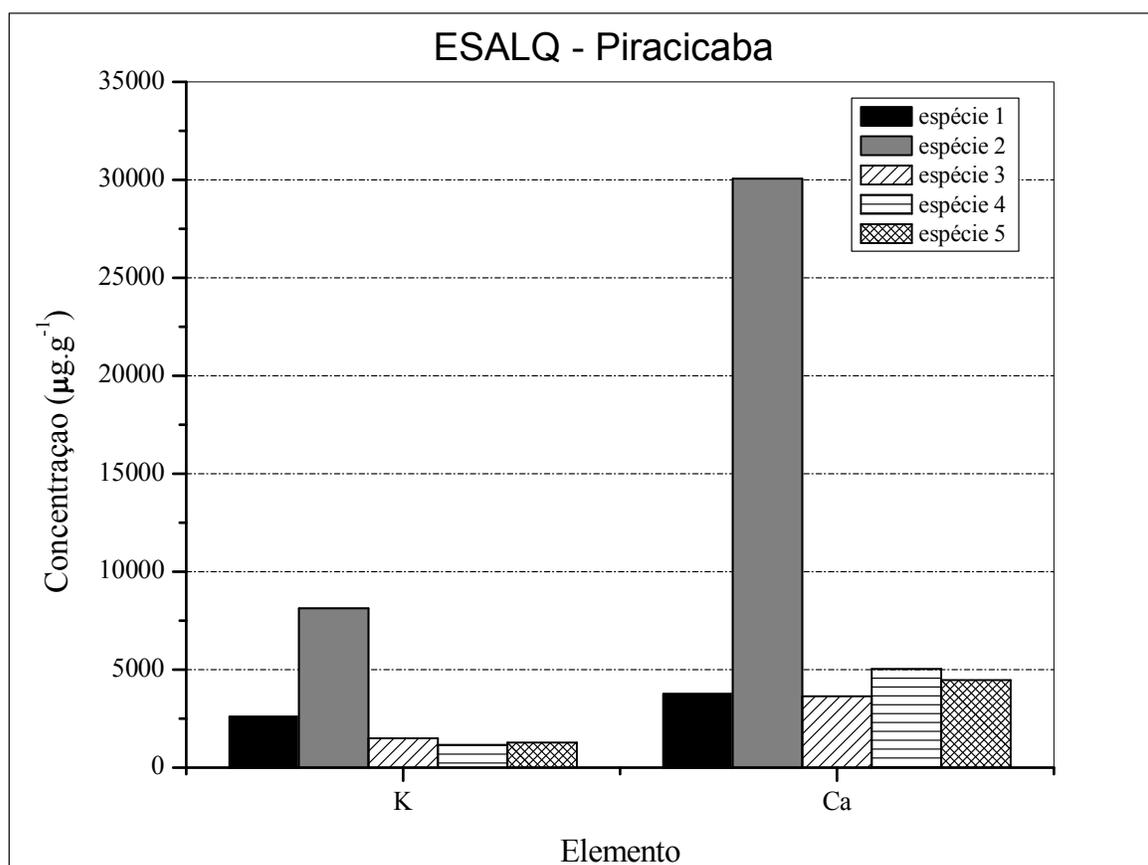


Figura 6.11 - Concentrações médias de K e Ca para as cinco amostras coletadas no Campus da ESALQ.

Como pode ser visto pela Figura 6.10 as concentrações médias de K e Ca para quatro das cinco amostras são bem próximas, com exceção da amostra 2.

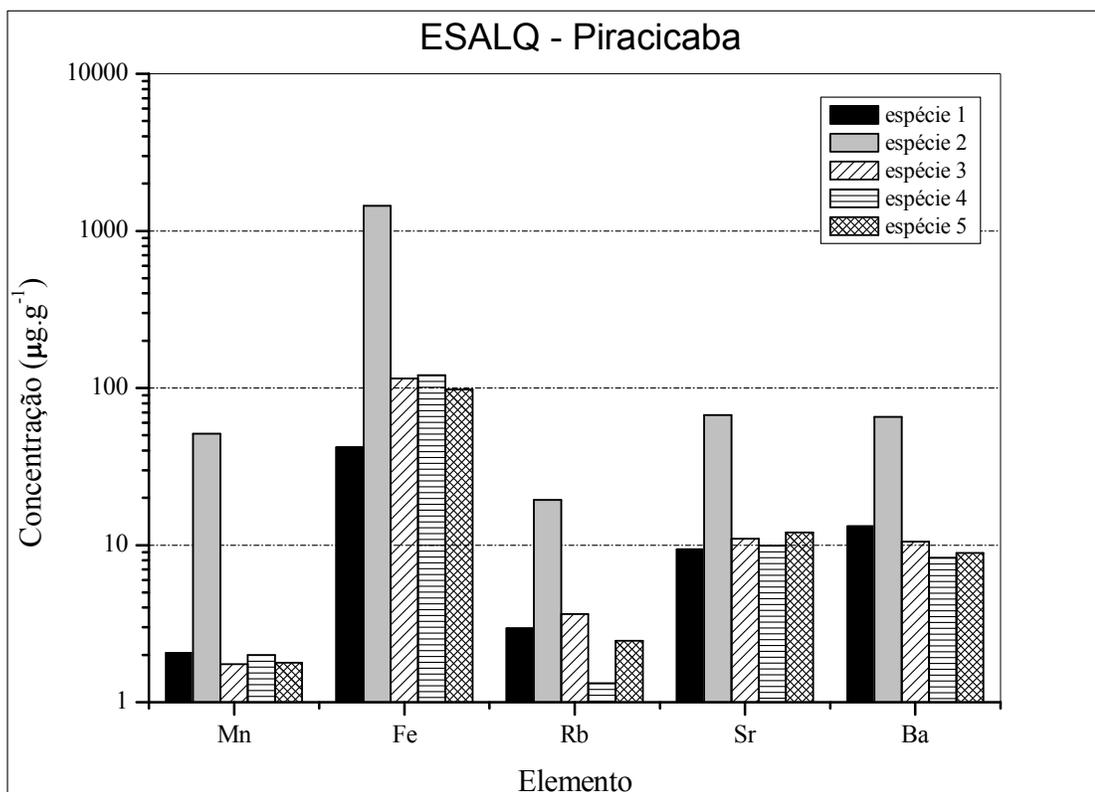


Figura 6.12 - Concentrações médias de Mn, Fe, Rb, Sr e Ba para as cinco amostras coletadas no Campus da ESALQ.

As concentrações médias de Mn, Fe, Rb, Sr e Ba na amostra 2 são mais elevadas do que as observadas para as outras quatro amostras.

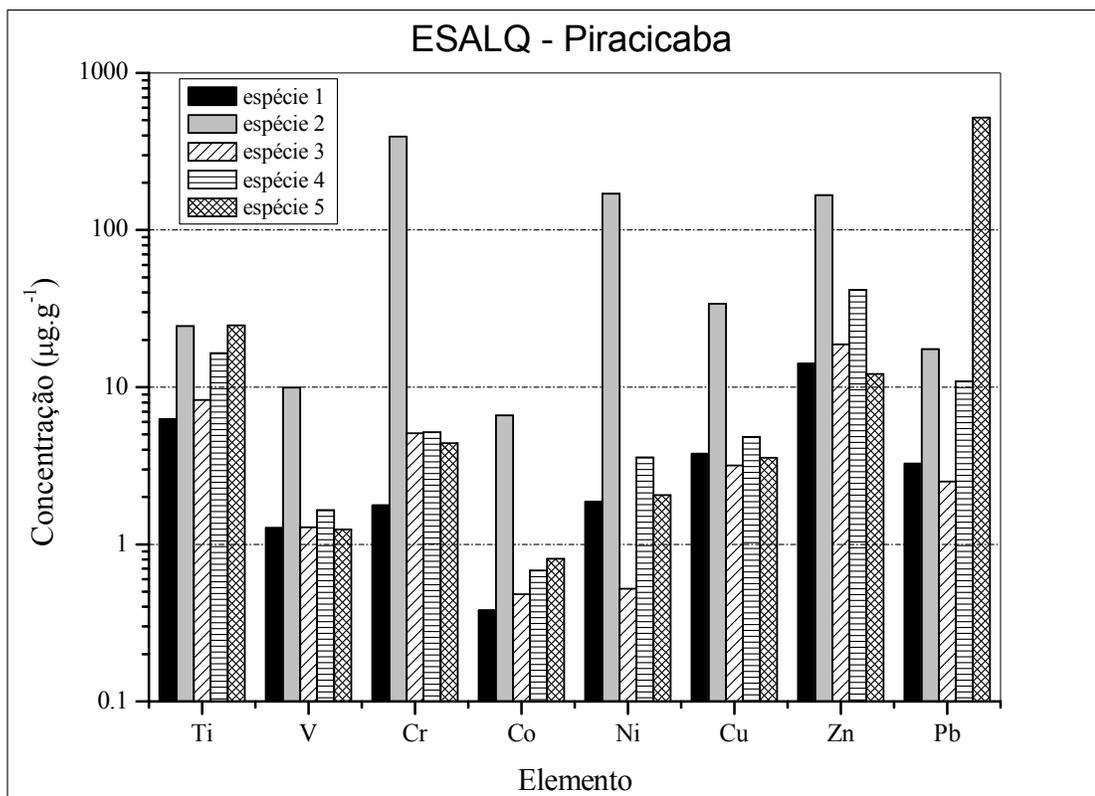


Figura 6.13 - Concentrações médias de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn e Pb para as cinco amostras coletadas no Campus da ESALQ.

Na amostra 2, as concentrações médias para todos os elementos são mais elevadas do que nas outras amostras com exceção de Ti e Pb, indicando que esta amostra se comporta de maneira diferente das outras quatro.

6.9 Amostras coletadas no Campus do IPT, Bairro Butantã, São Paulo

Nas Figuras 6.14 e 6.15 são apresentadas as concentrações dos elementos de maior toxicidade para as amostras 1 e 2, coletadas no Campus do IPT, no Bairro Butantã.

Na amostra 1 do Campus do IPT as concentrações de, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, não ultrapassam os limites de toxicidade, enquanto que na amostra 2 vários deles ultrapassaram o limite considerado tóxico, como já explicado anteriormente.

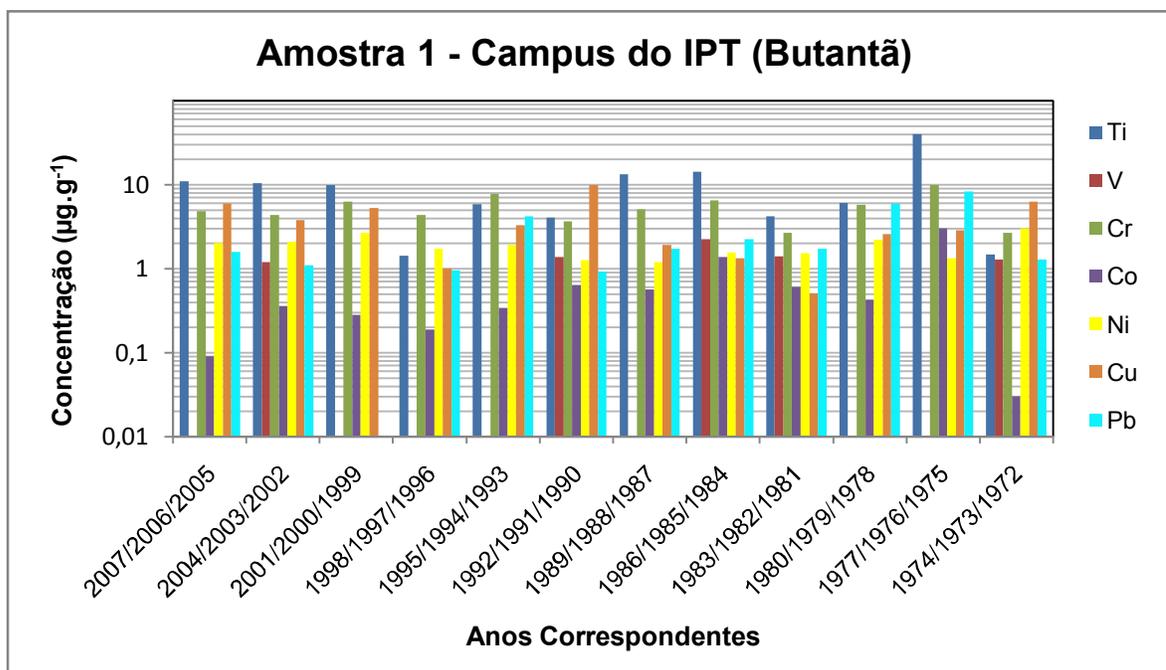


Figura 6. 14 – Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 1 do Campus do IPT - Butantã.

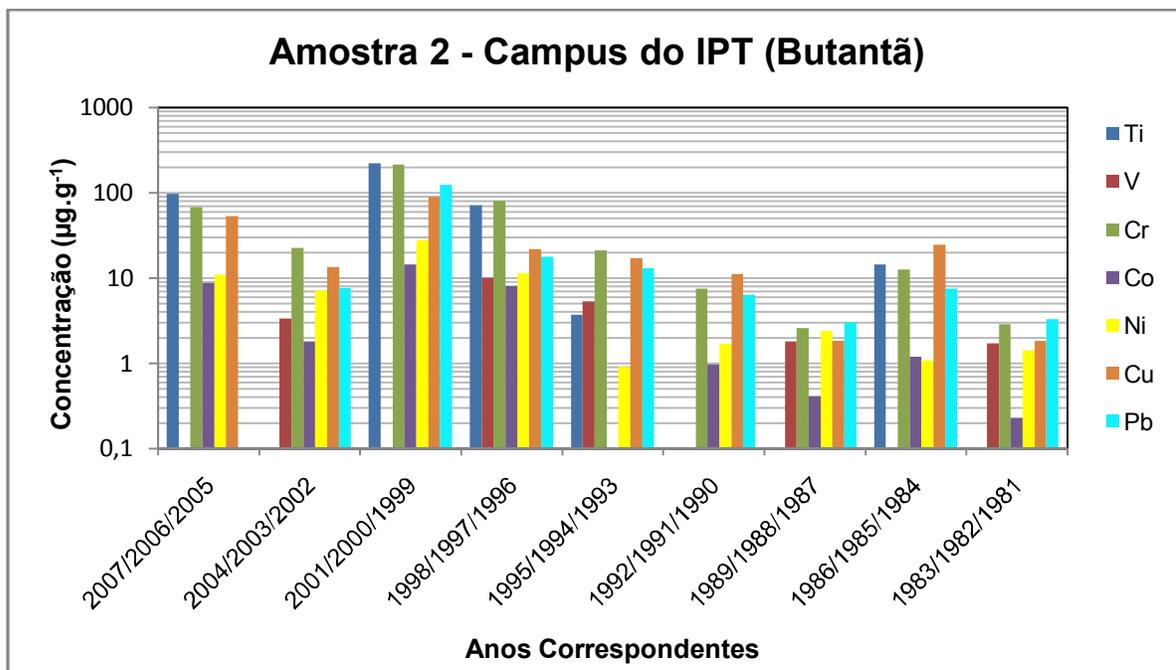


Figura 6. 15 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 2 do Campus do IPT - Butantã.

Comparando-se as concentrações médias das amostras 1 e 2 coletadas no Campus do IPT no Butantã em São Paulo, pode-se observar que as concentrações médias na amostra 2, são maiores que as da amostra 1 para todos os elementos, tanto os essenciais quanto os de maior toxicidade, como pode ser observado pelas Figuras 6.16 a 6.18.

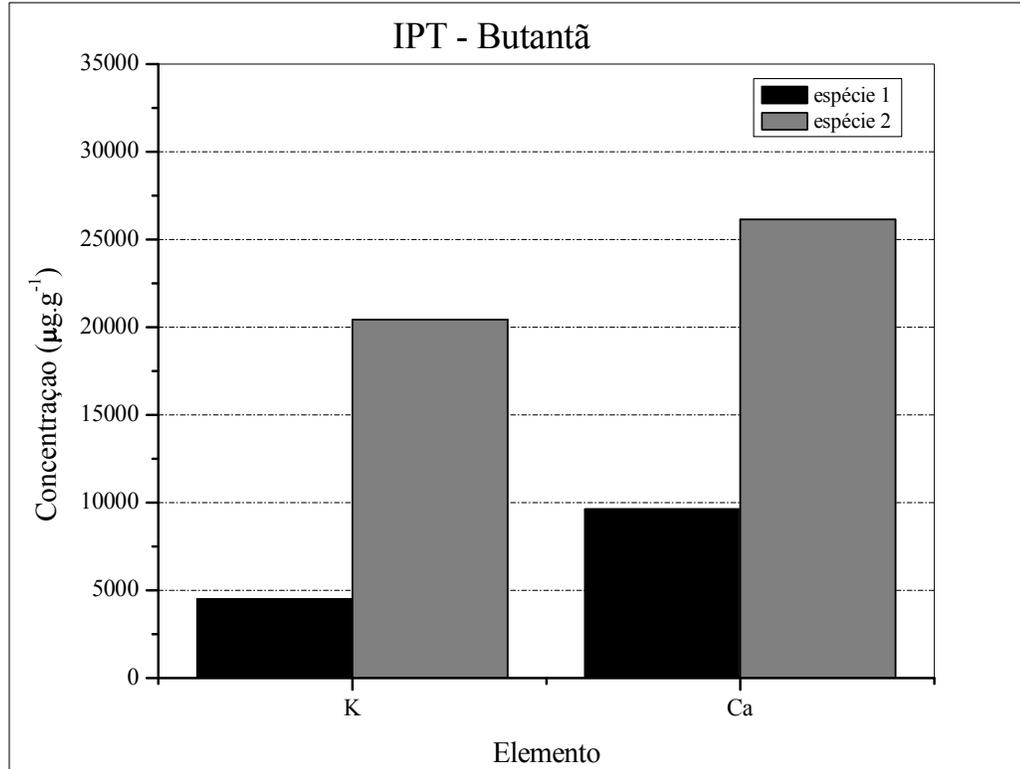


Figura 6.16 - Concentrações médias de K e Ca para as duas amostras coletadas no Campus do IPT- Butantã.

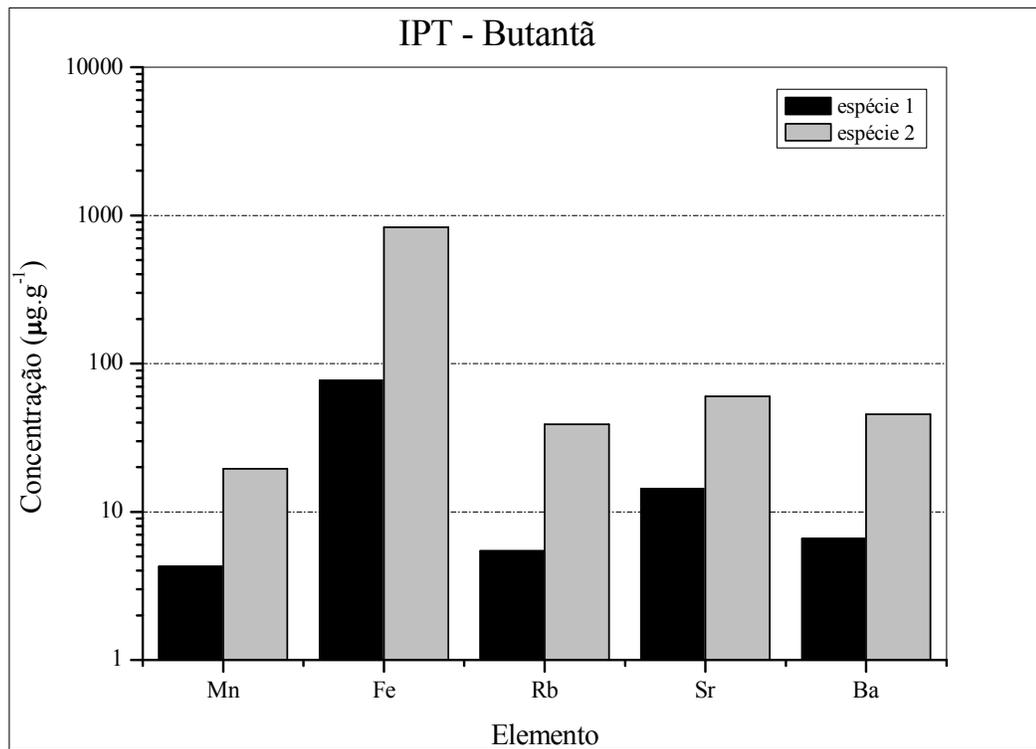


Figura 6. 17 - Concentrações médias de Mn, Fe, Rb, Sr e Ba para as duas amostras coletadas no Campus do IPT- Butantã.

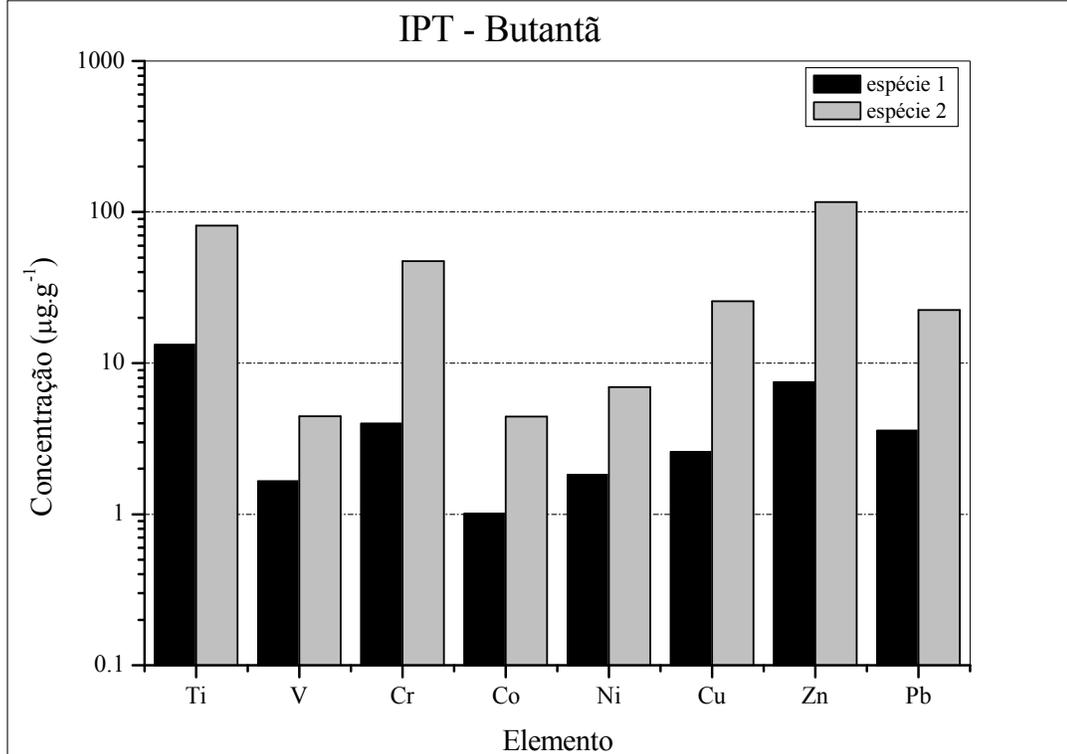


Figura 6. 18 - Concentrações médias de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn e Pb para as duas amostras coletadas no Campus do IPT- Butantã.

