NÚMERO: 432/2011
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

GUILHERME GONÇALVES PEREIRA DA SILVA FERREIRA

Medição do aporte atmosférico dos elementos-traço nos municípios de Campinas e Paulínia com auxílio da espécie vegetal *Tillandsia usneoides* (L.)

Dissertação apresentada ao Instituto de Geociências como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Jacinta Enzweiler

Campinas - São Paulo
Maio/2011

© by Guilherme Gonçalves Pereira da Silva Ferreira, 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
CÁSSIA RAQUEL DA SILVA – CRB8/5752 – BIBLIOTECA "CONRADO PASCHOALE" DO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
UNICAMP

F413 Ferreira, Guilherme Gonçalves Pereira da Silva, 1981-
Medição do aporte atmosférico dos elementos-traço no município de Campinas e Paulínia com auxílio da espécie vegetal Tillanásia usneoides (L.) / Guilherme Gonçalves Pereira da Silva Ferreira-- Campinas,SP.: [s.n.], 2011.

Orientador: Jacinta Enzweiler.
Dissertação (mestrado) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Indicadores (Biologia) 2. Bromeliaceae. 3. Epifitas. 4. Química ambiental - Campinas. 5.. Elementos-traços - Análise. I. Enzweiler, Jacinta, II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências. III.Título.

Informações para a Biblioteca Digital

Título em ingles: Measurement of atmospheric supply of trace elements in Campinas and Paulínia with support of vegetal specie Tillandsia usneoides (L.)
Palavras-chaves em ingles:
Indicators (Biology)
Bromeliaceae
Epiphytes
Environmental chemistry
Trace elements - Analysis
Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais
Titulação: Mestre em Geociências.
Banca examinadora:
Jacinta Enzwieiler
Ana Maria Graciano Figueiredo
Wanilson Luíz Silva
Data da defesa: 21-06-2011
Programa de Pós-graduação em Geociências

UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS NA
ÀREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

AUTOR: Guilherme Gonçalves da Silva Ferreira

"Medição do aporte atmosférico dos elementos-traço no município de Campinas e Paulínia com auxílio da espécie vegetal Tillandsia usneoides L"

ORIENTADORA: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

Aprovada em: 21 / 06 / 2011

EXAMINADORES:

Profa. Dra. Jacinta Enzweiler _____ - Presidente

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva _____

Profa. Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo _____

Campinas, 21 de junho de 2011

“Aquele que não sabe e pensa que sabe. Ele é tolo. Evite-o

Aquele que sabe e não sabe o que sabe. Ele está adormecido. Desperte-o

Aquele que sabe e não admite o que sabe. Ele é humilde. Guie-o

Aquele que sabe e sabe que sabe. Ele é sábio. Siga-o”

AGRADECIMENTOS:

Primeiramente gostaria de agradecer a minha família pelo apoio financeiro prestado durante toda a minha estadia em Barão Geraldo, por acreditar em mim e no meu potencial como pessoa e na minha preparação profissional, e auxílio mesmo nos momentos mais difíceis de minha jornada.

Também presto agradecimento aos colegas que me recolheram em suas residências, , assim como os vizinhos dos locais onde permaneci durante todo esse tempo, pela convivência e o companheirismo, Assir, Dian, Argélio e família. Também ao meu primo Gustavo Veiga pelo convívio na temporada de mais de dois anos na região.

Agradecimento especial também aos colegas e amigos feitos durante a minha passagem no IG: funcionários do SIOM pelo apoio material, Ednalva, Guerreiro, Sr Aníbal pela atenção prestada nos momentos solicitados. A secretaria do IGE, Gorete e Valdirene também pelo apoio. Também agradeço a CEPAGRI/FEAGRI pelo envio das informações solicitadas, e funcionários da Fundação José Pedro de Oliveira que administra a Mata Santa Genebra pela permissão de pesquisa na área, assim como a secretaria do Careca Sport Center e do Jardim Botânico de Paulínia. A CETESB pelas informações disponíveis para meu auxílio e permissão de uso da sua estação de monitoramento. Ao Spagnhol Plantas Ornamentais pelo envio do material principal de minhas análises. A CAPES pela bolsa concedida.