6.10 Amostras coletadas na Subprefeitura da Lapa.

Na Subprefeitura da Lapa também foram coletados anéis de crescimento de duas árvores. As Figuras 6.19 e 6.20 apresentam as concentrações para os elementos de maior toxicidade nas amostras 1 e 2, respectivamente.

Para a amostra 1 da Subprefeitura da Lapa, somente o elemento Cu apresentou concentração acima do limite de toxicidade para o período de 1983 a 1985, o que pode ser melhor visualizado no gráfico *Box plot* apresentado no anexo A8.

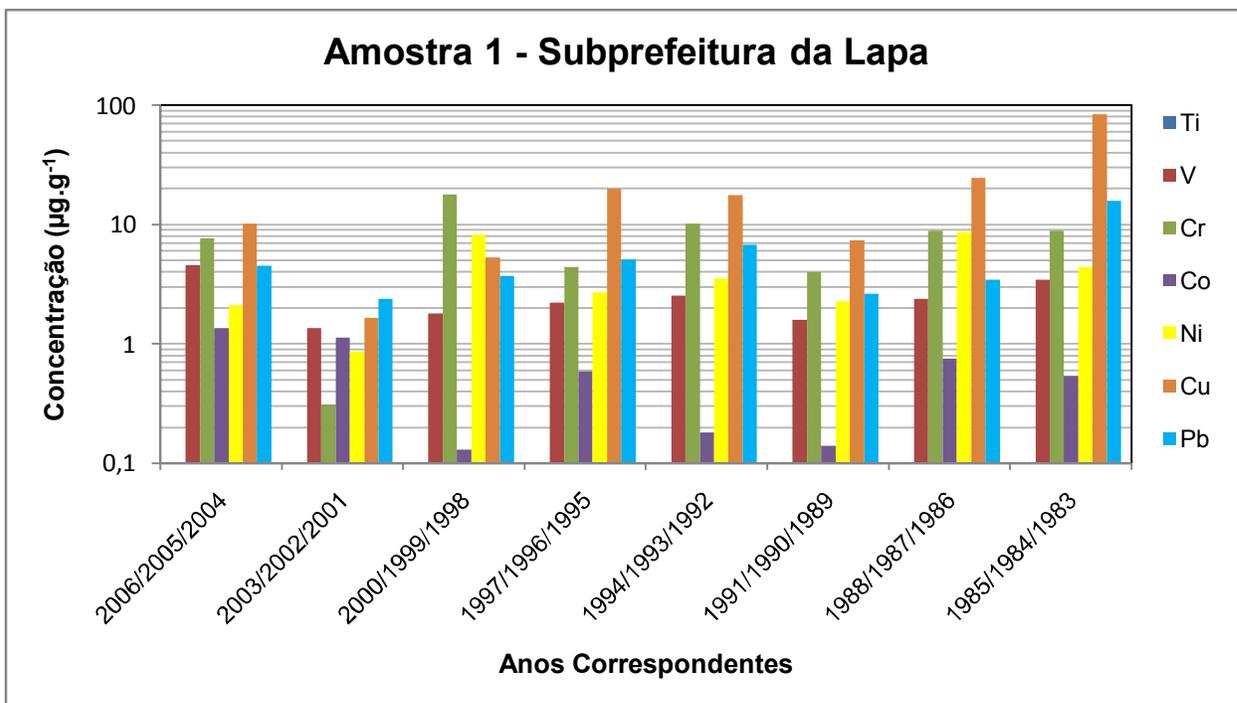


Figura 6. 19 – Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 1 da Subprefeitura da Lapa.

As concentrações dos elementos potencialmente tóxicos para a amostra 2 da Subprefeitura da Lapa foram superiores ao limite tolerável para Ti, Cr e Cu.

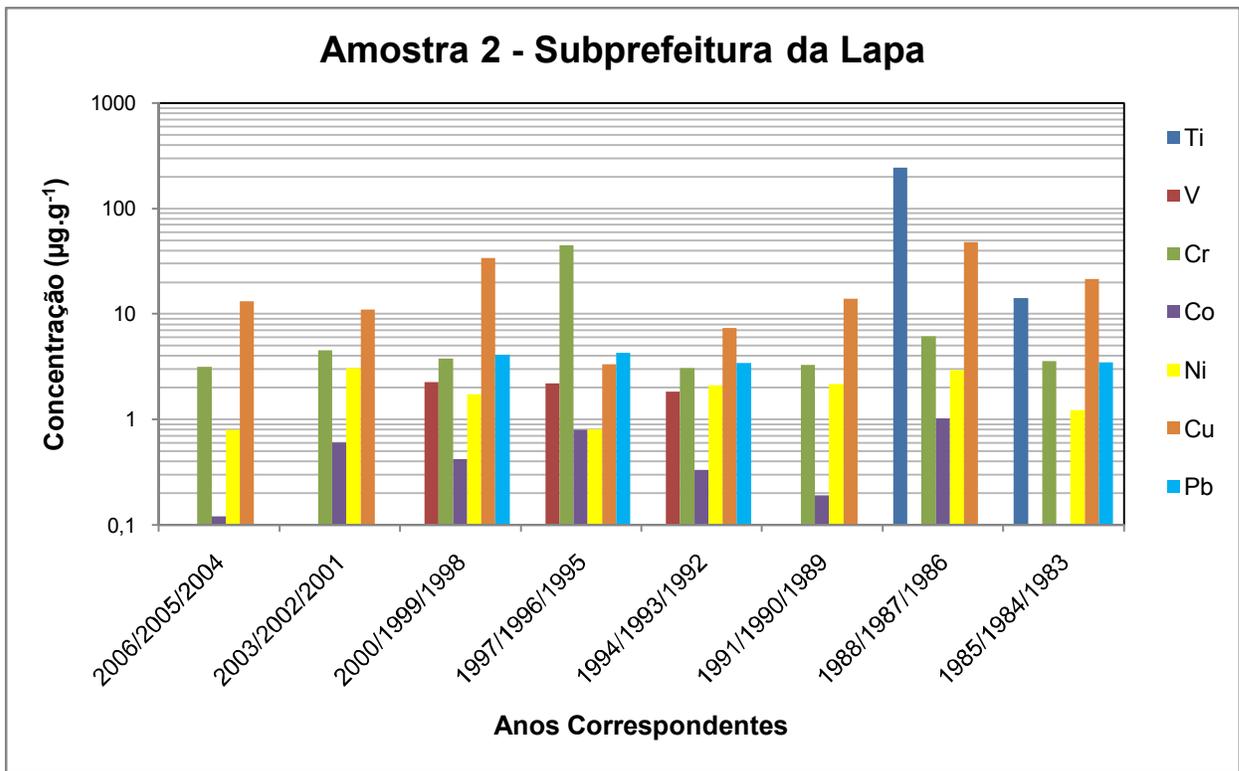


Figura 6. 20 - Concentrações de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu e Pb ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para a amostra 2 da Subprefeitura da Lapa.

As Figuras 6.21 a 6.23 representam as concentrações médias para os elementos coletados nas duas amostras da Subprefeitura da Lapa.

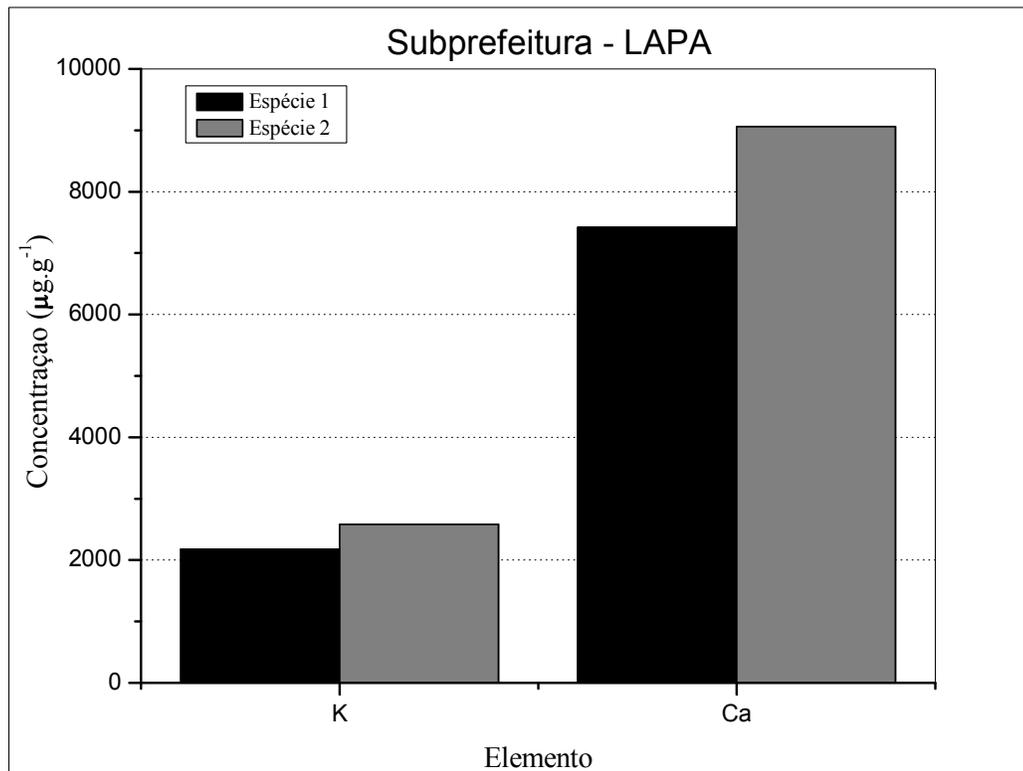


Figura 6. 21 - Concentrações médias de K e Ca para as duas amostras coletadas na Subprefeitura da LAPA.

As concentrações médias de K e Ca na amostra 2 foram superiores ao da amostra 1, porém a média difere mais para o elemento Ca.

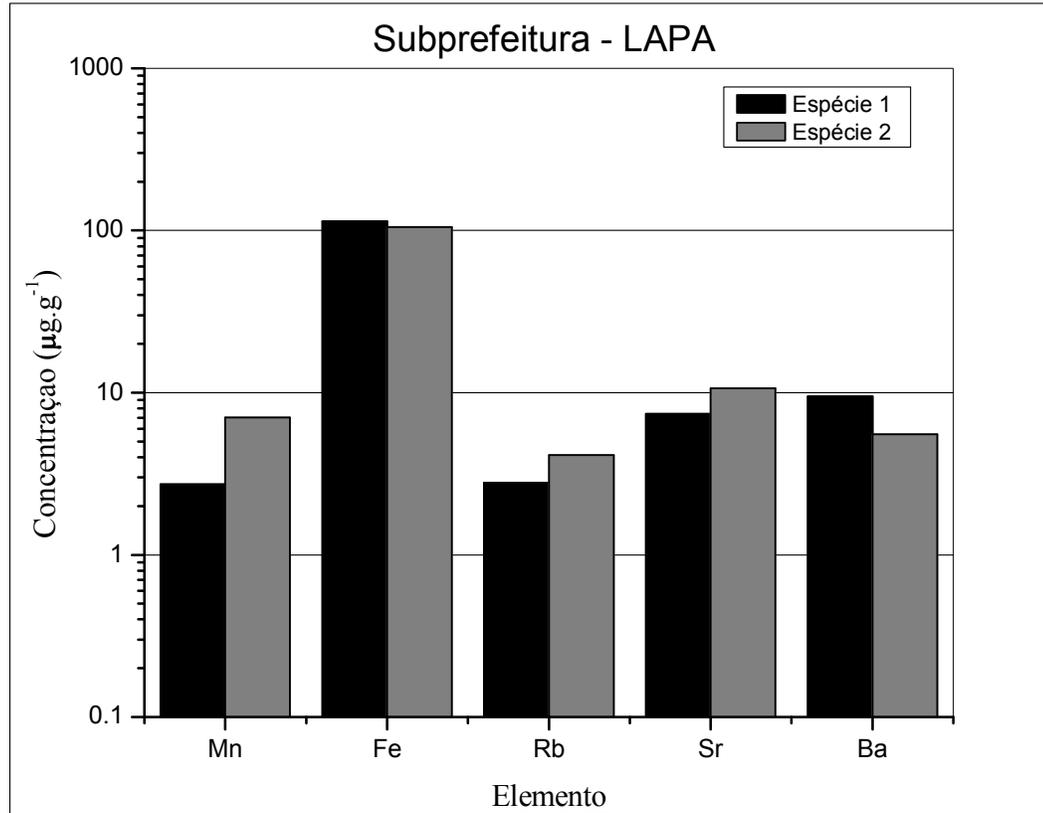


Figura 6. 22 - Concentrações médias de Mn, Fe, Rb, Sr e Ba para as duas amostras coletadas na Subprefeitura da LAPA.

As concentrações médias de Mn, Rb e Sr na amostra 2 foram superiores ao da amostra 1, enquanto que para Fe a concentração média foi praticamente a mesma para as duas amostras. Por outro lado para o Ba a concentração média na amostra 1 foi superior a da amostra 2.

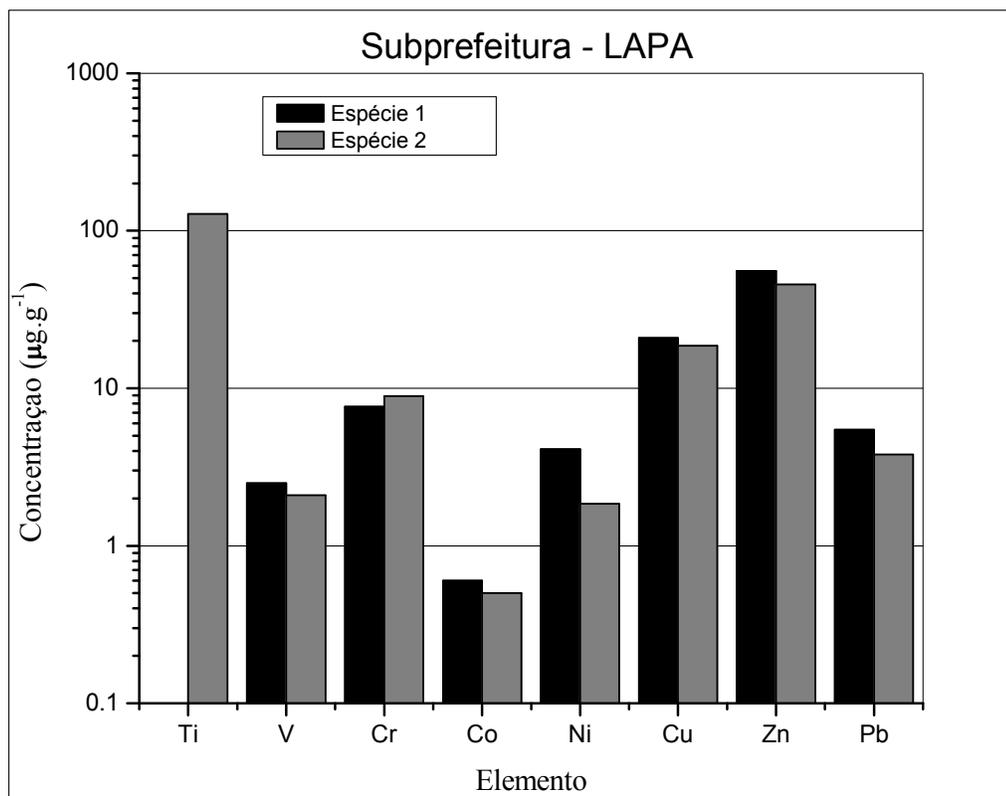


Figura 6.23 - Concentrações médias de Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn e Pb para as duas amostras coletadas na Subprefeitura da LAPA.

Como pode visto pela Figura 6.23 as concentrações médias de V, Co, Ni, Cu, Zn e Pb na amostra 2 foram inferiores as da amostra 1.

Para Cr a concentração média na amostra 2 foi superior a da amostra 1, enquanto que o Ti apenas foi detectado na amostra 2 porém em altas concentrações.

6.11 Comparativo entre as amostras de São Paulo e Piracicaba

Com a finalidade de comparar as concentrações dos elementos de maior toxicidade, as amostras cujos anéis de crescimento, apresentavam períodos coincidentes foram agrupadas em dois grandes grupos, um para a cidade de São Paulo e outro para a cidade de Piracicaba. A partir disto foram construídos os gráficos por elemento. Os gráficos da ESALQ possuem as 5 amostras coletadas, visto que os anéis de crescimento são de períodos coincidentes, enquanto que para as amostras de São Paulo foram utilizados apenas os dados das árvores coletadas nas Avenidas Mercedes, Pompéia e Bartira, Rua Traipu Bartira e Subprefeitura da Lapa (amostras 1 e 2). Nos gráficos apresentados abaixo, a linha horizontal em vermelho indica o limite de toxicidade para cada elemento.

As Figuras 6.24 e 6.25 ilustram as concentrações do elemento titânio (Ti) determinadas nas amostras coletadas em São Paulo e Piracicaba.

Para o elemento Ti as maiores concentrações observadas nos dois locais de amostragem foram na amostra 2 da Subprefeitura da Lapa em São Paulo ($243 \mu\text{g.g}^{-1}$), seguida da amostra 5 do Campus da ESALQ em Piracicaba ($100 \mu\text{g.g}^{-1}$).

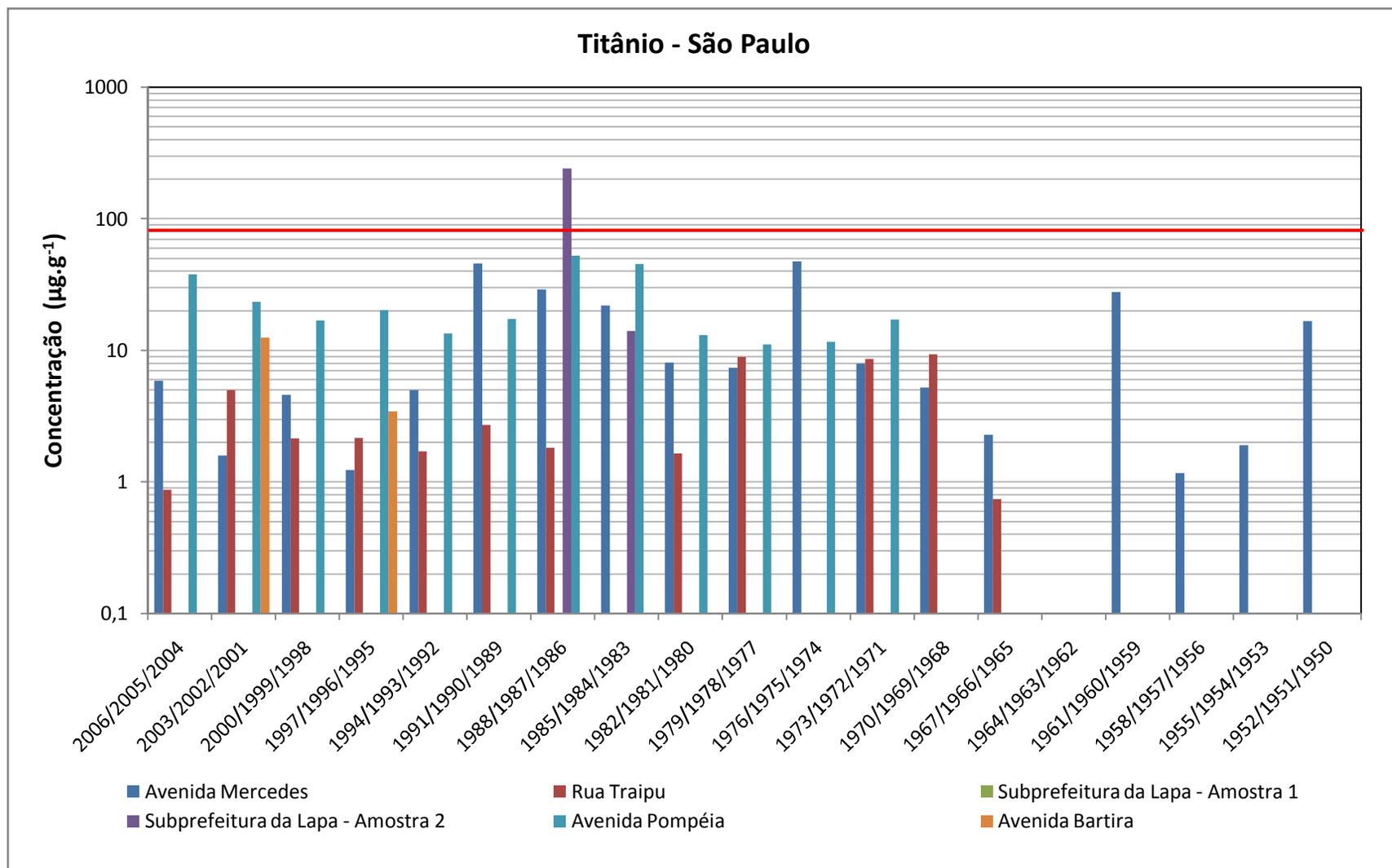


Figura 6. 24 – Concentrações do elemento Ti para as amostras coletadas na cidade de São Paulo.

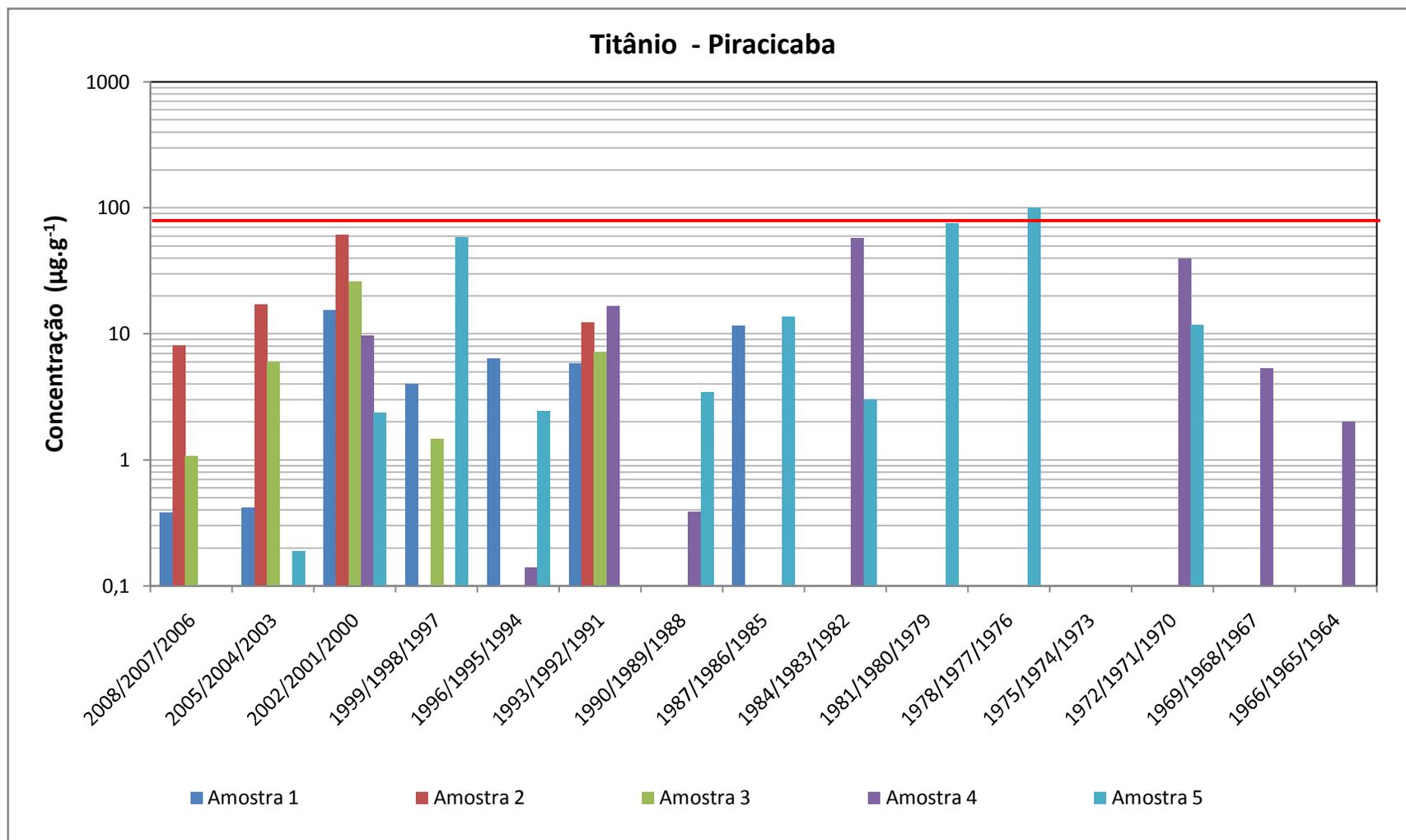


Figura 6. 25 - Concentrações do elemento Ti para as amostras coletadas na cidade de Piracicaba.

As Figuras 6.26 e 6.27, ilustram as concentrações do elemento cromo (Cr) nas amostras coletadas em São Paulo e Piracicaba.

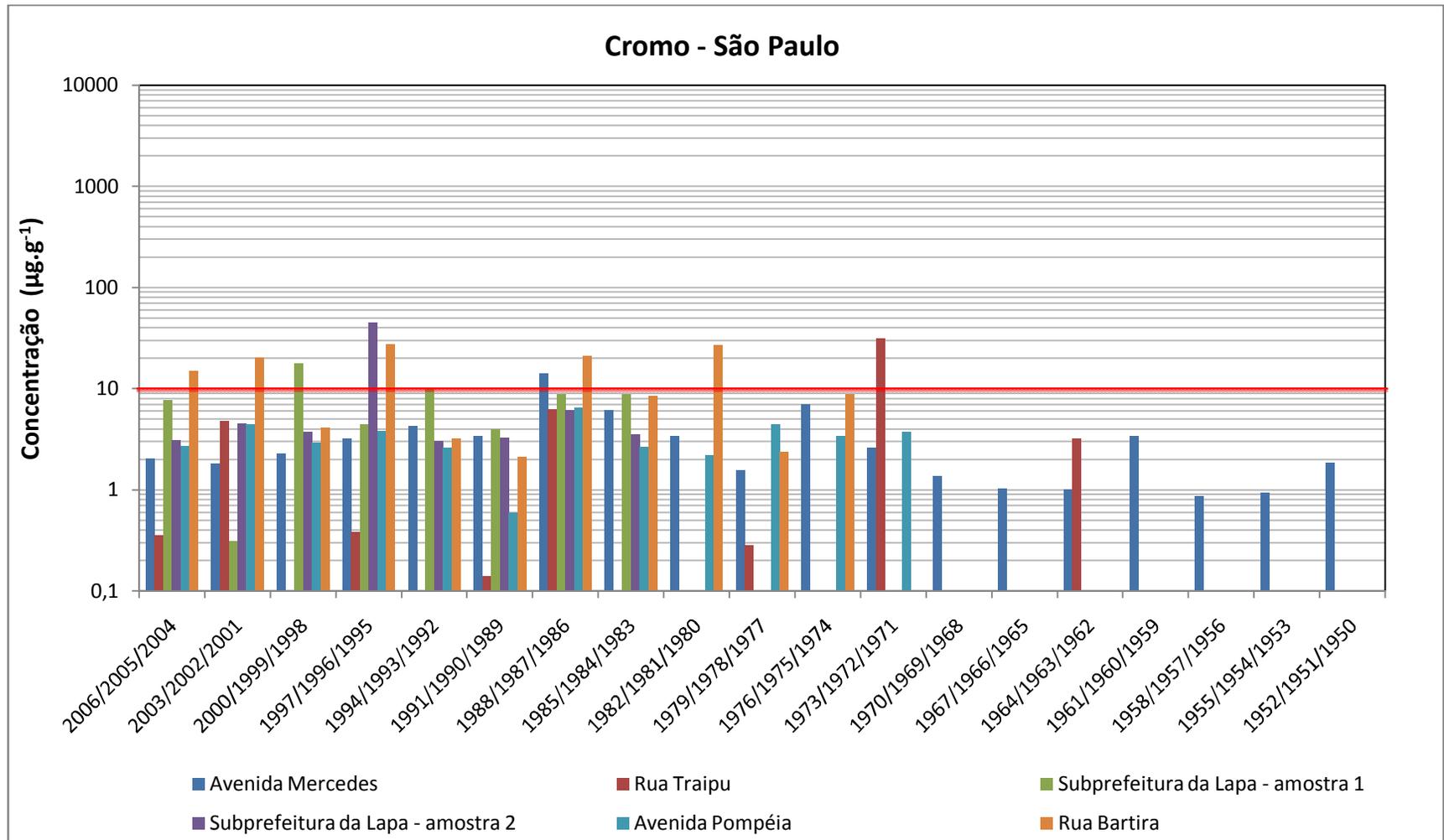


Figura 6. 26 - Concentrações do elemento Cr para as amostras coletadas na cidade de São Paulo.

Como pode ser observado pelas figuras o Cr apresentou altas concentrações para a amostra 2 ($1277 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) coletada em Piracicaba no período de 1994 a 1996, enquanto que das amostras coletadas na cidade de São Paulo, a maior concentração de Cr ($44 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) foi observada na amostra 2 da Subprefeitura da Lapa. Portanto a concentração de Cr da amostra coletada em Piracicaba foi 29 vezes superior ao máximo teor observado na cidade de São Paulo.

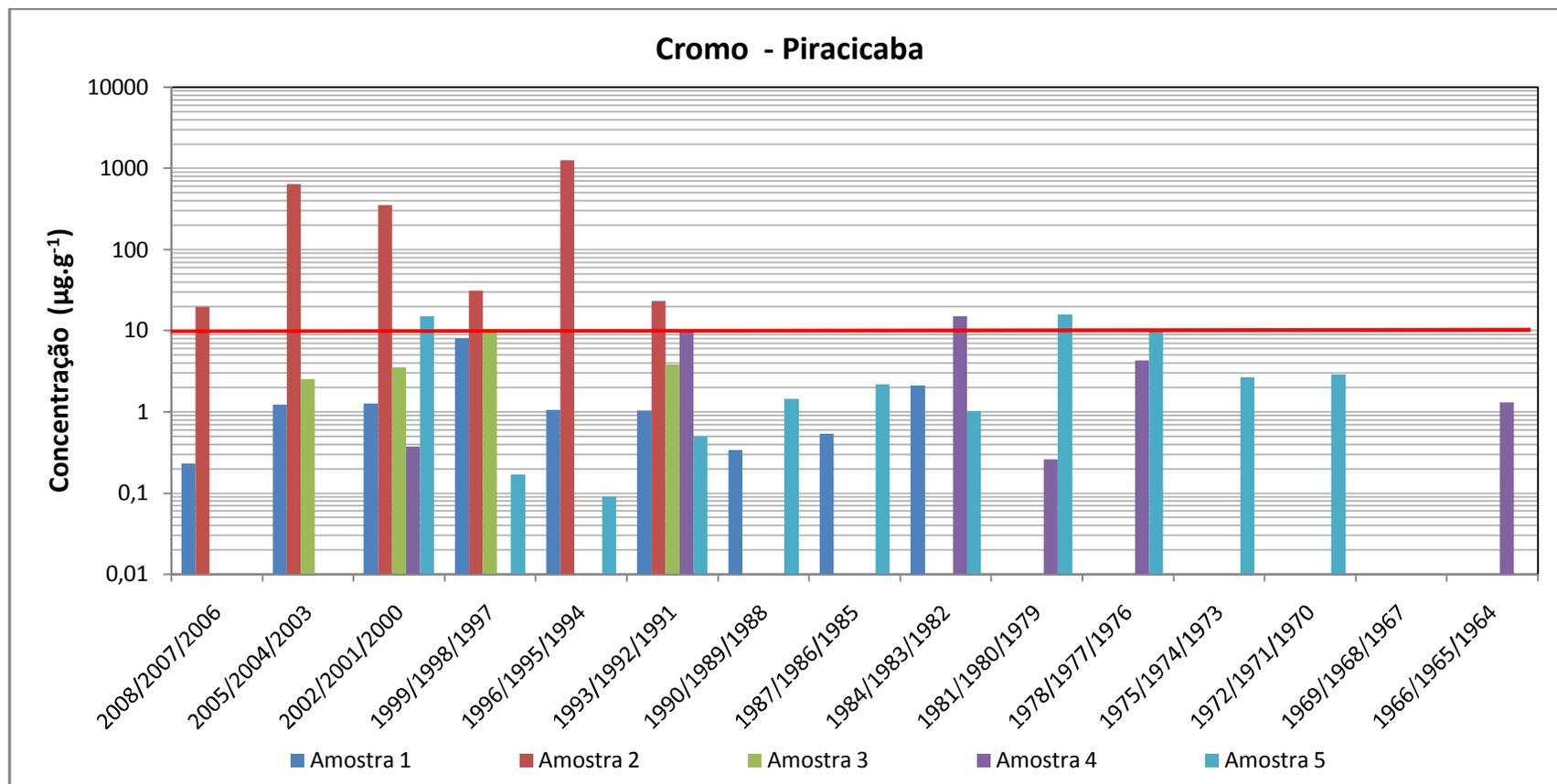


Figura 6. 27 - Concentrações do elemento Cr para as amostras coletadas na cidade de Piracicaba.

As concentrações de níquel (Ni) são apresentadas nas Figuras 6.28 e 6.29 para as amostras coletadas em São Paulo e Piracicaba.

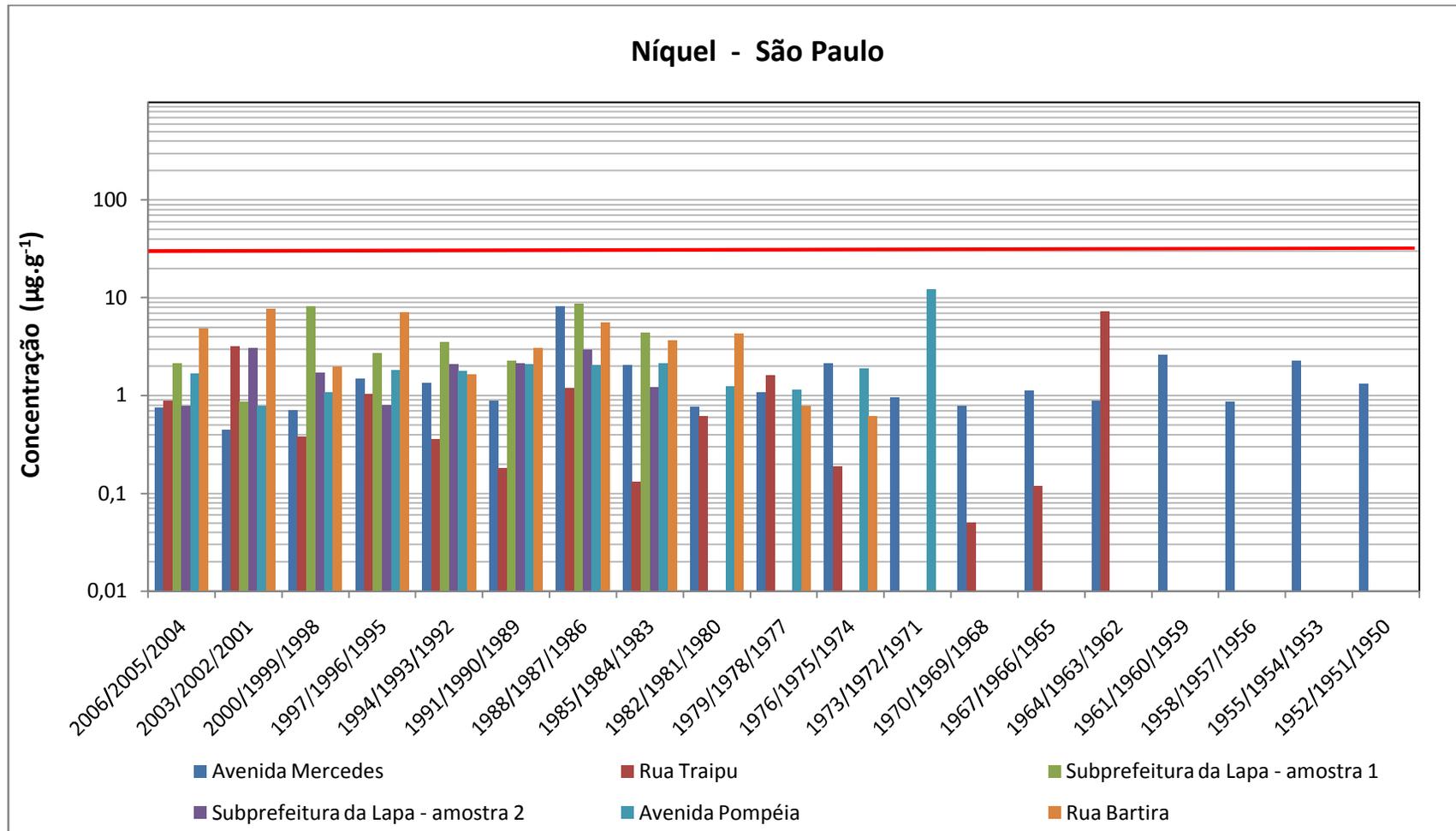


Figura 6. 28 - Concentrações do elemento Ni para as amostras coletadas na cidade de São Paulo.

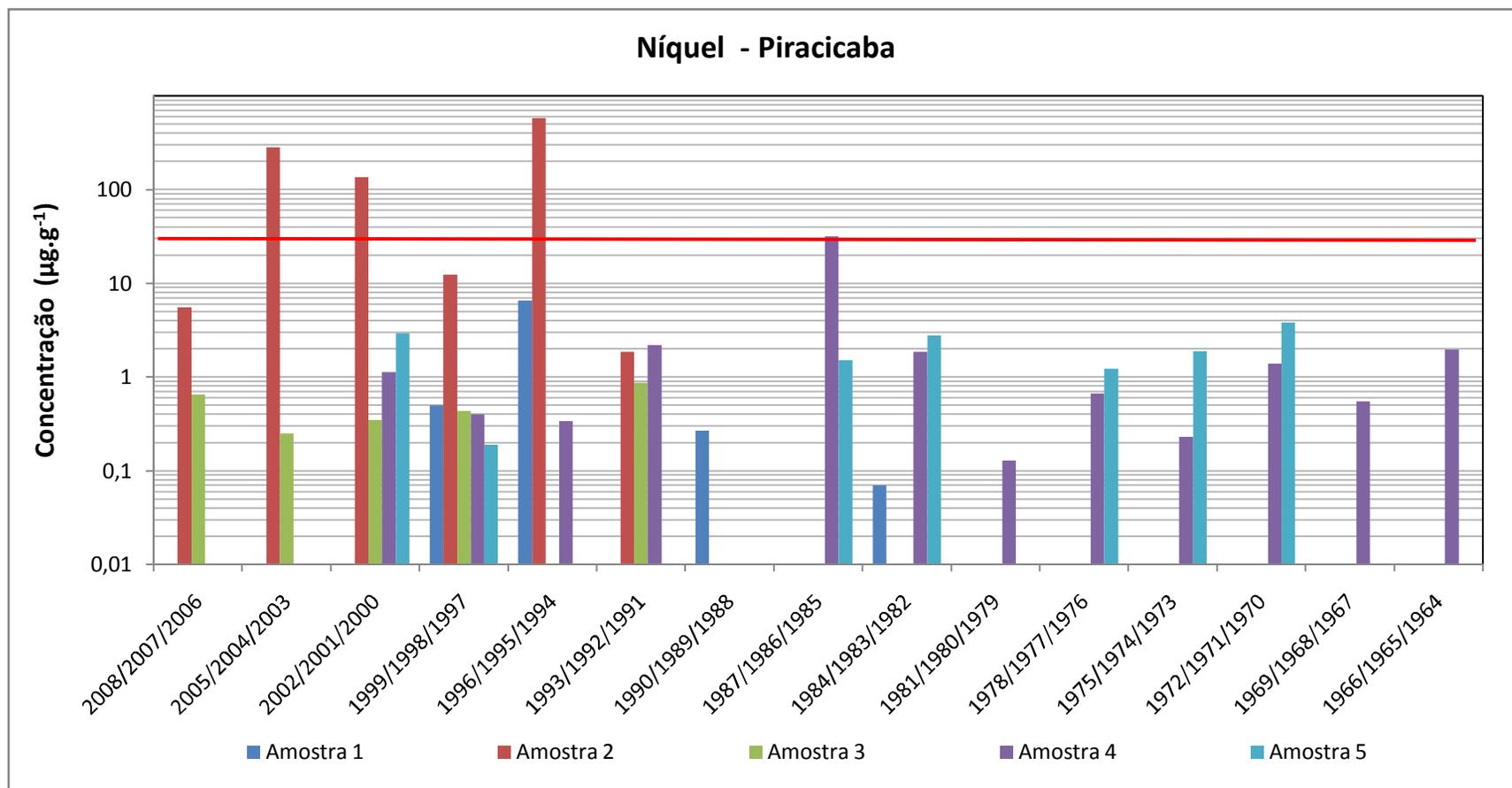


Figura 6. 29 - Concentrações do elemento Ni para as amostras coletadas na cidade de Piracicaba

Para o elemento níquel as maiores concentrações ($581 \mu\text{g.g}^{-1}$) foram registradas na amostra 2 do Campus da ESALQ em Piracicaba, para o período de 1994 a 1996. Nas amostras coletadas na cidade de São Paulo, a máxima concentração de Ni ($12 \mu\text{g.g}^{-1}$) foi observada na amostra da Avenida Pompéia. Portanto o comportamento do Ni foi o mesmo que o observado para o elemento Cr.

As Figuras 6.30 e 6.31 ilustram as concentrações do elemento cobre (Cu) para as amostras coletadas em São Paulo e Piracicaba.

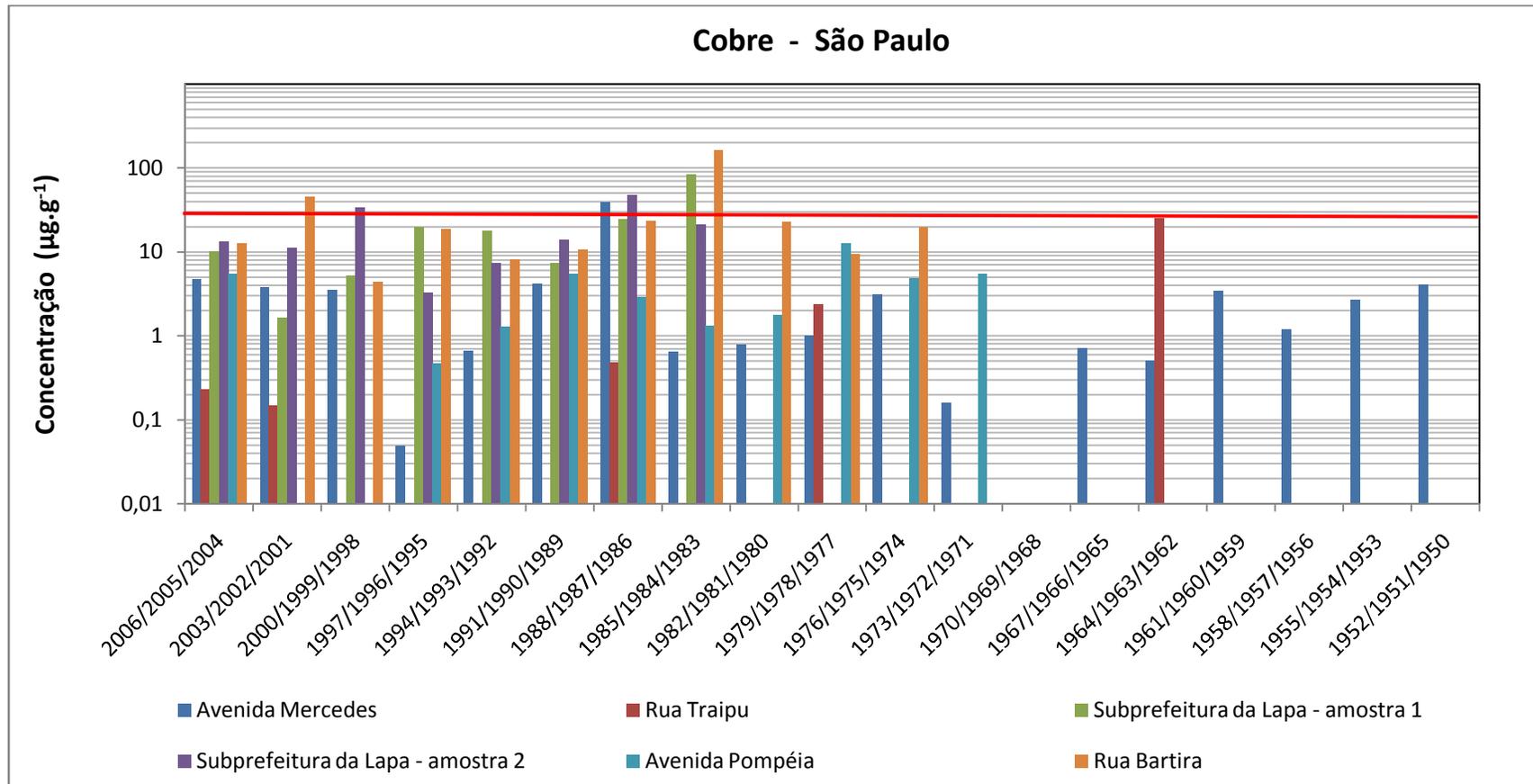


Figura 6. 30 - Concentrações do elemento Cu para as amostras coletadas na cidade de São Paulo.