Os colegas que permanecem ou já se formaram neste meio tempo. Os colegas de sala Veridiana Campaner, Thera Mendonça, Ludmila Berno, Sérgio Komati. Outros colegas da área: Alice Bosco, Aloísio Cotta na ajuda nas leituras em spectômetro, a técnica Margareth Sugano pela colaboração no preparo das minhas amostras e também na leitura, assim como Lúcia e Aparecida no manuseio do laboratório. Outros personagens pelo ótimo convívio: Glauciellen Ribeiro, Emília Vasconcelos, Josiane, Lucíola, Rafael Assis, Juliano Senna, Mariana Velcic, Marcelo e Pedro, Fernanda, Filipe Mulato, Samuel Murphy, Bruno, Clemente Macia, Paulo Coelho, Benevindo Palácio, Rodrigo Salles, Eric Gonçalves, Kelton Reis, Rafael Teixeira. Em especial também a Danilo Barbuena pela ajuda no georreferenciamento do meu local de estudo, Patrícia Lopes pela ajuda na implantação em um dos pontos monitorados em Paulínia, meus sinceros agradecimento.

Um agradecimento especial aos professores da Área de Geoquímica Ambiental da UNICAMP, que prestaram auxílio sempre que necessário até a conclusão desse trabalho, na qual seria impossível fazê-lo assim como em elaborar uma pesquisa, assim como o conhecimento adquirido ao longo do tempo, não somente na IG/UNICAMP, mas no Departamento de Geoquimica Ambiental da UFF: Prof. Dr. Wanilson Silva, Bernadino Figueiredo, Renato Campello e a minha orientadora Jacinta Enzweiler, que me ajudou na interpretação dos dados e mesmo na leitura e correções do meu texto. Com suas colaborações aprendi cada vez mais como proceder na minha área, em especial como apresentar os dados e escrever um trabalho científico. Se erros foram cometidos por mim durante o meu período como estudante, saibam que aprendi muito com vocês, de modo que me tornei um pesquisador, em saber fazer ciência na minha especialidade. Obrigado!

SUMÁRIO:

RESUMO xv

ABSTRACT xvii

1. INTRODUÇÃO 1

1.1 FERRAMENTAS DE ESTUDOS EM BIOMONITORAMENTO – CONCEITOS E CARACTERÍSTICAS 7

1.2 CLASSIFICAÇÃO TAXINÔMICA E CARACTERÍSTICAS DO GRUPO 14

1.3 OBJETIVOS 20

2. MATERIAIS E MÉTODOS ..... .21

2.1 LOCAL DO ESTUDO 21

2.2 GEOLOGIA 23

2.3 CLIMA 24

2.4 PROCEDIMENTOS DE CAMPO 25

2.5 CARACTERÍSTICAS DOS LOCAIS 29

2.6 PROCEDIMENTOS DE COLETA E LABORATÓRIO 31

2.7 ANÁLISE E TRATAMENTO DE DADOS 33

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO 35

3.1 COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRAS NÃO-LAVADAS E LAVADAS 35

3.2 RESULTADOS NO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO 37

3.3 RESULTADOS NAS AMOSTRAS DE *TILLANDSIA USNEOIDES* 39

3.4 COMPARAÇÃO ESPACIAL E SAZONAL DOS RESULTADOS 43

3.5 INDICADORES DA QUALIDADE DO AR 50

4. CONCLUSÃO 61

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS 62

FIGURAS:

Figura 1.1 Tipos de fontes 06

Figura 1.2 Etapas em biomonitoramento 10

Figura 1.3 Concentração no ambiente X concentração no tecido vegetal 13

Figura 1.4 *Tillandsia usneoides* (L.) 18

Figura 1.5 Detalhe de *T. usneoides* 19

Figura 2.1 Divisão administrativa Campinas 21

Figura 2.2 Remanescentes Florestais Campinas 22

Figura 2.3 Tipologia das Rochas Campinas 24

Figura 2.4 Suporte de fixação para *T. usneoides* 26

Figura 2.5 Coordenadas dos pontos de introdução 28

Figura 3.1 Valores normalizados por local 43

Figura 3.2 Valores normalizados por período 44

Figura 3.3 Valores normalizados por elementos Al-Co 45

Figura 3.4 Valores normalizados por elementos Ni-Y 46

Figura 3.5 Valores normalizados por elementos Nb-Ce 47

Figura 3.6 Valores normalizados por elementos Pr-Bi 48

Figura 3.7 Médias de parâmetros da CETESB e CEPAGRI 52

Figura 3.8 Contrastes do enriquecimento médio no *transect* de amostragem 59

Figura 3.9 Análise de Cluster para os elementos-traço 60

TABELAS:

Tabela 2.1 Coordenadas dos locais de introdução 27
Tabela 2.2 Data de implante e retirada de *T. usneoides* 31
Tabela 3.1 Soma das concentrações das amostras lavadas e não lavadas 36
Tabela 3.2 Resultados no material de referência certificado e incerteza associada 38
Tabela 3.3 Concentrações relativas de elementos-traço Abril/09-Junho/09 e Julho/09-Setembro/09 40
Tabela 3.4 Concentrações relativas de elementos-traço Setembro/09-novembro/09 e Novembro/09-Janeiro/10 41
Tabela 3.5 Concentrações relativas de elementos-traço Janeiro/10-Março/10 42
Tabela 3.6 Média calculada dos parâmetros climáticos e poluentes 50
Tabela 3.7 Correlação entre metais–traço e dados daCETESB e CEPAGRI 54

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

Medição do aporte atmosférico dos elementos-traço nos municípios de Campinas e Paulínia com o auxílio da espécie vegetal *Tillandsia usneoides* (L.)

RESUMO

A bromélia epífita *Tillandsia usneoides* (L.) foi utilizada para realizar um biomonitoramento atmosférico em sete locais ao longo de uma transecta que passa pelos municípios de Campinas e Paulínia. Os pontos escolhidos situam-se próximos a rodovias, indústrias e avenidas, assim como em locais mais afastados de atividades antrópicas. Amostras da planta foram introduzidas por aproximadamente dois meses em cada um locais durante cinco intervalos sequenciais, entre abril de 2009 e março de 2010. Os objetivos foram conhecer a distribuição sazonal e espacial das concentrações de elementos-traço (Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Ga, Hf, Ni, Nb, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Sr, Ce, Pr, V, Y e W), estabelecer relações com dados climáticos e parâmetros de qualidade do ar e estimar as fontes a partir dos aportes medidos. Após o período de exposição, as amostras da planta foram removidas, liofilizadas e moídas. Uma alíquota foi dissolvida em meio ácido (HNO_3 e HF destilados) e analisada em espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). O material de referência certificado de folhas de macieira NIST 1515 foi analisado para o controle da qualidade. Os resultados das concentrações obtidas de cada elemento nas amostras expostas foram normalizados em relação a amostras-controle, não expostas, para obter um Coeficiente de Enriquecimento (CE). Os maiores aportes de elementos-traço foram identificados nos meses de abril-junho/09, setembro/09-novembro/09 e janeiro/10-março/10, atribuídos à presença de maiores concentrações de material particulado e de poluentes na atmosfera, além de fatores climáticos não favoráveis a sua dispersão nesses períodos. Os menores coeficientes de enriquecimento obtidos para o período de maior pluviosidade - novembro/09-dezembro/10 - foram atribuídos à remoção parcial dos poluentes por deposição úmida. O maior aporte total foi medido no ponto CSC (Careca Sport Center), e os elementos que apresentaram maiores CE foram Al, Cr, Co, Ni, Y, W, Ce e Pr. A principal fonte para esses resultados provavelmente é a poeira do solo, e secundariamente o tráfego de veículos e emissões de indústrias próximas. No ponto FEAGRI (no campus da Unicamp) um conjunto de elementos, entre eles Ni e Co, apresentou CE relativamente elevados, e que foram atribuídos principalmente à poeira do solo local. O ponto CENTRO (centro de Campinas) apresentou os maiores CE de Ba, Sn, Cu e Sb, com aportes Pb, Cd, Bi, Al, Fe, Ga, Nb, Ti também elevados, associados principalmente ao tráfego de veículos. Nos pontos de Paulínia aportes relativamente elevados foram medidos para Ba, Sb, Bi e V e que foram associados ao tráfego e indústrias na região, incluindo as petroquímicas. Os pontos CABRAS e MSG, mais distantes de influências antrópicas, apresentaram as menores concentrações de metais poluentes em razão da distância relativa às fontes e ao posicionamento favorável quanto à direção dos ventos principais, respectivamente. Os dados obtidos sugerem que os aportes estão associados a fontes locais e ao transporte de curta distância por ventos NO, enquanto o transporte de longa distância por ventos sudeste, não foi confirmado.