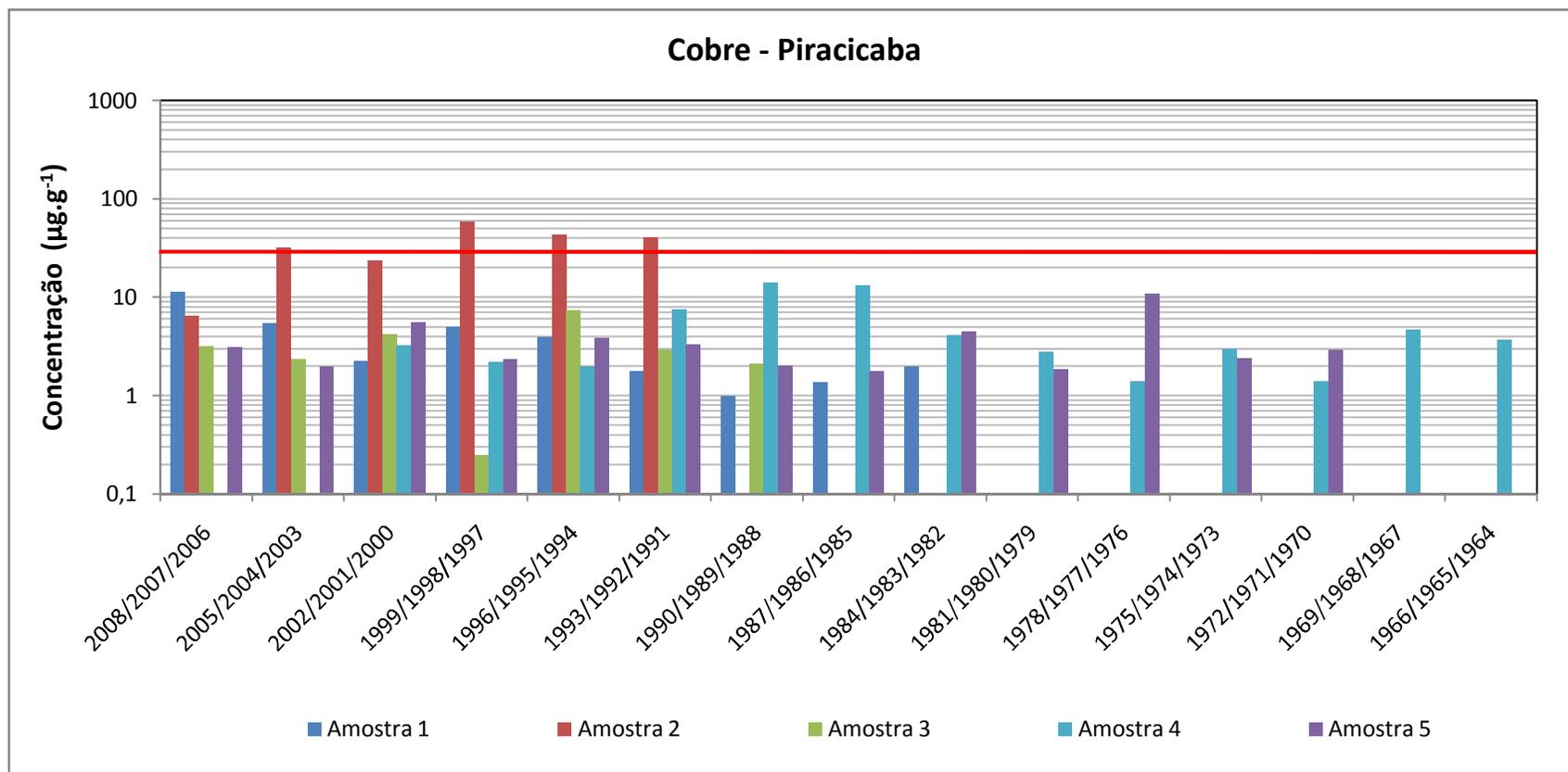


Figura 6. 31 - Concentrações do elemento Cu para as amostras coletadas na cidade de Piracicaba.

Na cidade de São Paulo o teor máximo ($162 \mu\text{g.g}^{-1}$) observado para Cu foi na amostra da Rua Bartira, durante os anos de 1983 a 1985, enquanto que na cidade de Piracicaba a amostra que apresentou maior concentração ($58 \mu\text{g.g}^{-1}$) de Cu foi a amostra 2.

As concentrações do elemento chumbo (Pb) nas amostras coletadas em São Paulo e Piracicaba estão representadas nas Figuras 6.32 e 6.33.

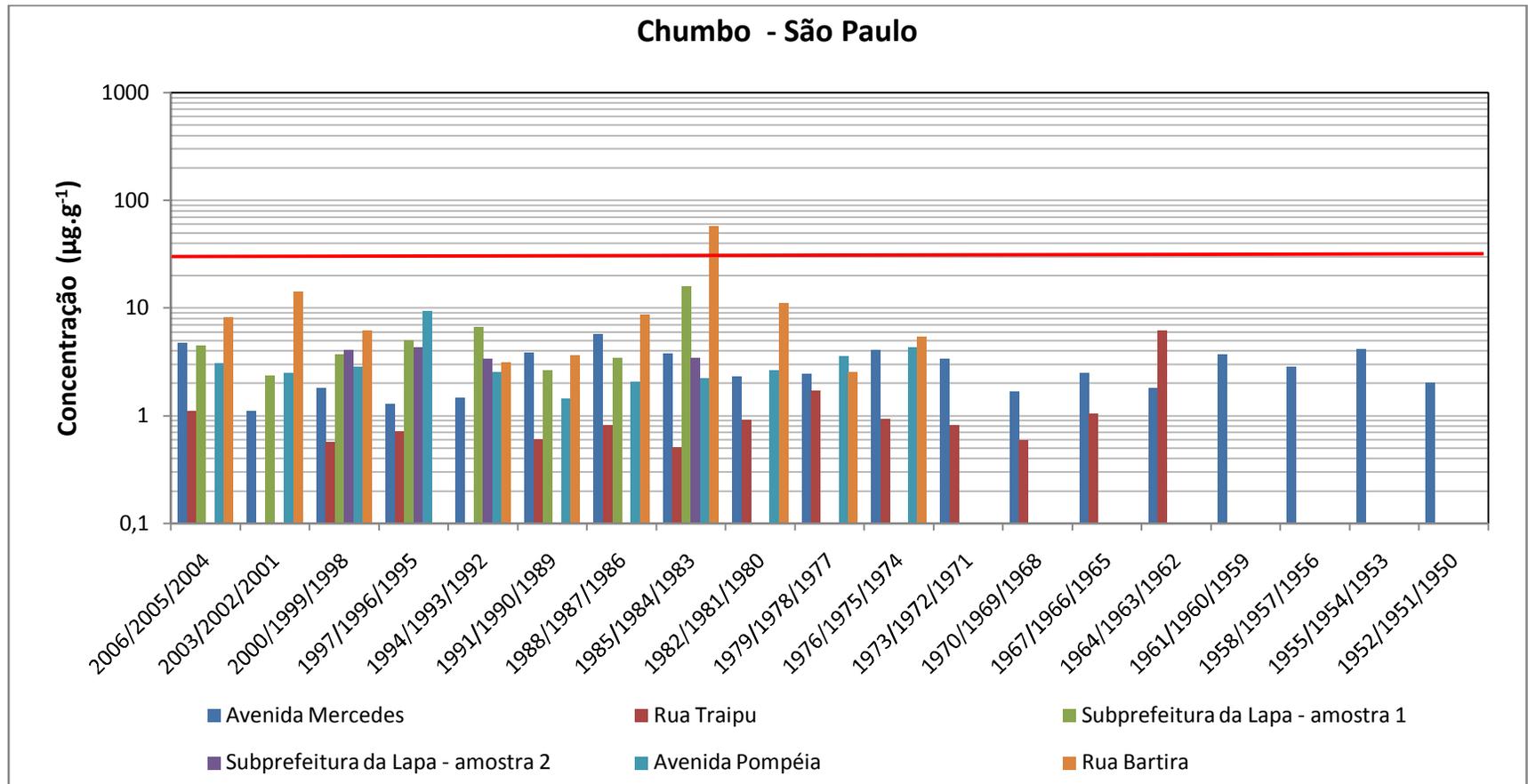


Figura 6. 32 - Concentrações do elemento Pb para as amostras coletadas na cidade de São Paulo.

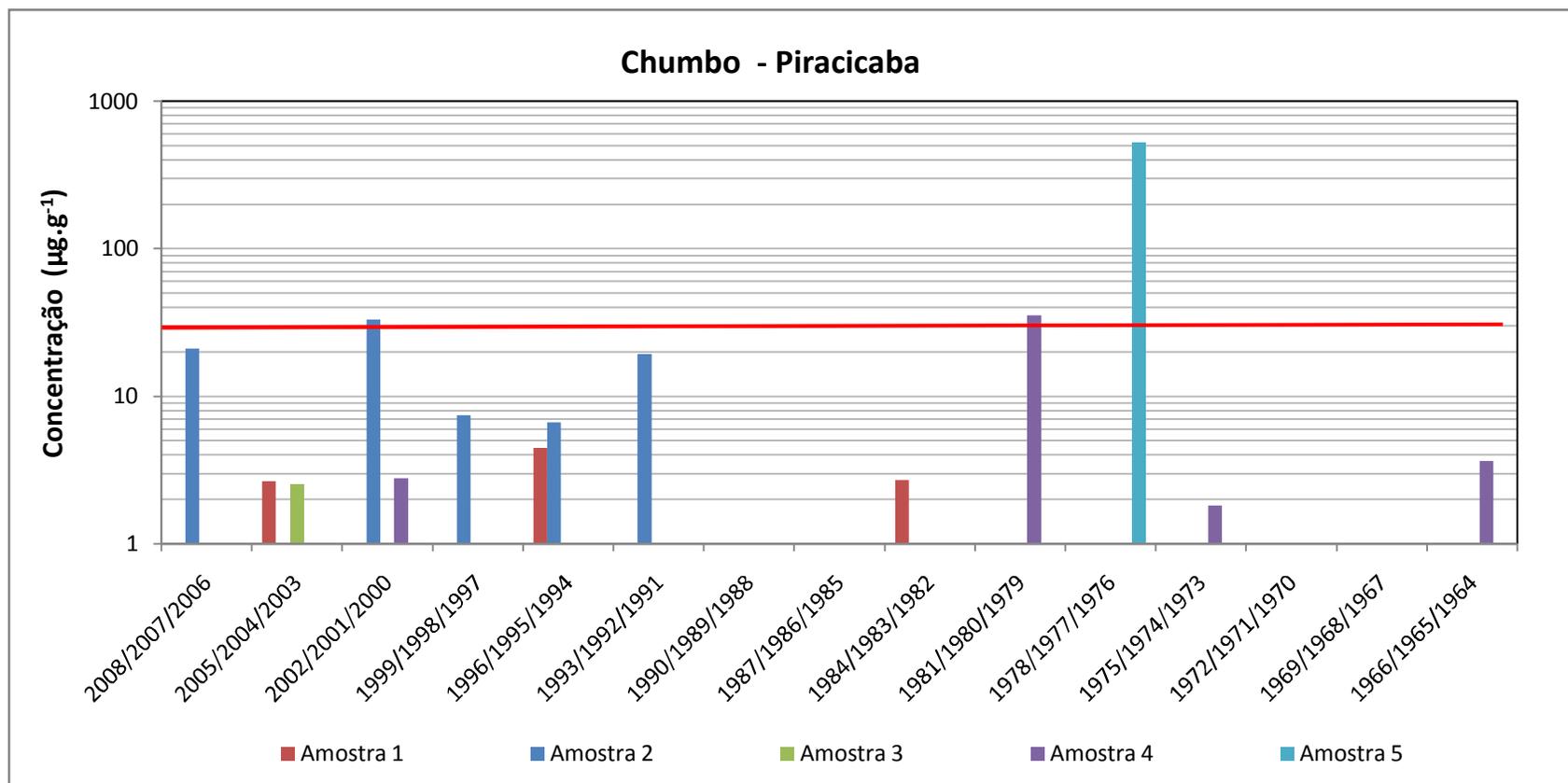


Figura 6. 33 - Concentrações do elemento Cu para as amostras coletadas na cidade de Piracicaba.

O comportamento do Pb nas amostras coletadas em Piracicaba foi diferente ao observado para as outras amostras, sendo observado um teor elevado de Pb ($520 \mu\text{g.g}^{-1}$) na amostra 5, no período de 1976 a 1978. Na cidade de São Paulo a amostra coletada na Rua Bartira foi a que apresentou teor mais elevado para o Pb, com valores de $58 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Pb.

Após essa breve comparação pode-se concluir que as amostras coletadas no Campus da ESALQ apresentaram comportamento diferente do esperado para a maioria dos elementos de maior toxicidade. A cidade de Piracicaba tem um pólo industrial bem desenvolvido com diversas indústrias na área de siderurgia e metalurgia. Portanto apesar das Tipuanas terem sido coletadas em um local distante do pólo industrial, os poluentes atmosféricos podem percorrer diversos quilômetros até se depositarem na superfície do solo, da vegetação ou dos corpos d'água.

As sinopses dos resultados para todos os pontos amostrais, divididas em elementos essenciais as plantas (Tabela 6.37) e elementos de maior toxicidade (Tabela 6.38) são apresentadas a seguir.

Tabela 6. 37 – Sinopse dos resultados para os elementos considerados essenciais as plantas.

Amostra	Mn	Fe	Zn	Rb	Sr	Ba
Rua Pombal, 198, Sumaré						
Rua Pombal, 97, Lapa						
Rua Valença, 169, Sumaré						
Av. Mercedes, 830, Lapa						
Av. Pompéia, s/n, Pompéia						
Rua Traipu, s/n, Lapa						
Rua Bartira, 351, Pompéia						
Subprefeitura da Lapa, s/n - Amostra 1						
Subprefeitura da Lapa, s/n - Amostra 2						
Campus do IPT, Butantã - Amostra 1						
Campus do IPT, Butantã - Amostra 2						
Campus da ESALQ, Piracicaba - Amostra 1						
Campus da ESALQ, Piracicaba - Amostra 2						
Campus da ESALQ, Piracicaba - Amostra 3						
Campus da ESALQ, Piracicaba - Amostra 4						
Campus da ESALQ, Piracicaba - Amostra 5						
Limite de toxicidade ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	500	1000	100	70	30	220

Tabela 6. 38 – Sinopse dos resultados para os elementos considerados tóxicos.

Amostra	Ti	Cr	Co	Ni	Cu	Pb
Rua Pombal, 198, Sumaré						
Rua Pombal, 97, Lapa						
Rua Valença, 169, Sumaré						
Av. Mercedes, 830, Lapa						
Av. Pompéia, s/n, Pompéia						
Rua Traipu, s/n, Lapa						
Rua Bartira, 351, Pompéia						
Subprefeitura da Lapa, s/n - Amostra 1						
Subprefeitura da Lapa, s/n - Amostra 2						
Campus do IPT, Butantã - Amostra 1						
Campus do IPT, Butantã - Amostra 2						
Campus da ESALQ, Piracicaba - Amostra 1						
Campus da ESALQ, Piracicaba - Amostra 2						
Campus da ESALQ, Piracicaba - Amostra 3						
Campus da ESALQ, Piracicaba - Amostra 4						
Campus da ESALQ, Piracicaba - Amostra 5						
Limite de toxicidade ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	80	10	40	30	30	30

7 CONCLUSÃO

Os resultados do presente estudo permitem concluir que foi possível alcançar o principal objetivo do projeto, que era determinar os elementos tóxicos e suas respectivas concentrações nos anéis de árvores da Tipuana, além de demonstrar a eficiência da técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) na detecção dos elementos traços.

Com a datação dos anéis e detecção dos elementos foi possível realizar um estudo da poluição das áreas amostradas, não somente no período de coleta, porém na totalidade da vida das Tipuanas até o momento da coleta da amostra, mostrando a viabilidade da utilização de anéis de árvores como biomonitores de ambientes.

Das Tipuanas amostradas no Campus da ESALQ na cidade de Piracicaba a amostra 2 foi a que apresentou maiores concentrações para a maioria dos elementos tanto os considerados como essenciais como os tóxicos. Das amostras coletadas em São Paulo a amostra 2 do Campus do IPT, Butantã foi a que apresentou concentrações mais elevadas para a maioria dos elementos avaliados neste trabalho, seguida da amostra 2 da Subprefeitura da Lapa.

Uma dificuldade limitadora do estudo foi a ausência de legislação que limite os valores tóxicos em anéis de árvore, porém mesmo assim, foi possível estabelecer períodos com altas concentrações baseado em estudos de outros pesquisadores.

8 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma alternativa demasiadamente interessante para estudos futuros seria além da análise dos metais nos anéis de crescimento, a análise do solo próximo ao local amostrado, pois facilitaria a compreensão do processo de incorporação dos metais pelas plantas.

9 REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, S. M.; PIO, C. A.; FREITAS, M. C.; REIS, M. A. Contribuição da circulação automóvel para o aerossol atmosférico na zona norte de Lisboa. **Atas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente**. Lisboa, Portugal. 2004.
- ALVES, A. N. L.; ROSA, H. V. D. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 39, n. 2, p. 129-139, 2003.
- ALVES, E. S.; GIUSTI, P. M.; DOMINGOS, M.; SALDIVA, P. H. N.; GUIMARÃES, E. T.; LOBO, D. J. A. Estudo anatômico foliar do clone híbrido 4430 de *Tradescantia*: alterações decorrentes da poluição aérea urbana. **Revista Brasileira de Botânica**, vol.24, n.4, p. 561-566, 2001.
- BELMONTE, E. P. **Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total: Um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo**. 2005. 176f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Nuclear) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- BERTON, R. S.; PIRES, A. M. M.; ANDRADE, S. A. L.; ABREU, C. A.; AMBROSANO, E. J. SILVEIRA, A. P. D. Toxicidade do níquel em plantas de feijão e efeitos

- sobre a microbiota do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.41, n.8, p.1305-1312, ago. 2006.
- BORGES, C. V. D.; VEIGA, A. P. B.; BARROSO, G. S.; JESUS, E. F. O.; SERPA, R. F. B. MOREIRA, S.; SALLES-COSTA, R. Associação entre concentrações séricas de minerais, índices antropométricos e ocorrência de diarreia entre crianças de baixa renda da região metropolitana do Rio de Janeiro. **Revista de Nutrição**, v.20, n.2, p. 159-169, 2007.
- BRAZOLIN, S. **Biodeterioração, anatomia do lenho e análise de risco de queda de árvores de tipuana, *Tipuana tipu* (Benth.) O. Kuntze**. 2009. 266f. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- BRAZOLIN, S.; TOMAZELLO FILHO, M.; AMARAL, R. D. A. M.; OLIVEIRA NETO, M. A. Association between decay fungi and subterranean termites in the wood biodeterioration process of *Tipuana tipu* (Benth.) O. Kuntze trees of São Paulo city, SP. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 38, n. 86, p. 215-224, 2010.
- BRUM, J. A.; MENEGHINI, R. O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. **São Paulo em Perspectiva**, v.16, n.4, p. 48-56, 2002.
- CAMARGO, R. A. **A tribo Dalbergieae (Leguminosae-Fabaceae) no estado de Santa Catarina, Brasil**. 2005. 153 f. Dissertação (Mestrado em Botânica) – Universidade Federal Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- CARDIM, R. H. **As tipuanas de São Paulo e as calçadas amarelas**. Disponível em <http://arvoresdesaopaulo.wordpress.com/2009/11/09/as-tipuanas-na-cidade-de-sao-paulo-e-seus-tapetes-amarelos>. Acesso em: 24 fev. 2010.
- CARIDAD CANCELA, R. **Contenido de macromicronutrientes, metales pesados y otros elementos en suelos naturales de São Paulo (Brasil) y Galicia**

(Espanha). 2002. 573p. Tesis (Doctorado) - Universidad de A Coruña, A Coruña, España.

CARNEIRO, M. A. C.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Estabelecimento de plantas herbáceas em solo com contaminação de metais pesados e inoculação de fungos micorrízicos arbusculares. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.36, n.12, p. 1443-1452, 2001.

CASTILHOS, D. D.; COSTA, C. N.; PASSIANOTO, C. C.; LIMA, A. C. R.; LIMA, C. L. R.; MULLER, V. Adição de cromo hexavalente no crescimento, nodulação e absorção de nutrientes em soja. **Ciência Rural**, vol.31, n.6, Santa Maria, 2001.

CASTILHOS, D. D.; GUADAGNIN, C. A.; SILVA, M. D.; LEITZKE; VOLNEI, W.; FERREIRA, L. H.; NUNES, M. C. Acúmulo de cromo e seus efeitos na fixação biológica de nitrogênio e absorção de nutrientes em soja. **Revista Brasileira de Agrociência**, v.7 n. 2, p. 121-124, 2001.

CETESB. (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental). **Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências**, São Paulo, 2005, 4 p.

_____. **Poluentes**. São Paulo, 2010. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp. Acesso em: 19 fev. 2010.

_____. **Poluentes Atmosféricos, Padrões e Índices**. 2010. São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>. Acesso em: 19 de fev. 2010.

_____. **Efeitos da Poluição**. São Paulo, 2010. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/vegetacao/poluicao.asp>. Acesso em: 20 fev. 2010.

_____. **Bioindicadores**. São Paulo, 2010. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/vegetacao/bioindicadores.asp>. Acesso em: 21 fev. 2010.

CHAVES, E. V. **Absorção de Metais Pesados de solos contaminados do Aterro Sanitário e Pólo Industrial de Manaus pelas espécies de plantas *Senna multijuga*, *Schizolobium amazonicum* e *Caesalpinia echinata***. 2008. 100 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) – Universidade Federal do Amazonas, Manaus.

COL, J. A.; BUENO, M. I. Emprego da Fluorescência de raio x por dispersão de energia para o mapeamento de troncos de árvores em Campinas, São Paulo. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2407-2411, 2009.

CONAMA. (CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE). Resolução número 357, de 17 de Março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluente e dá outras providências**, Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, 2005.

COSTA, C. N. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 2005. 126 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

CUNHA, K. P. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; PIMENTEL, R. M. M.; ACCIOLY, A. M. A.; SILVA, A. .J. Disponibilidade, acúmulo e toxidez de cádmio e zinco em milho cultivado em solo contaminado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, n.3, pp. 1319-1328, 2008

DAMASCENO, S. **Remoção de metais pesados em sistemas de tratamento de esgotos sanitários por processo de lodos ativados e por um reator compartimentado anaeróbico**. 1996. 141 f. Dissertação (Mestrado em

Hidráulica e Saneamento) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação de Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Níquel (Ni) e Zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos, **Energia na Agricultura**, v. 15, n. 1, p. 46-58, 2000.

FARIA, B. F. **Anéis de crescimento como indicadores de contaminação ambiental: o uso da técnica de raios x por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF)**. 2007. 155f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil – Saneamento e Ambiente), Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo.

FAZZA, E. V. **Avaliação da água e do sedimento das microbacias dos ribeirões graminha e águas da serra na cidade de Limeira – SP**. 2007. 168p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FICARIS, M. **Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF)**. 2004. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FONTENELE, A. P. G; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Química Nova**, v.32, n.4, p. 839-844, 2009.

FORSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2 ed. New York: Springer-Verlag, 1983.

IPT - INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO.
Relatório técnico do diagnóstico e análise de risco de queda das árvores

de vias públicas da cidade de São Paulo: Projeto Operação Árvore Saudável. São Paulo: IPT, Divisão de Produtos Florestais, 2004. v. 1, 45 p.

JENKINS, R.; GOULD, R. W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-Ray Spectrometry**. Boca Raton: CRC Press, 1995, 484 p.

JESUS, E. F. O.; SIMAMBUCO, S. M.; ANJOS, M. J.; LOPES, R.T. Synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis of trace elements in *Nerium oleander* for pollution monitoring. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy** V. 55, p. 1181 – 1187, 2000.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 403p. 2001.

KLOCKENKÄMPER, R. Fundamentals of X-Ray Fluorescence. In: _____. **Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis. Chemical Analysis**. Nova Iorque, EUA, v. 140, p.1-38, 1997.

KLUMPP, A. Utilização de bioindicadores de poluição em condições temperadas e tropicais. In: MAIA, N. B.; MARTOS, H. L.; BARRELLA, W. **Indicadores Ambientais: conceitos e aplicações**. EDUC/COMPED/INEP, São Paulo - SP, 2001, p. 77-86.

LEROYER, A.; NISSE, C.; HEMON, D.; GRUCHOCIAK, A.; SALOMEZ, J. L.; HAGUENOER, J. M. Environment lead exposure in a population of children in northern France: Factors affecting lead burden. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 38, n. 3, 281-189, 2000.

LEITE, U. T.; AGUINO, B. F.; ROCHA, R. N. C.; SILVA, J. Níveis críticos foliares de Boro, Cromo, Manganês e Zinco em milho. **Bioscience Journal**, Uberlândia, v. 19, n. 2, p. 115-125, 2003.

LIMA, A. M. L. P. **Piracicaba/SP: análise da arborização viária na área central e em seu entorno**. 1993. 238p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) –

Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1993.

MAGALHÃES, A. T.; BECKER, B. M.; CARVALHO, A. M. L.; BOHLEN, A. V. Study of Br, Zn, Cu and Fe concentrations in healthy and cancer breast tissues by TXRF. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 63, p. 1473–1479, 2008.

MAIOLI, O. L. G.; SANTOS, J. M.; REIS JUNIOR, N. C.; CASSINI, S. T. A. Parâmetros bioquímicos foliares das espécies *Licania tomentosa* (Benth.) e *Bauhinia forficata* (Link.) para avaliação da qualidade do ar. **Química Nova**, vol.31, n.8, p. 1925-1932, 2008.

MARQUES, T. C. L. L. S. M.; MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. Crescimento e teor de metais em mudas de espécies arbóreas cultivadas em solo contaminado com metais pesados. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, n.1, 2000.

MARTINS, M. A. G.; OLIVEIRA, D. M. T. Morfo-anatomia e ontogênese do fruto e da semente de *Tipuana tipu* (Benth.) O. Kuntze (Fabaceae: Faboideae). **Revista Brasileira de Botânica**, v.24, n.1, p. 109-121, 2001.

MEDEIROS, J. G. S. **Anéis de crescimento de árvores de Araucaria columnaris Hook: caracterização anatômica, densitométrica e aplicação no monitoramento ambiental**, 2005. 85 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura ‘Luiz de Queiroz’, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

MIGLIAVACCA, D. M. **Estudo dos processos de remoção de poluentes atmosféricos e utilização de bioindicadores na região Metropolitana de Porto Alegre, RS**. 2009. 182 f. Tese (Doutorado em Ecologia) – Instituto de Biociências, Universidade Estadual do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MORAES, L. M. B. **Utilização de duas variantes da fluorescência de raios X (EDXRF e TXFR) na determinação de chumbo em águas e sedimentos**.

2004. 96 f. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear na Agricultura) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

MOREIRA, S.; VIVES, A. E. S.; BRIENZA, S. M. B.; MEDEIROS, J. G.; TOMAZELLO FILHO, M.; ZUCCHI, O. L. A. D.; NASCIMENTO FILHO, V. F. – Monitoring environmental pollution of trace elements in tree rings by synchrotron radiation total reflection X ray fluorescence analysis (SR-TXRF). In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 2005. Santos, **Anais...**Santos, 2005, 8 p.

MOREIRA, S.; VIVES, A. E. S.; BRIENZA, S. M. B.; ZUCCHI, O. L. A.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence (SR-TXRF) for evaluation of food contamination. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 270, n. 1, p. 147-153, 2006.

MOTA FILHO, F. O.; PEREIRA, E. C.; LIMA, E. S.; SILVA, N. H.; FIGUEIREDO, R. C. B. Influência de poluentes atmosféricos em Belo Jardim (PE) utilizando *Cladonia verticillaris* (líquen) como biomonitor. **Química Nova**, v.30, n.5, p. 1072-1076, 2007.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. Piracicaba. Apostila, ESALQ-CENA/USP, 33 p., 1999.

NECEMER, M.; KUMP, P.; SCANCAR, J.; JACIMOVIC, R.; SIMCIC, J.; PELICON, P.; BUDNAR, M.; JERAN, Z.; PAULA, P.; REGVAR, M.; VOGEL-MIKUS, K. Application of X-ray fluorescence analytical techniques in phytoremediation and plant biology studies. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 63, p. 1240–1247, 2008.

NETO, J. W. **Avaliação de metais pesados em emissões atmosféricas de industria automotiva por Fluorescência de Raios X**. 2007. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

- NOGUEIRA, C. A. **Avaliação da poluição atmosférica por metais na região metropolitana de São Paulo utilizando a bromélia *Tillandsia Usneoides L.* como biomonitor.** 2006. 112f. Tese (Doutorado em Ciências – Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo – IPEN/USP, São Paulo.
- OLIVEIRA, D. M. T. Morfo-anatomia do embrião de leguminosas arbóreas nativas. **Revista Brasileira de Botânica.** v.22, n.3, 1999.
- OLIVEIRA, H.; FERNANDES, E. A. N.; FERRAZ, E. S. B. Determination of trace elements in tree rings of Pinus by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,** v. 217, n.1, p.125-129. 1997.
- PAGANINI, W. S.; SOUZA, A.; BOCCHIGLIERI, M. M. Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgotos por disposição no solo. **Engenharia Sanitária e Ambiental,** vol. 9, n.3, pag 225-239, Rio de Janeiro, 2004.
- PALERMO, G. P. M.; LATORRACA, J. V. F.; ABREU, H. S. Métodos e técnicas de diagnose de identificação dos anéis de crescimento de árvores tropicais. **Floresta e Ambiente,** v.9, n.1, p.165-175, 2002.
- PAOLIELLO, M. M. B.; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do Chumbo e seus componentes, **Cadernos de Referência Ambiental,** v. 3, 144 p., 2001.
- PRANGE, A. Total reflection X-ray spectrometry: method and applications. **Spectrochimica Acta,** 44B(5), p. 437-452, 1989.
- PEREIRA, A. S.; AQUINO NETO, F. R. Chemical composition of *Tipuana tipu*, a source for tropical honey bee products. Zeitschrift fur Naturforschung. C, **Journal of biosciences,** v. 58, p. 201-206, 2003.
- PEREZ, P. A.; ZARAZUA, G.; TEJEDA, S.; QUINTAL, I. B.; DELGADO, C. D.; LEON, C. C. Evaluation of distribution and bioavailability of Cr, Mn, Fe, Cu, Zn and Pb in

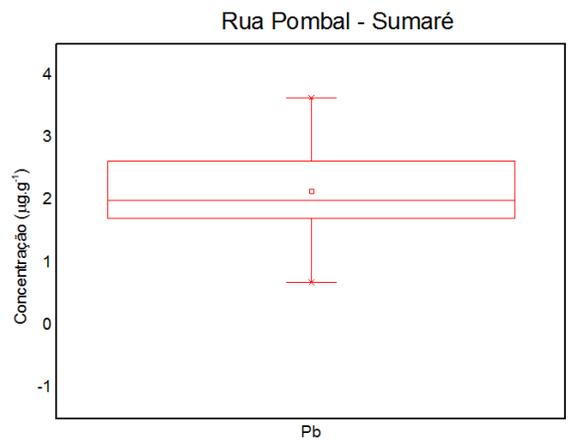
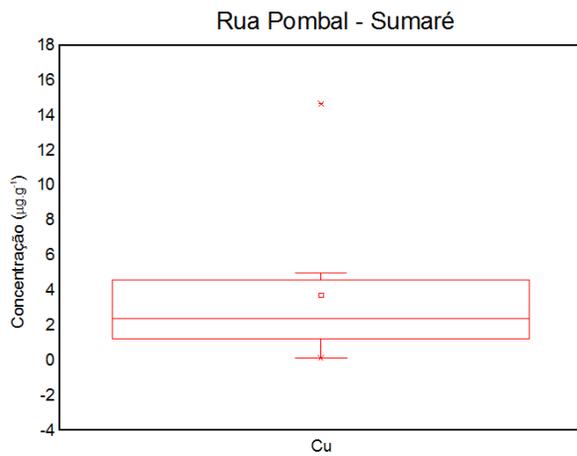
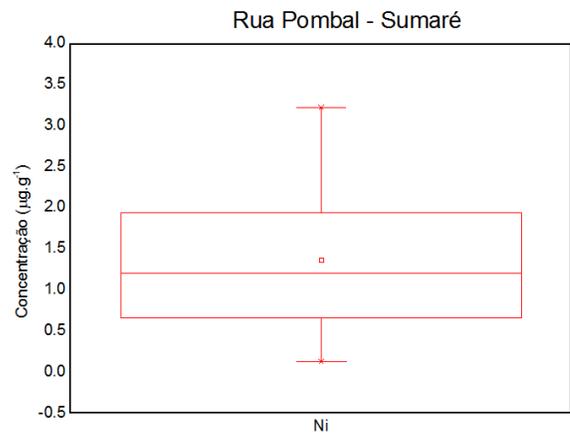
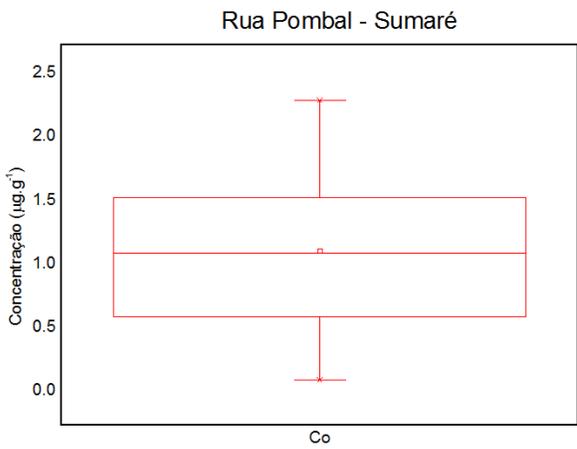
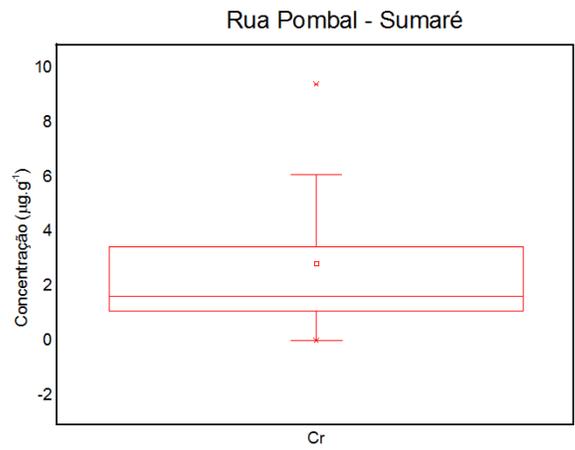
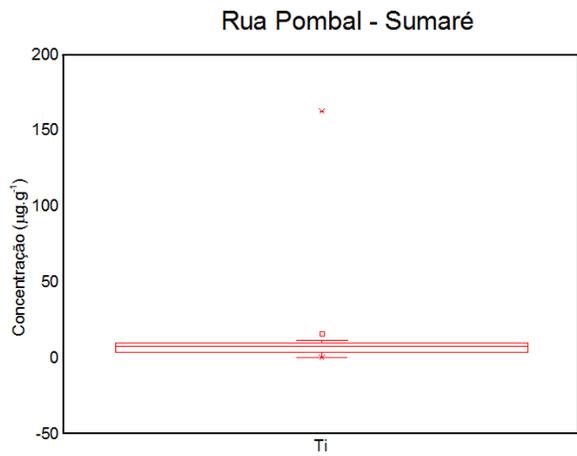
- the Waters of the upper course of the Lerna River. **X-Ray Spectrometry**, v. 36, 361-368, 2007.
- QUIGLEY, M. F. Street trees and rural conditions: will long-lived trees reach full size in urban conditions?. **Urban Ecosystems**. Netherlands, v.7, p.29-39. 2004.
- RAMOS, M. G. M. **Determinação dos teores de Metais Pesados em plantas típicas dos mangues do Rio Cubatão, SP**. 2005. 39f. Dissertação (Mestrado em Saúde Coletiva) – Universidade Católica de Santos, Santos.
- SAMPAIO, A. C. F. **Análise da arborização de vias públicas das principais zonas do plano piloto de Maringá, PR**. 2006. 117p. Dissertação (Mestrado em Análise Regional e Ambiental) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2006.
- SANTAROSA, E.; OLIVEIRA, J. M.; ROIG, F. A.; PILLAR, V. D. Crescimento Sazonal em *Araucaria angustifolia*: Evidências Anatômicas. **Revista Brasileira de Biociências**, Porto Alegre, v. 5, p. 618-620, 2007.
- SCHWANZ, M.; FERREIRA, J. J.; FRÖEHLICH, P.; ZUANAZZI, J. S. S.; HENRIQUES, A. Análise de metais pesados em amostras de *Peumus boldus* Mol. (Monimiaceae). **Revista Brasileira de Farmacologia**, v.18, n.1, pp. 98-101, 2008.
- SILVA, L. F. **Interceptação das chuvas nas espécies de Sibipiruna (*Caesalpinia pluviosa* DC.) e Tipuana (*Tipuana tipu* O. Kuntze)**. 2008. 61 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- SILVA, M. F. **Emissão de metais por veículos automotores e seus efeitos à saúde pública**. 2007. 156f. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública – Saúde Ambiental) - Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

- SIMABUCO, S. M. **Emprego da fluorescência de raios X por Dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo**. 1993. 153 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Análise quantitativa por fluorescência de raios X com dispersão em energia em amostras de água e efluentes industriais. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 1994, Rio de Janeiro. **Anais...**, Rio de Janeiro, 1994, p. 841 – 845.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª edição, Editora Bookman, São Paulo, 2002.
- SNOW, E. T.; COSTA, M. Nickel toxicity and carcinogenesis. In: ROM, W. N.; RENZENTTI JR, A. D. A. D.; LEE, S.; ARCHER, V. E. (Eds.). **Environmental and occupational medicine**. 2 ed. Philadelphia: Lippincott-Raven: Rom WN, 1992. p. 807-13.
- SOARES, C. R. F. S.; ACCIOLY, A. M. A.; MARQUES, T. C. L. S. M.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, F. M. S. Acúmulo e Distribuição de Metais Pesados nas raízes, caule e folhas de mudas de árvores em solo contaminado por rejeitos de Indústria de Zinco. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**, v. 13, n. 3, 2001.
- SOARES, C. R. F. S.; GRAZZIOTTI, P. H.; SIQUEIRA, J. O.; CARVALHO, J. G.; MOREIRA, F. M. S. Toxidez de zinco no crescimento e nutrição de *Eucalyptus maculata* e *Eucalyptus urophylla* em solução nutritiva. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 2, Brasília, 2001.
- STOSNACH, H.; MAGES, M. Analysis of nutrition-relevant trace elements in human blood and serum by means of total reflection X-ray fluorescence (TXRF) spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 354–356, 2009.
- STRELI, C.; WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Light element analysis with TXRF. **Advances in X-Ray Analysis**, 35B, p. 947-952, 1992.

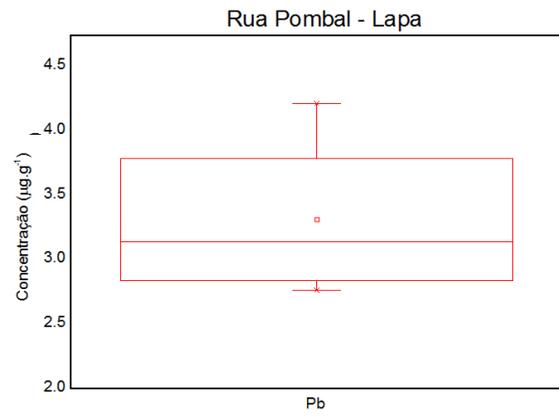
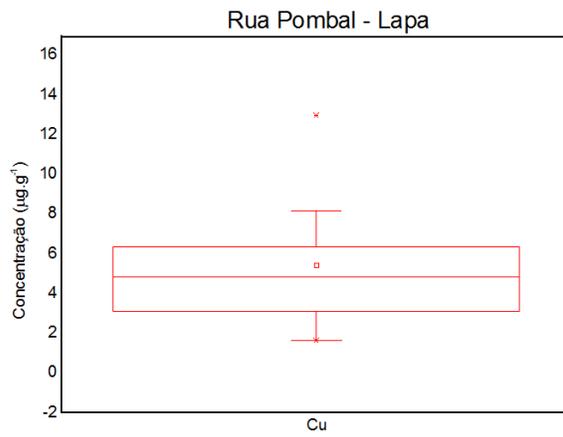
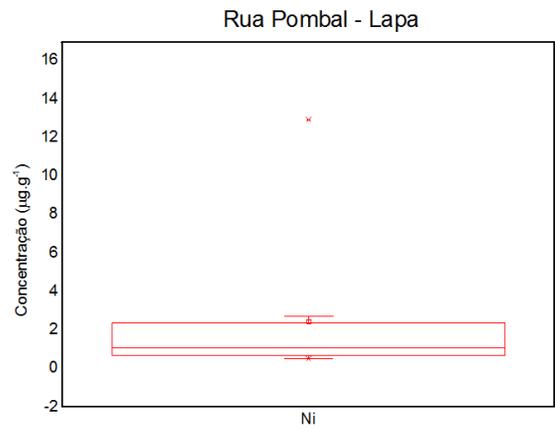
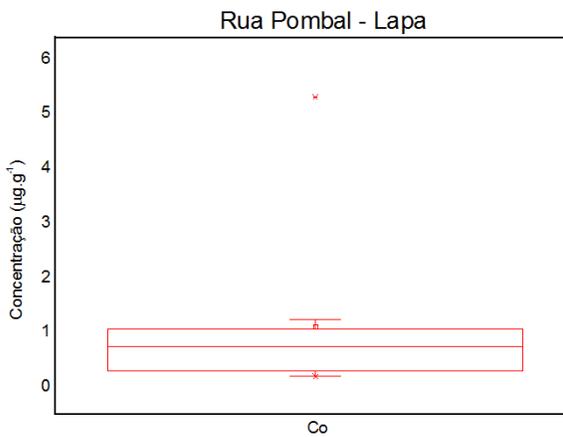
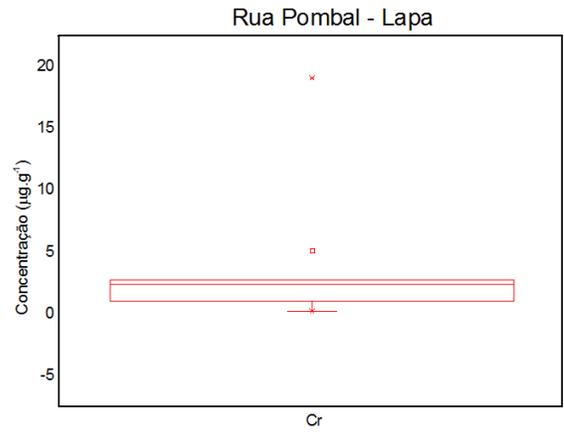
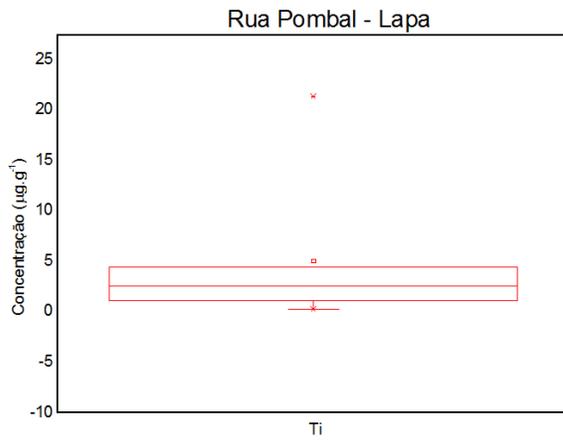
- SUSSULINI, A.; ARRUDA. M. A. Z. Determinação de cromo (VI) por Espectrometria de Absorção Atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. **Eclética Química**, v. 31, n.1, p. 73-80, 2006.
- TEIXEIRA, I. F. Análise qualitativa da arborização de ruas do conjunto habitacional Tancredo Neves, Santa Maria, RS. **Ciência Florestal**, Santa Maria, v.9, n.2, p. 9-21, 1999.
- TOMAZELLO FILHO, M.; BOTOSSO, P. C.; LISI, C. S. Análise e aplicação dos anéis de crescimento das árvores como indicadores ambientais: dendrocronologia e dendroclimatologia. In: MAIA, N. B.; MARTOS, H. L.; BARRELLA, W. **Indicadores Ambientais: conceitos e aplicações**. EDUC/COMPED/INEP, São Paulo - SP, p. 117- 134, 2001.
- TONANI, K. A. A. **Identificação e quantificação de metais pesados, parasitas e bactérias em esgoto bruto e tratado da Estação de Tratamento de Esgoto de Ribeirão Preto – SP**. 2008. 179 f. Dissertação (Mestrado em Enfermagem em Saúde Pública) – Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.
- WHO (WORLD HEALTH ORGANIZATION). **Environmental health criteria 165 Inorganic Lead**, Geneva: WHO, 1995, 300 p.