Palavras-chaves: *Tillandsia usneoides* L., poluição atmosférica, Campinas

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS

Measurement of the atmospheric deposition of trace elements in the municipalities Campinas and Paulínia by using the vegetal species *Tillandsia usneoides* (L.)

ABSTRACT

The epiphytic bromeliad *Tillandsia usneoides* (L.) was used as biomonitor of the atmosphere at seven sites along a transect of the municipalities of Campinas and Paulinia. The selected sites are located near highways, industries and avenues, as well as in places farther away from human activities. The samples of were introduced by about two months during five sequential intervals, from April 2009 to March 2010. The goals were to know the seasonal and spatial concentrations of trace metals (Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Ga, Hf, Ni, Nb, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, Sr, Ce, Pr, V, Y e W), establish relationships with climatic data and parameters of air quality and estimate the sources of the deposition. After the exposure period, the plants samples were taken to the laboratory, freeze dried and ground. An aliquot was dissolved (HNO_3 plus HF, purified by sub-boiling), and analyzed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The certified reference material Apple Leaves NIST SRM 1515 was analyzed for quality control. The measured concentrations of exposed plants were normalized against control samples of non exposed plants to obtain the coefficient of enrichment (CE). The largest inputs of trace-elements were identified in April-June/09, September-November/09 and January-March/10, which are also the periods with higher concentrations of particulate matter and pollutants in atmosphere together with less favorable climatic factors to their dispersion. The lowest CE values in November/09-January/10 were attributed to the partial removal of atmospheric pollutants by wet deposition. The highest depositions was measured at CSC (Careca Sport Center) and Al, Cr, Co, Ni, Y, W, Ce e Pr showed high CE. The main sources for such results probably are soil dust, nearby traffic and industrial emissions. At FEAGRI (at Unicamp campus) a set of elements, including Co and Ni, presented relatively high CE, which were attributed mainly to dust from local soil. The site at Campinas downtown presented the highest CE of Ba, Sn, Cu and Sb, and also significant input of Pb, Cd, Bi, Al, Fe, Ga, Nb, Ti mainly due to the traffic of vehicles. At the sites in Paulínia, relatively high CE were obtained for Ba, Sb, Bi e V, which were associated to traffic and industrial sources. The sites CABRAS and MSG presented the lowest concentrations of metallic pollutants, because they are favored by the distance from anthropogenic sources and the position regarding the direction of main winds, respectively. The data suggest that the deposition of metallic elements is related to local sources and to short distance transport by NW wind, while long distance transport by SE winds was not confirmed.