ANEXOS

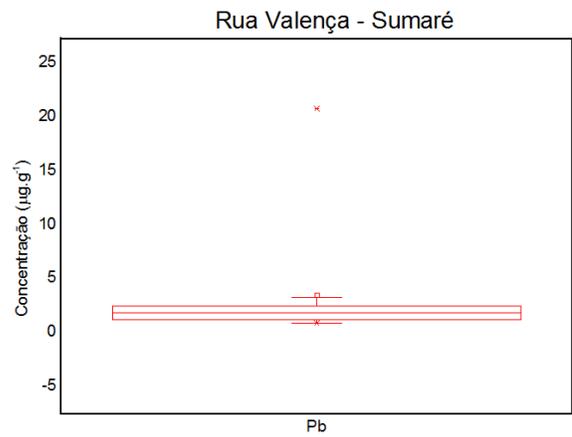
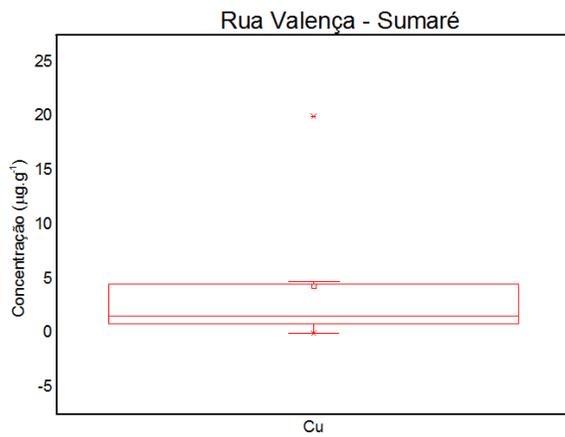
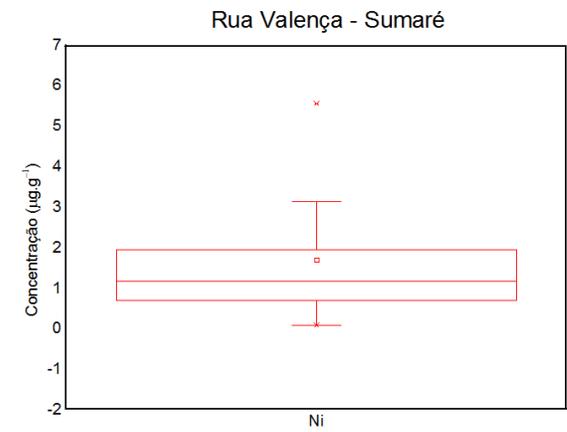
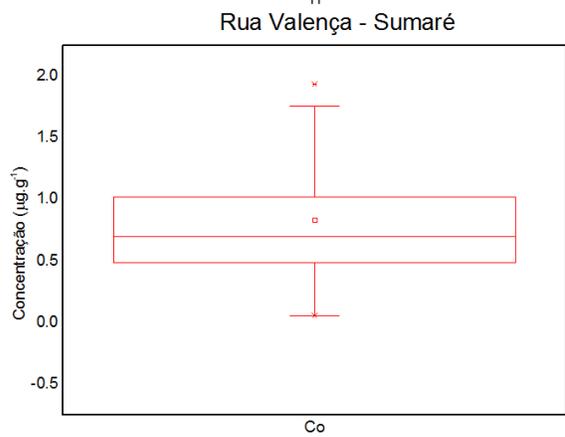
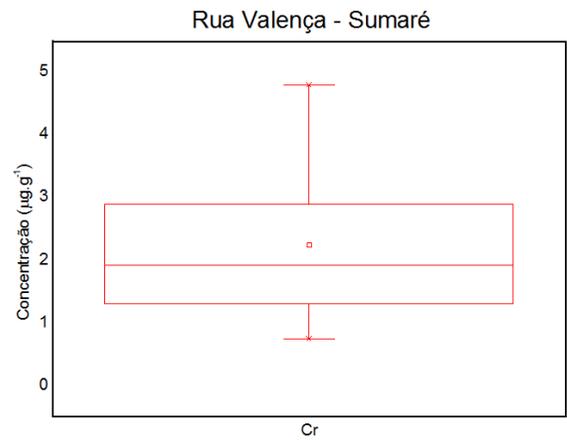
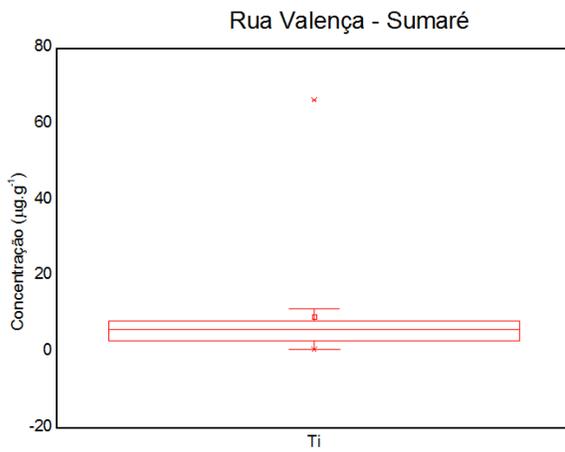
Gráficos *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr, Co, Ni, Cu e Pb nas espécies coletadas para o desenvolvimento do projeto.



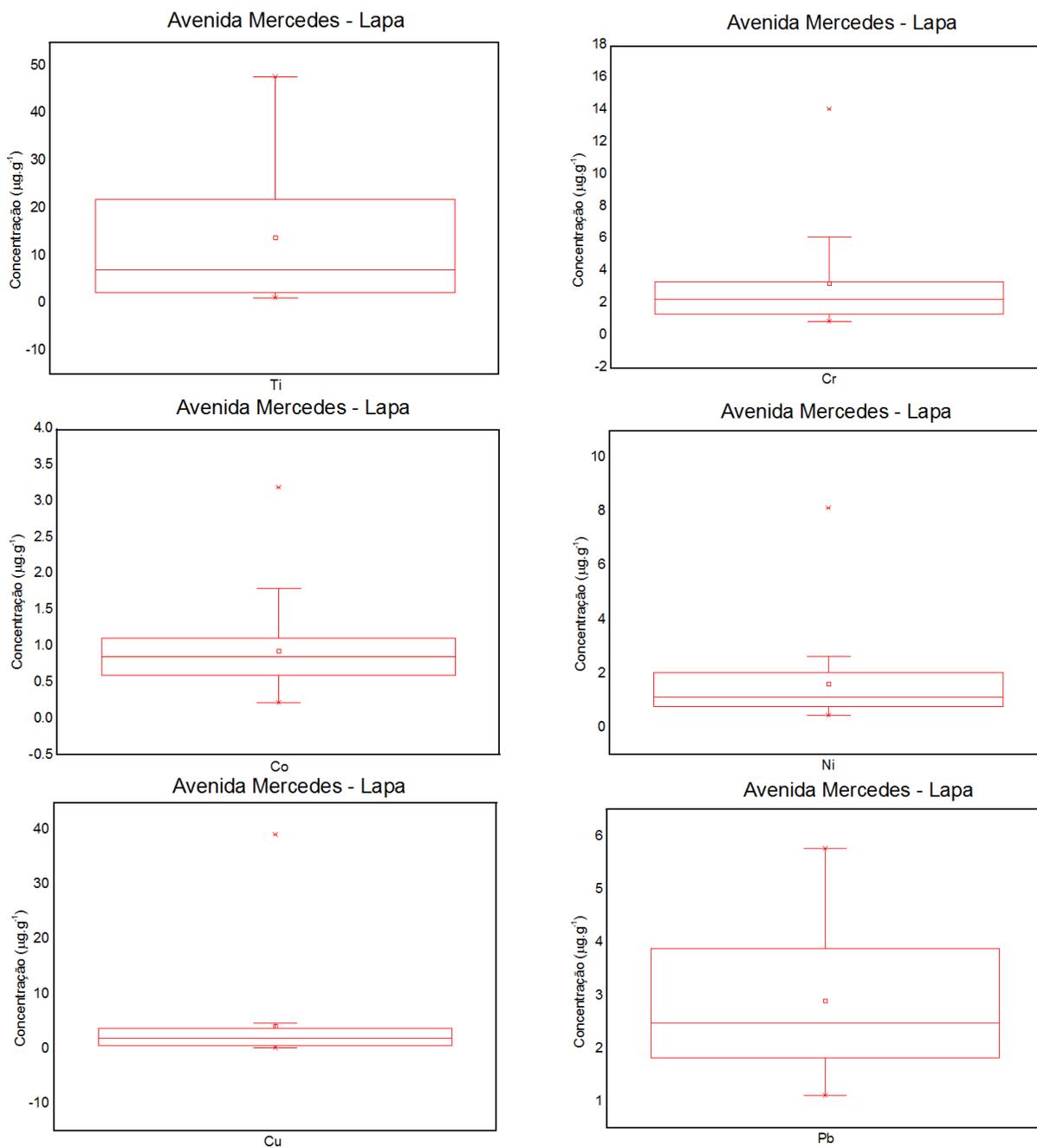
A1 - *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr, Co, Ni, Cu e Pb na amostra coletada na Rua Pombal - Sumaré



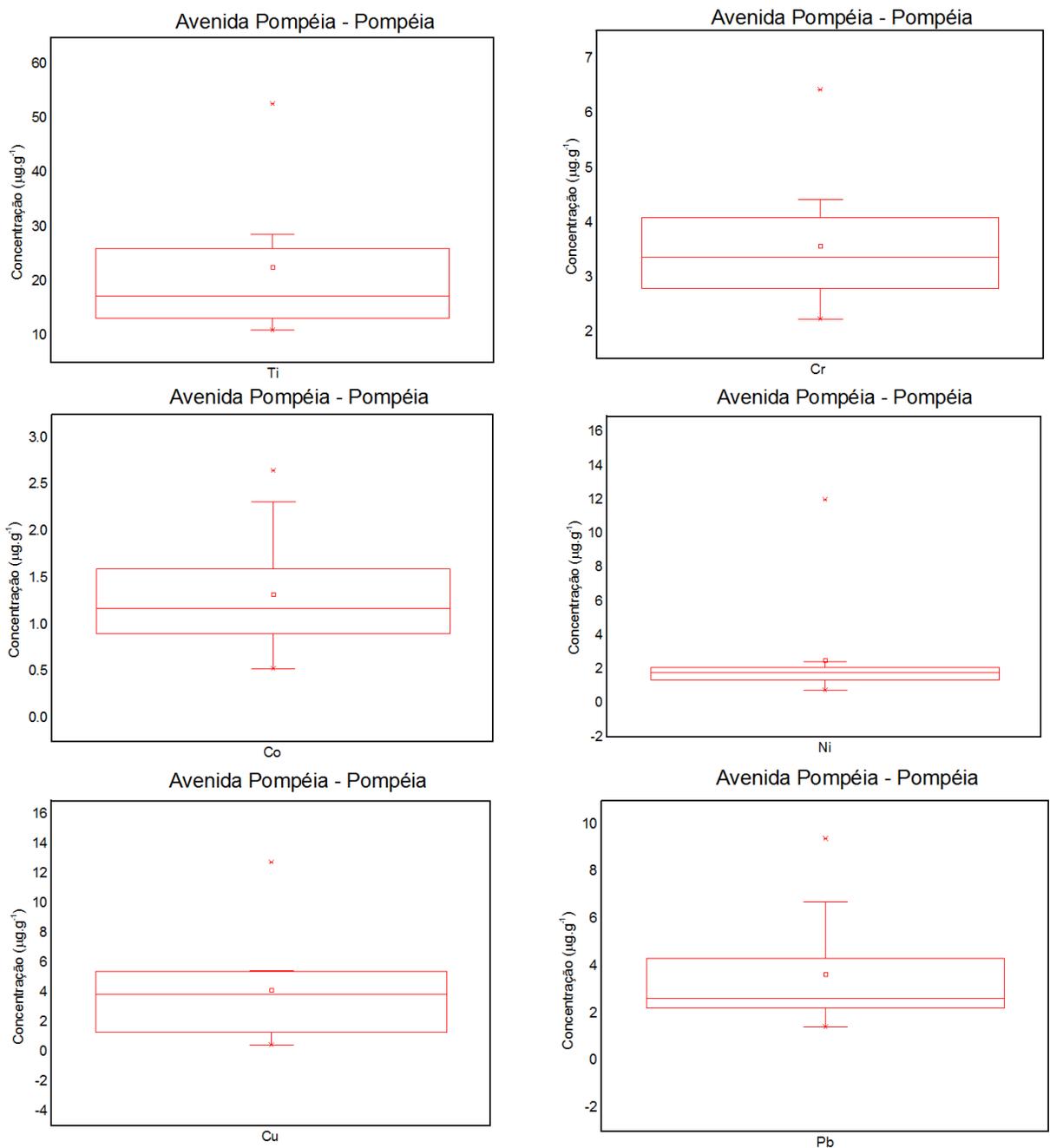
A2 - *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr, Co, Ni, Cu e Pb na amostra coletada na Rua Pombal - Lapa.



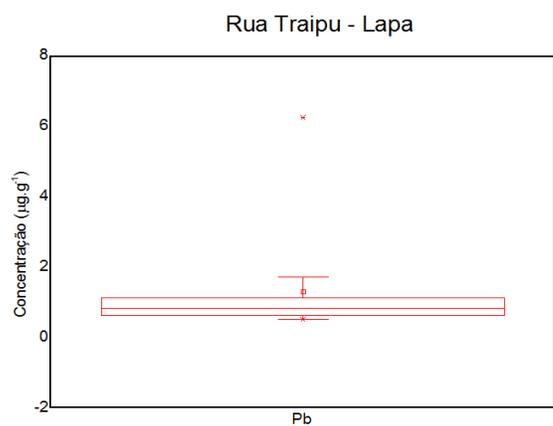
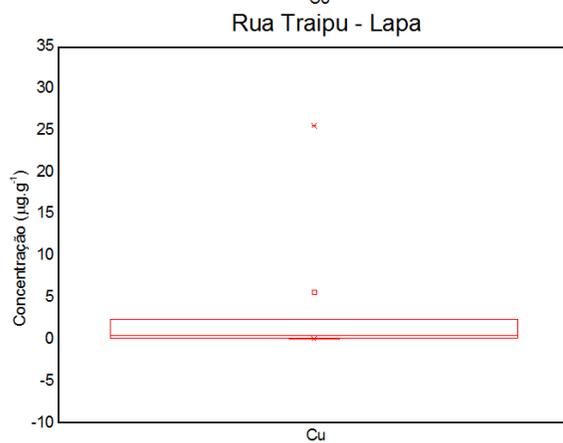
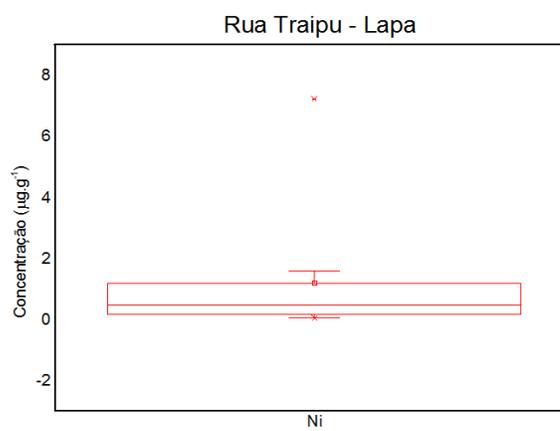
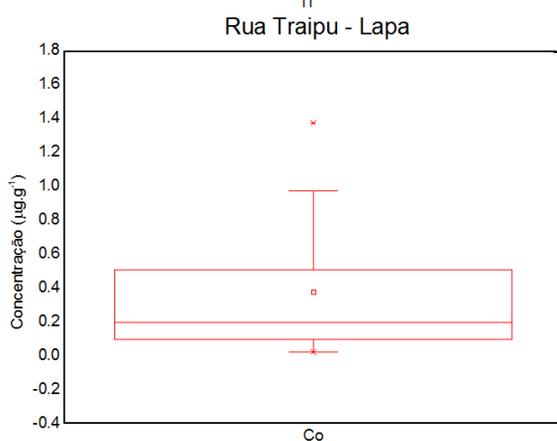
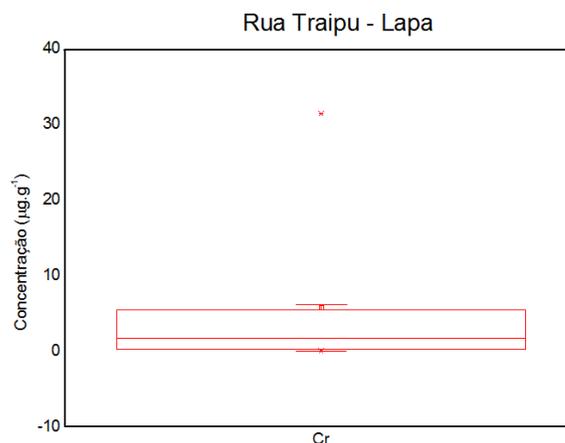
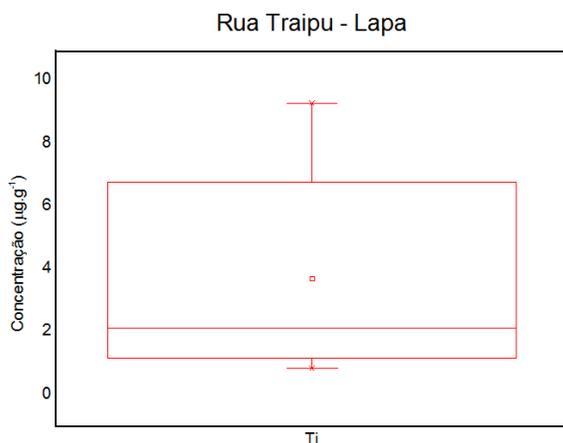
A3 - *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr,Co,Ni, Cu e Pb na amostra coletada na Rua Valença – Sumaré.



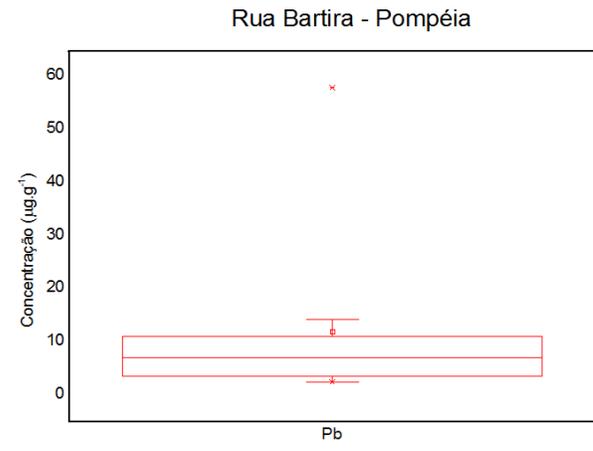
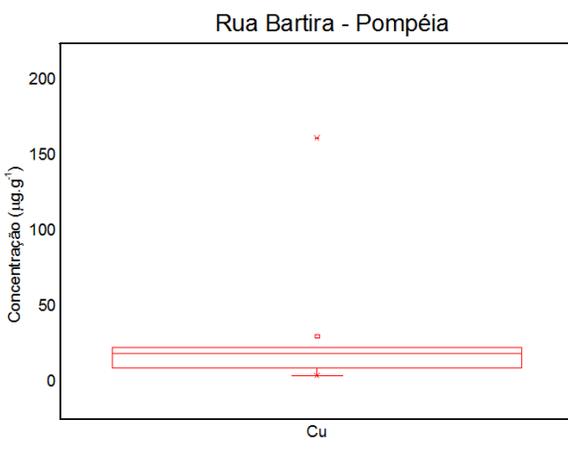
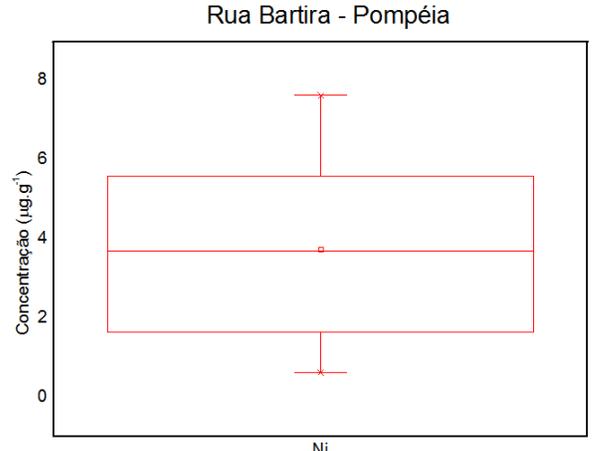
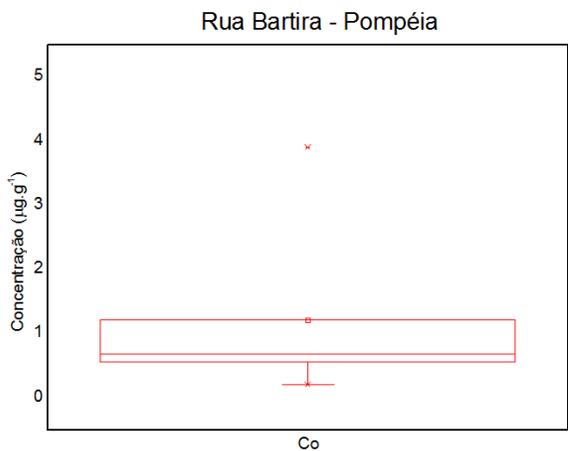
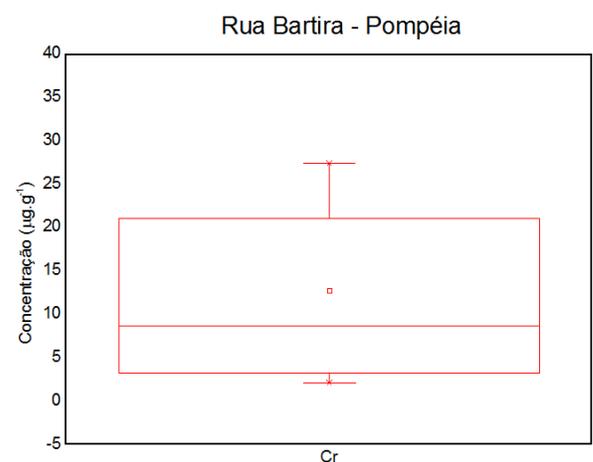
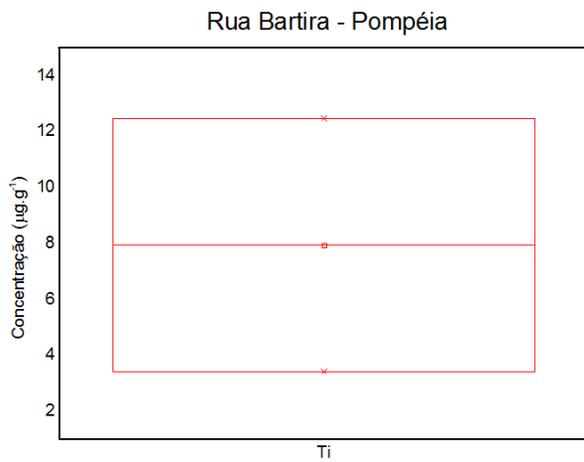
A4 - Box Plot das concentrações de Ti, Cr,Co,Ni, Cu e Pb na amostra coletada na Avenida Mercedes - Lapa.



A5 - Box Plot das concentrações de Ti, Cr,Co,Ni, Cu e Pb na amostra coletada na Avenida Pompéia - Pompéia.

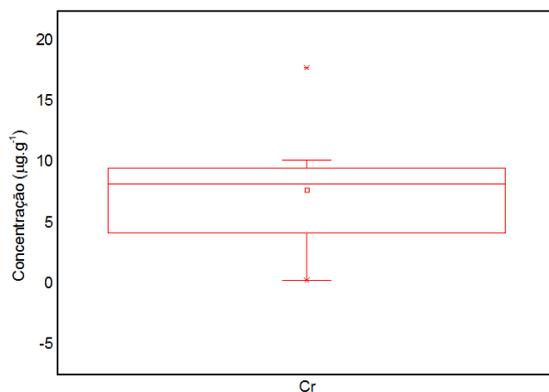


A6 - *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr,Co,Ni, Cu e Pb na amostra coletada na Rua Traipu - Lapa.

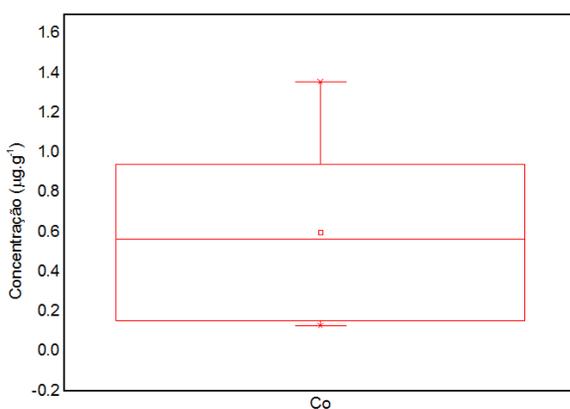


A7 - *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr, Co, Ni, Cu e Pb na amostra coletada na Rua Bartira – Pompéia.

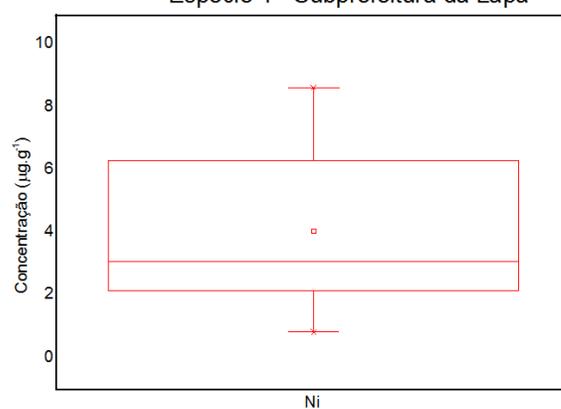
Espécie 1 - Subprefeitura da Lapa



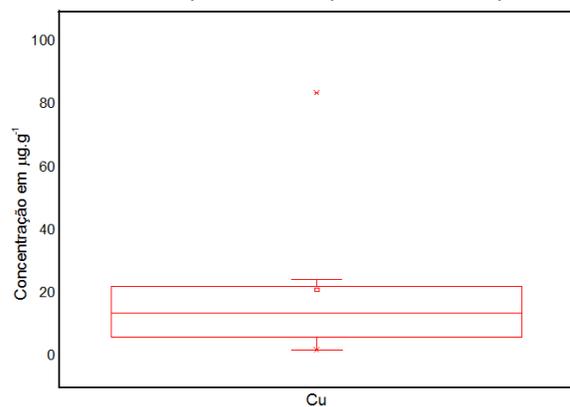
Espécie 1 - Subprefeitura da Lapa



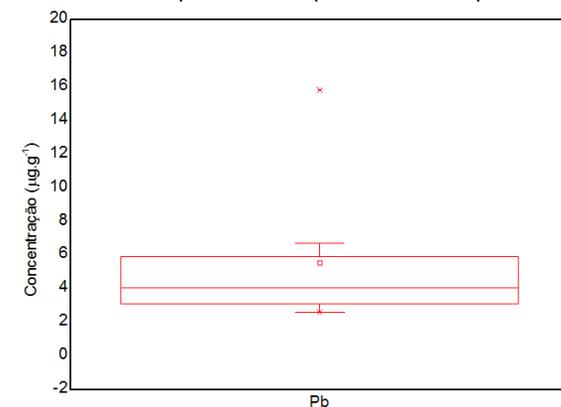
Espécie 1 - Subprefeitura da Lapa



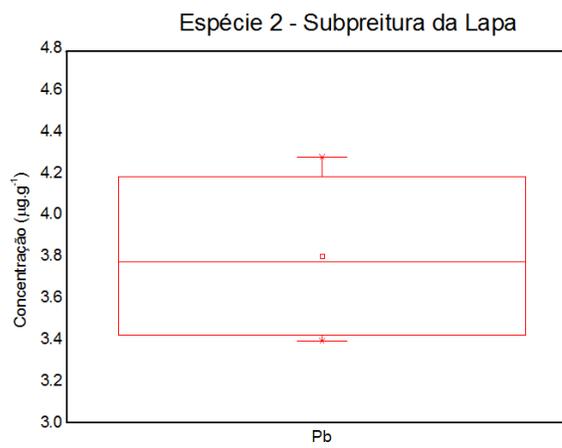
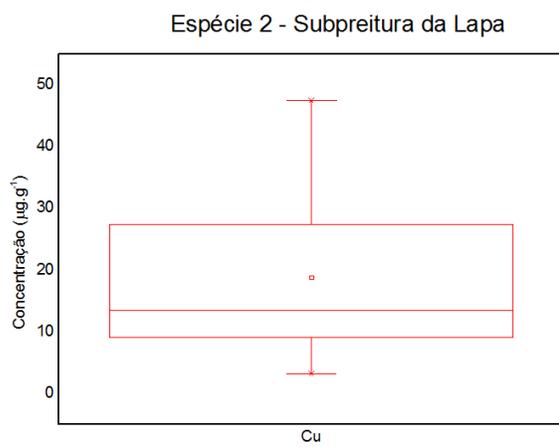
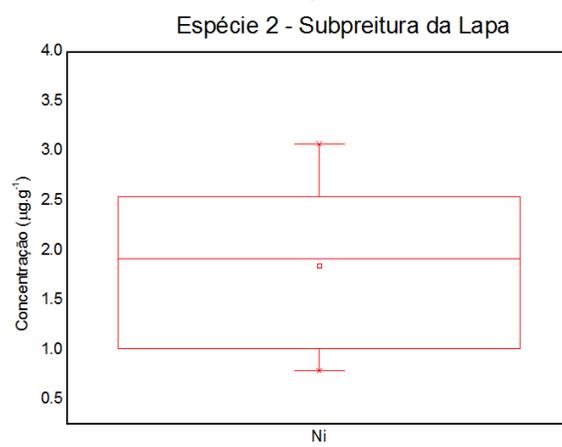
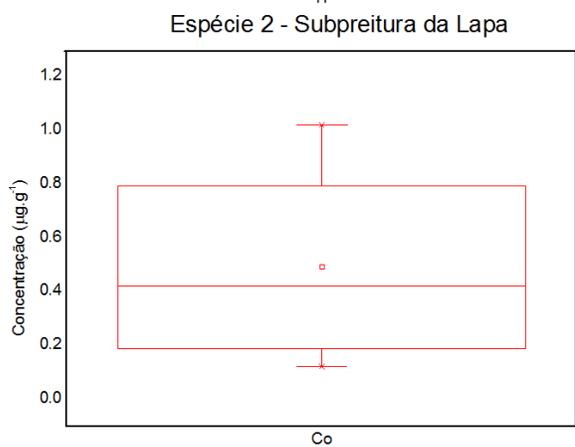
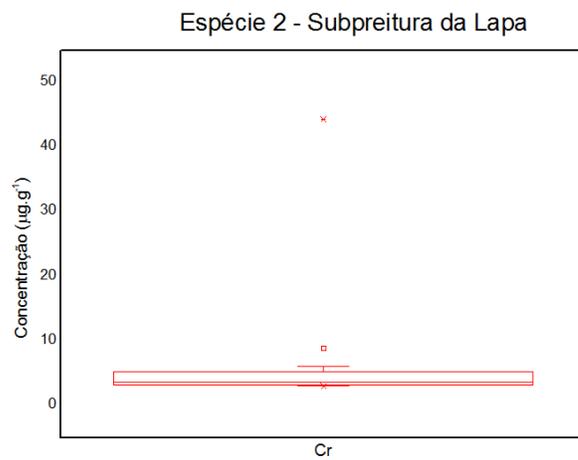
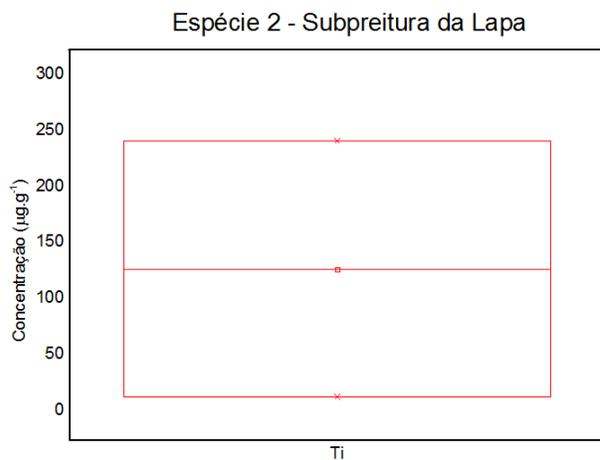
Espécie 1 - Subprefeitura da Lapa



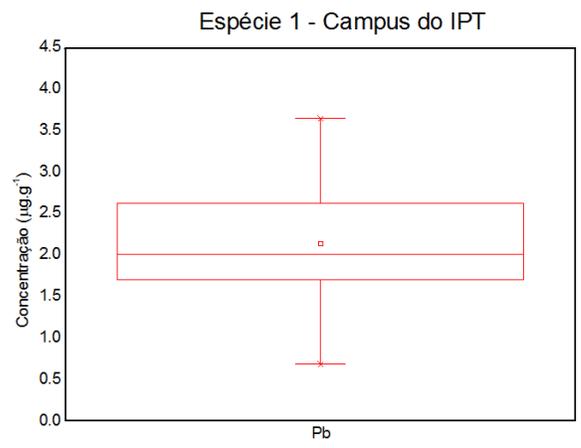
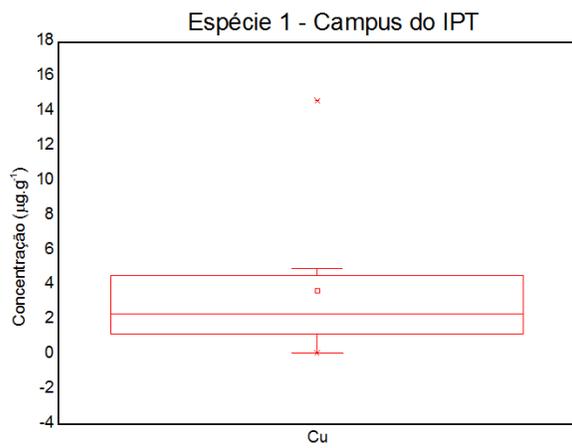
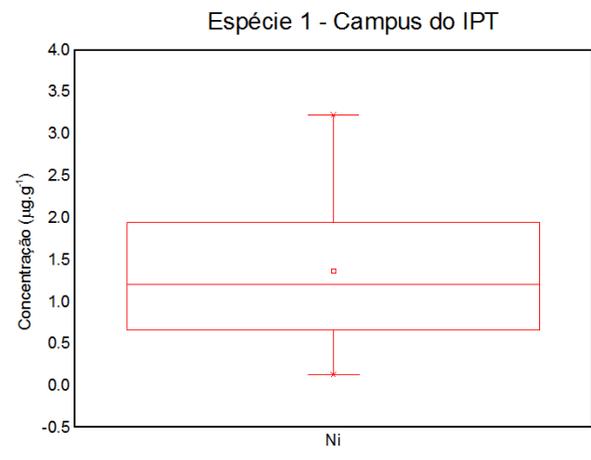
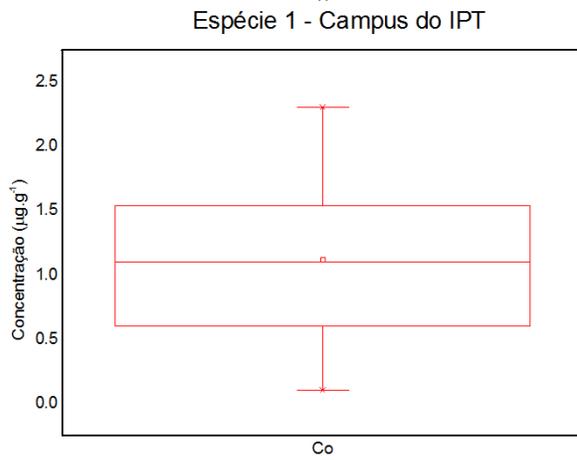
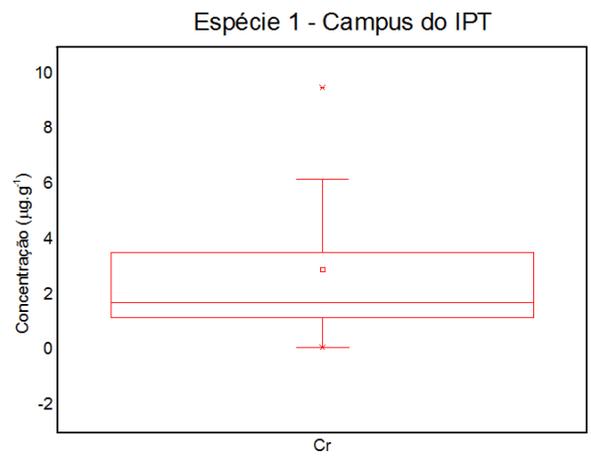
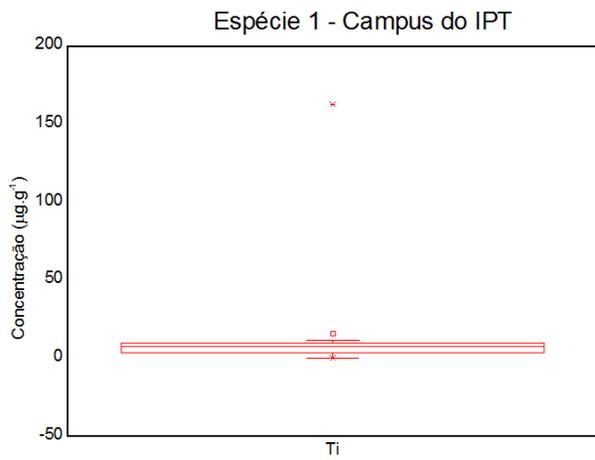
Espécie 1 - Subprefeitura da Lapa



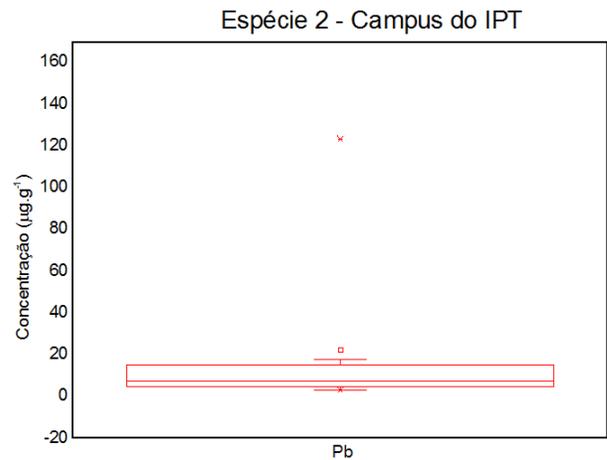
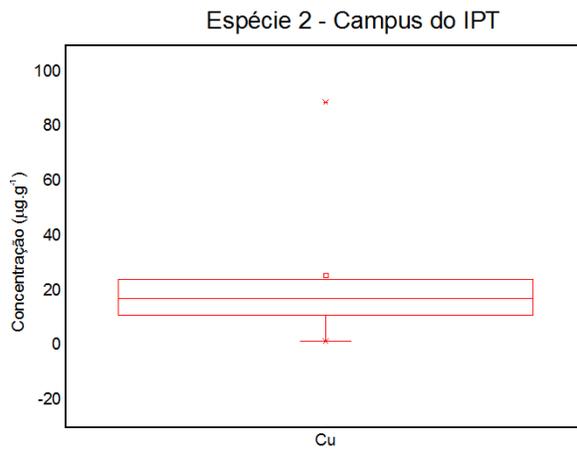
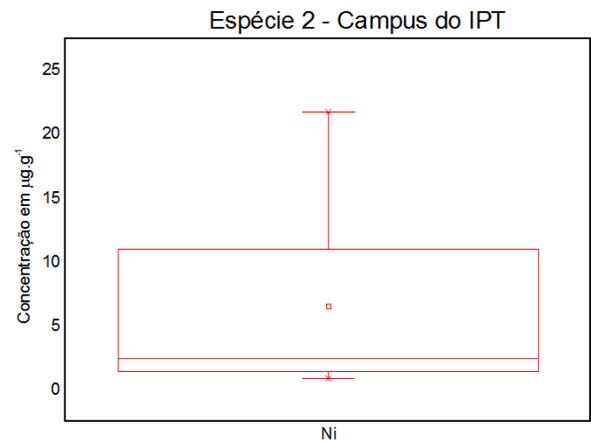
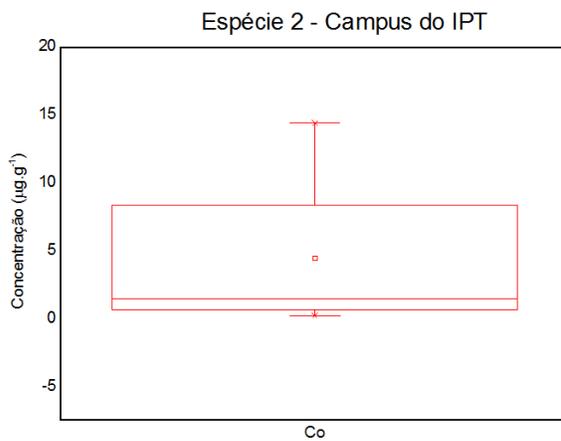
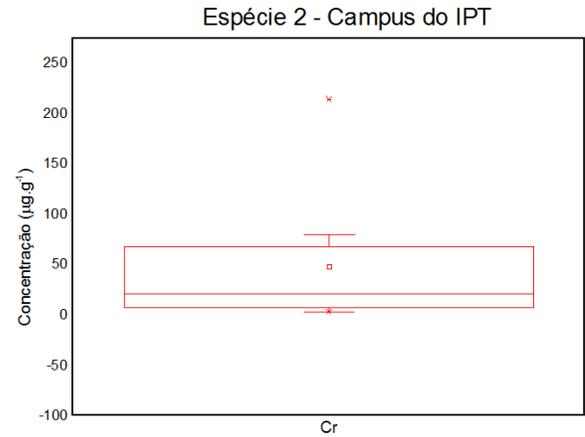
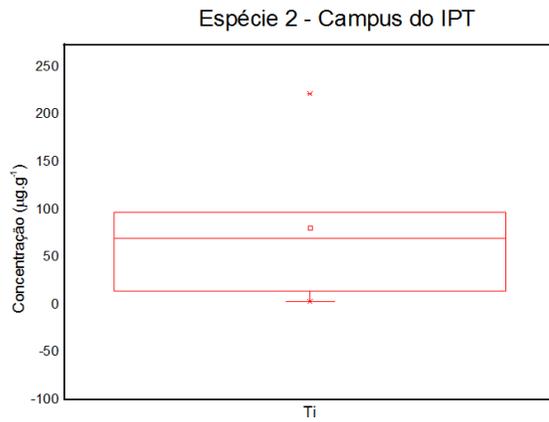
A8 - *Box Plot* das concentrações de Cr, Co, Ni, Cu e Pb na espécie 1 coletada na Subprefeitura da Lapa.



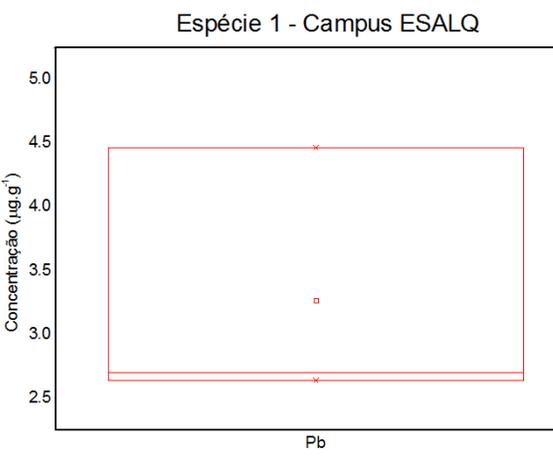
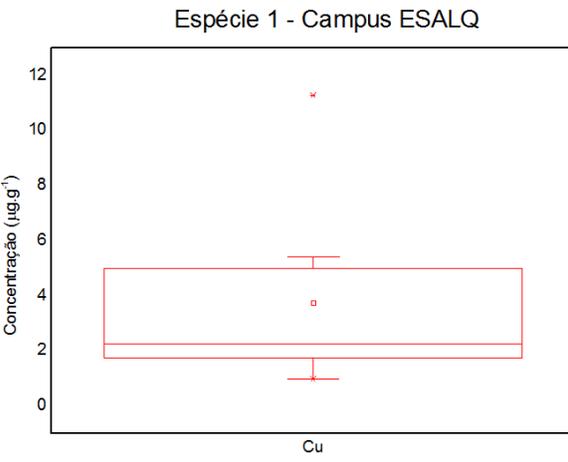
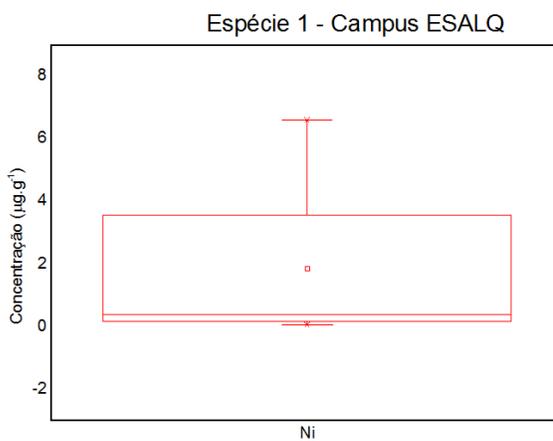
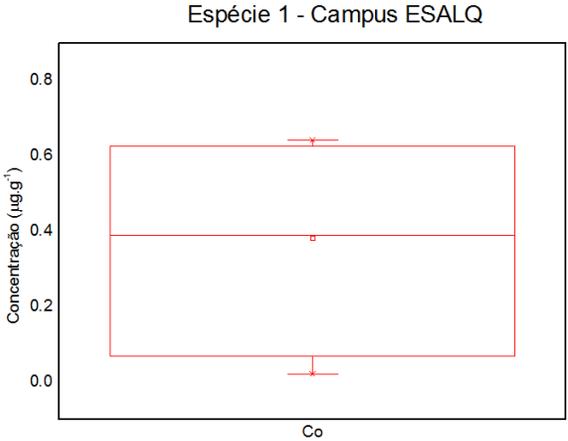
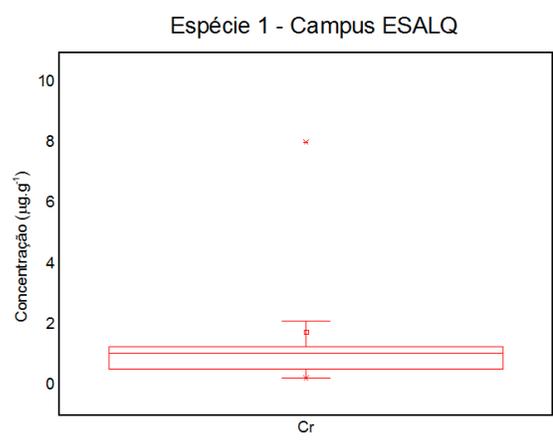
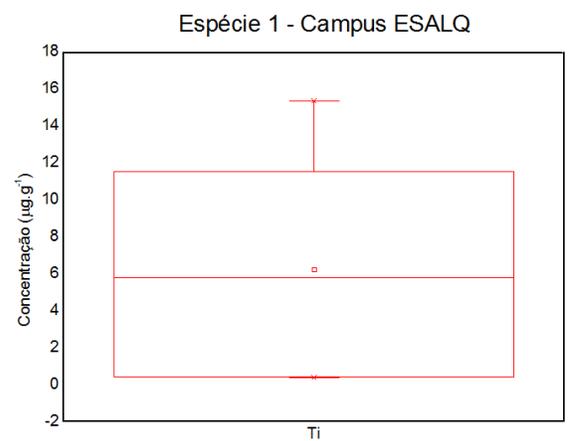
A9 - *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr, Co, Ni, Cu e Pb na espécie 2 coletada na Subprefeitura da Lapa.