Keywords: *Tillandsia usneoides* L., atmospheric pollution, Campinas

1. INTRODUÇÃO

Poluição pode ser definida como aumento ou decréscimo de algum constituinte com base nos valores encontrados caso não exista atividade humana. Essa definição é limitada por fatores regionais que possam interferir com a quantidade dos variados elementos químicos de origem natural, como incêndios florestais, erupções vulcânicas e tempestades de areia. Outra definição de poluição inclui os impactos naturais e os provocados pela ação antrópica, os possíveis danos e outros efeitos adversos existentes ao homem e ambiente. Portanto, uma definição mais ampla de poluição aborda os prejuízos tanto na saúde humana, na de plantas e animais, nas propriedades materiais, efeitos no clima e no bem-estar das pessoas, e que podem advir em decorrência da presença de substâncias e energia na atmosfera em quantidades e duração suficientes para a ocorrência de tais efeitos prejudiciais. A poluição inclui também a liberação de ruídos, calor e partículas ionizantes provenientes da energia nuclear (Elson, 1987).

Estudos de poluição na atmosfera podem ter por objetivo monitorar classes de poluentes atmosféricos com comprovados efeitos negativos. Nessa situação a região selecionada apresenta várias fontes em potencial de emissões, difusas e pontuais como, por exemplo, nas proximidades a túneis (Birmili, 2006; Lough, 2005) em grandes centros urbanos, além de outras áreas de diferentes graus de degradação. Assim, pode ser estabelecido um conhecimento do aporte de poluentes e suas oscilações. O monitoramento da poluição atmosférica envolve etapas de planejamento que incluem a escolha da ferramenta de conhecida eficiência na aplicação em campo, a definição da malha amostral com frequência de amostragens e cobertura geográfica apropriada, a escolha de um método analítico com qualidade controlada, a aplicação de cálculos estatísticos e/ou modelos dos valores atmosféricos de poluentes e suas variações sob determinadas condições metereológicas. Todos esses aspectos visam gerar uma base de dados sobre o composto a ser monitorado (Klumpp et al, 2001).

A atmosfera é pode ser descrita como um aerossol, isto é, material particulado disperso na fase gasosa. O material particulado é constituído por partículas sólidas e gotículas líquidas, com distribuição de tamanho nanométrico até micrométrico (Gieré e Querol, 2010). Quanto à composição química, o material particulado compreende diversas categorias: partículas de sais oriundas dos oceanos; poeiras de minerais, cinzas vulcânicas e poeiras industriais; partículas de

aerossol biogênicas primárias; partículas carbonáceas derivadas de combustão; compostos inorgânicos secundários e partículas de aerossol orgânico secundário (Gieré e Querol, 2010). Cada um destes grupos contém uma variedade de constituintes. Por exemplo, os compostos inorgânicos secundários contemplam sais (principalmente nitratos, sulfatos e com amônio) formados a partir de gases precursores de fontes naturais e antrópicas e podem conter outros elementos devido à interação com outras partículas.

Os poluentes orgânicos e inorgânicos são formados por partículas de fumaça e fuligem ou compostos dissolvidos em gotículas, exemplo de SO_2, COx, hidrocarbonetos e seus derivados secundários, NOx e metais como o chumbo (Pb). A presença e a quantidade desses poluentes dependem de variáveis climáticas de natureza físico-química, que regulam a dinâmica da atmosfera: direção dos ventos principais, temperatura e pluviosidade, além das associações do poluente de estudo com outros de origem primária (os já citados SOx e NOx), assim como do O_3, um poluente secundário. Muitas vezes a liberação de poluentes metálicos é acompanhada da emissão de gases, como o SO_2. Portanto, parâmetros como pH, e os níveis de NH_4, NO_x e SO_x também são importantes na caracterização da sinergia entre essas variáveis. A proximidade de estações meteorológicas que coletam dados diários permite obter a variação média dos parâmetros durante o período na ferramenta de monitoramento permanece em campo, e saber de que modo e magnitude os valores de certos elementos são influenciados por tais condições específicas de cada localidade (Wolterbeek, 2002).