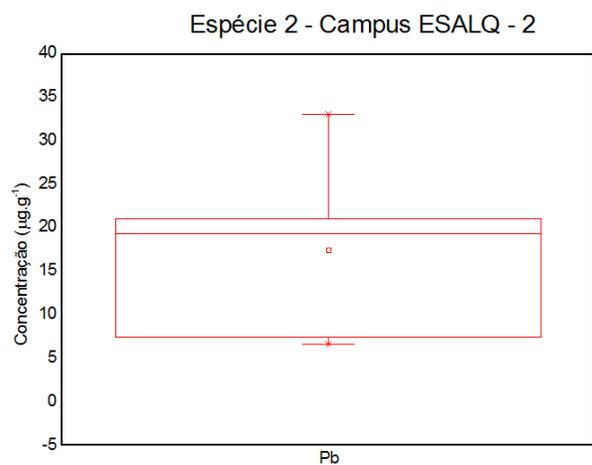
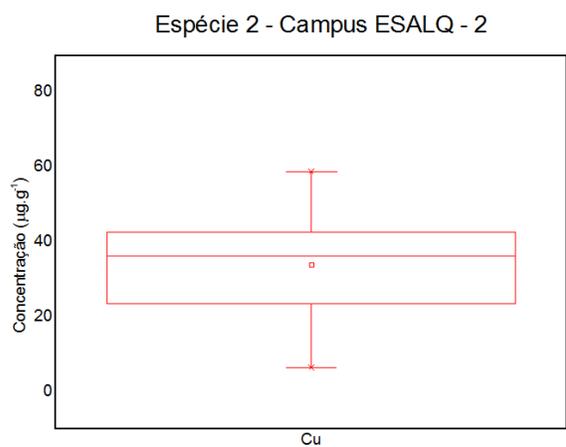
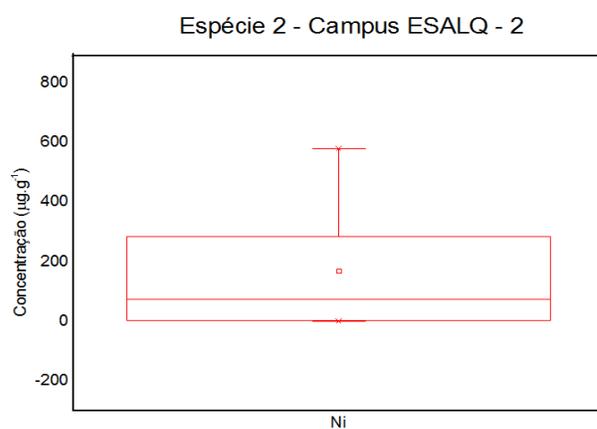
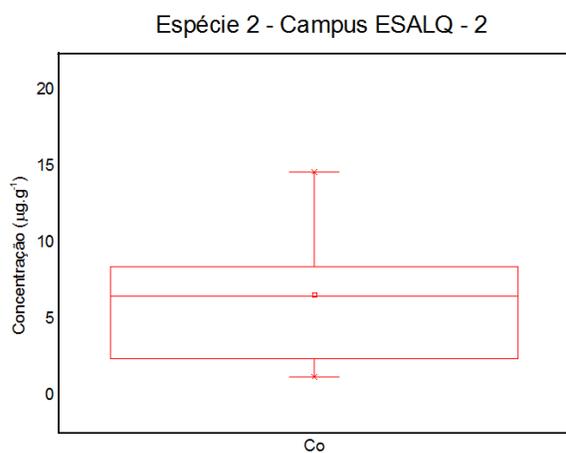
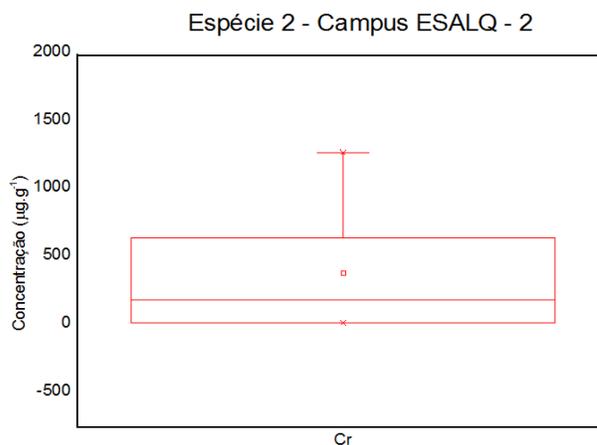
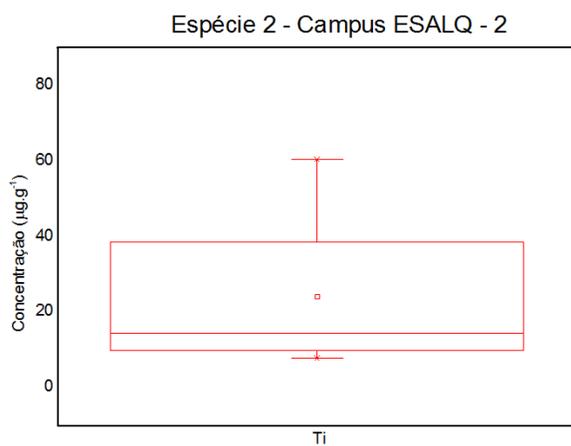
A10 - *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr, Co, Ni, Cu e Pb na espécie 1 coletada no Campus do IPT - Butantã.



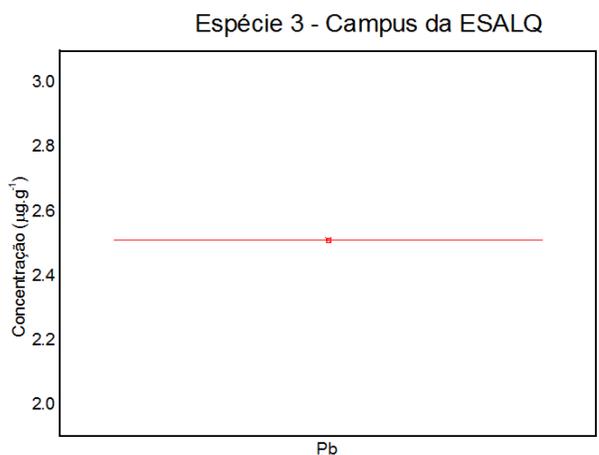
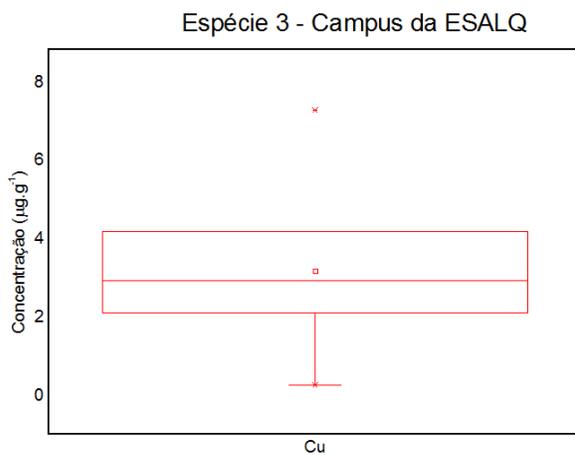
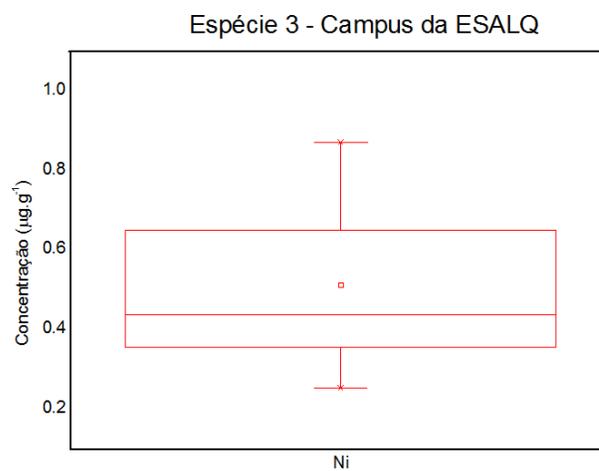
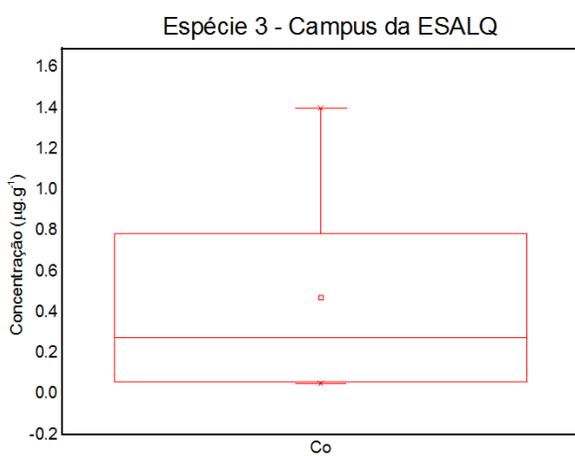
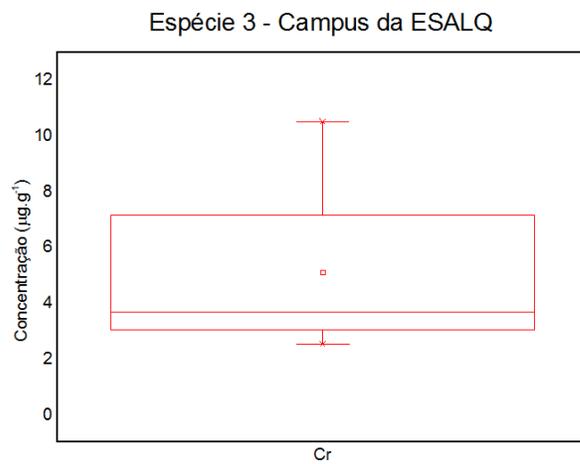
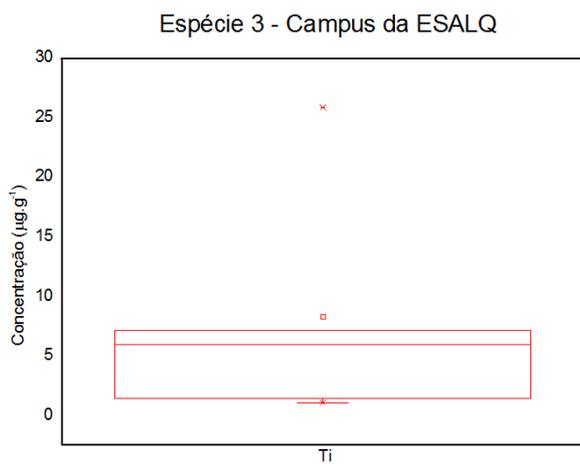
A11 - *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr, Co, Ni, Cu e Pb na espécie 2 coletada no Campus do IPT - Butantã.



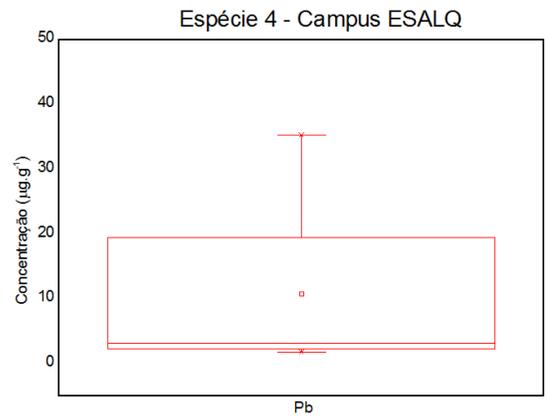
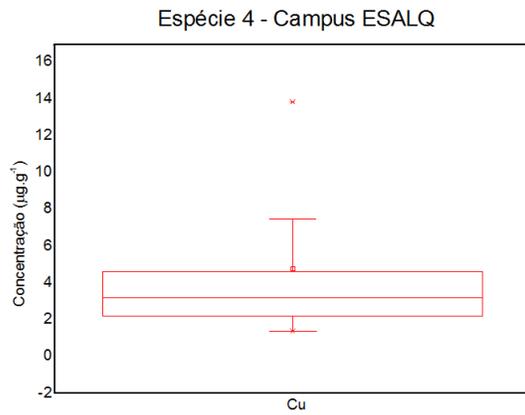
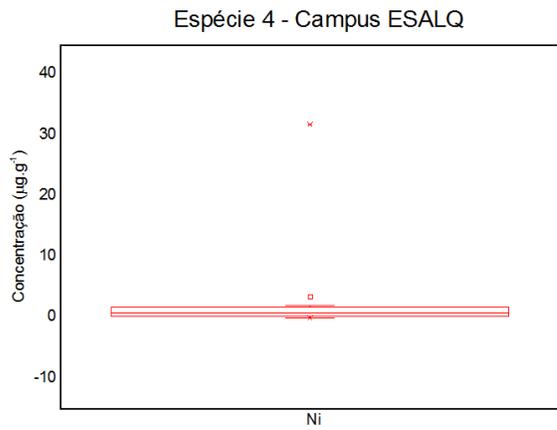
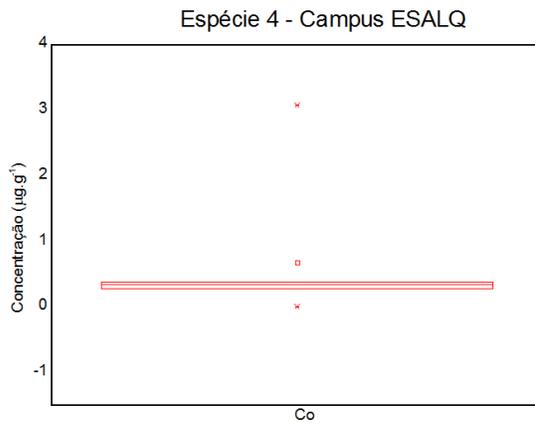
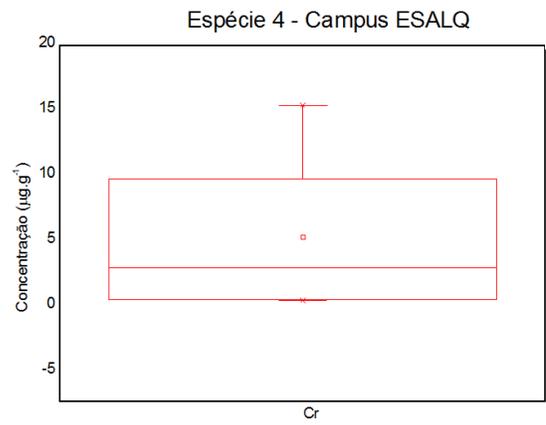
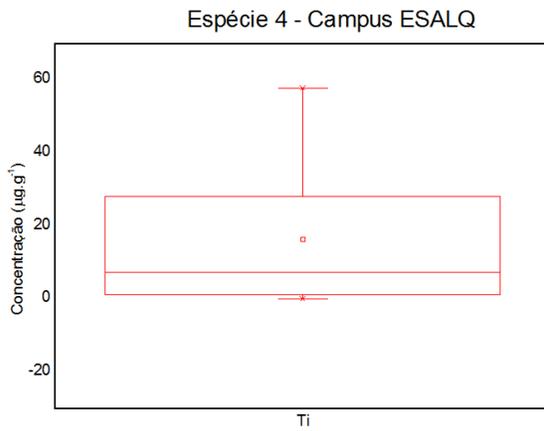
A12 - *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr, Co, Ni, Cu e Pb na espécie 1 coletada no Campus da ESALQ - Piracicaba.



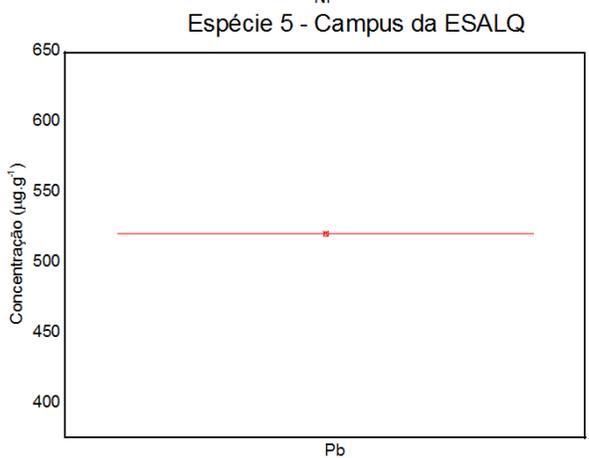
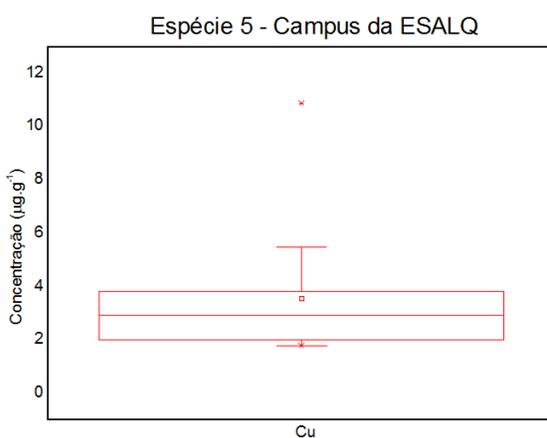
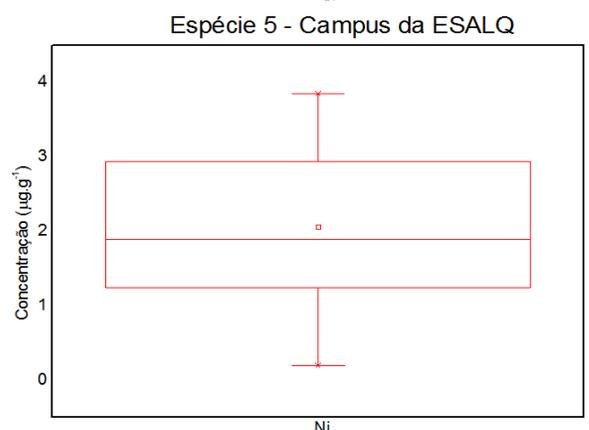
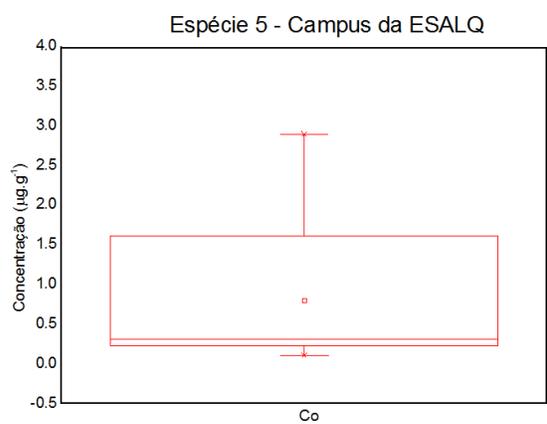
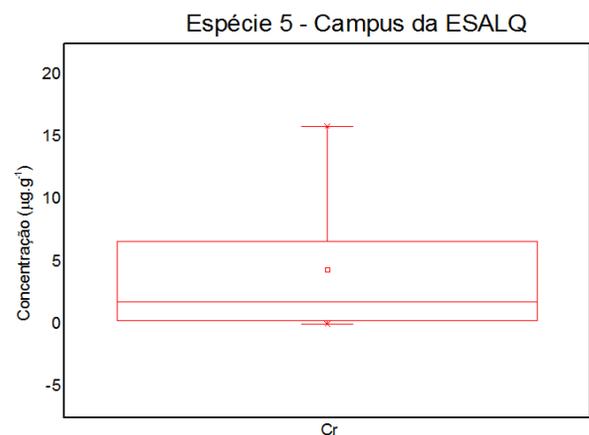
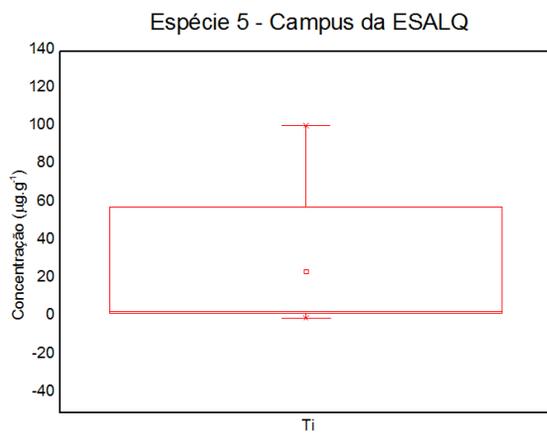
A13 - *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr, Co, Ni, Cu e Pb na espécie 2 coletada no Campus da ESALQ - Piracicaba.



A14 - *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr, Co, Ni, Cu e Pb na espécie 3 coletada no Campus da ESALQ - Piracicaba.



A15 - *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr, Co, Ni, Cu e Pb na espécie 4 coletada no Campus da ESALQ - Piracicaba.



A16 - *Box Plot* das concentrações de Ti, Cr, Co, Ni, Cu e Pb na espécie 5 coletada no Campus da ESALQ - Piracicaba.