Os poluentes estão presentes em diferentes concentrações no meio ambiente, e podem ser divididos com base na abundância média no ambiente. Uma das classificações dos elementos em geoquímica baseia-se na sua concentração média na crosta terrestre. Os elementos maiores encontram-se em concentrações maiores que 1%, e incluem Na, Mg, Al, Si, K, Ca e Fe. Os elementos menores apresentam abundância entre 1-0,1 %, e são exemplos Ti, P e Mn. Os elementos-traço são aqueles cuja concentração média na crosta é menor que 0,1%. As erupções vulcânicas, *hot springs* e incêndios florestais são emissores naturais de metais à atmosfera. Essas fontes causam anomalias temporárias no conteúdo atmosférico e liberam elementos com potencial tóxico e que são diluídos no ar. Por exemplo, Hg é emanado de solos, rochas, superfície marinha e províncias minerais na forma de compostos voláteis. O Na e Mg muitas

vezes se correlacionam com as fontes marinhas. São exemplos de atividades antrópicas que liberam metais: as usinas de geração de energia elétrica e aquecedores a base de carvão e óleo, a queima de madeira e as operações de fundição dos minérios não-ferrosos contendo sulfetos (Siegel, 2002). Outras fontes incluem indústrias do cimento e de pigmentos que utilizam certos metais no processo de produção, pelas vias de tráfego tanto através do escapamento quanto as emissões provenientes das brecagens e do desgaste dos pneus, casas de fundições, escoamento de esgoto, incineradores de lixo, calefação doméstica, usinas termoelétricas, de fertilizantes, resíduos de agrotóxicos e minas de carvão ou unidades de seu processamento (Fontenele et al., 2009; Moreno et al., 2007; Pacyna et al 2007; Sardans e Penguela, 2005; Lough et al 2005).

As fontes atmosféricas também variam muito em importância. Por exemplo, está comprovado que as emissões de As, Cr, Cu, Cd, Ni, Pb e Zn decorrentes de atividades antrópicas superam as naturais, e estimativas sugerem que o oposto ocorre com os metais Se, Mo e Hg, para as quais fontes naturais tais como o vulcanismo, aerossóis marinhos e biogênicas seriam responsáveis pela maior parte dos fluxos mundiais (Nriagu e Pacina, 1988). Estima-se que as emissões de As, Cu, Hg, Ni e Sb de atividades antrópicas superem em 100-200% as emissões naturais. Os níveis de emissões globais de Pb chegaram a alcançar 28 vezes as emissões naturais *background*, três vezes ao V e Zn e seis vezes ao Cd (Nriagu e Pacina, 1988; Nriagu, 1989). Ainda segundo Nriagu (1989), Cr, Hg, Mn, Sb, Se, Sn e Tl possuem maior taxa de emissões oriundas de fontes fixas a partir da queima de carvão. Ni e V estão mais relacionados à queima de óleo combustível e coque de petróleo. Com relação ao As, Cd, Cu, In e Zn, a terceira maior fonte mundial desses elementos tem sido a indústrias de produção dos metais não-ferrosos, pelo menos até meados da década de 90. A demanda devido ao crescimento econômico e consumo de energia nos parques industriais dos países em desenvolvimento tem acarretado um continuado aumento na liberação de poluentes em geral, incluindo os metais-traço, com destaque para o continente asiático, maior do que o verificado nos países desenvolvidos, que já apresentam regulamentação própria de controle de suas fontes.

As emissões atmosféricas da maioria dos metais-traço e outros metais tem aumentado se comparada aos registros históricos remotos medidos nas camadas de gelo do Ártico (Hong et al.,1994) no hemisfério Norte. Os registros sedimentares lacustres revelam acréscimo para Pb, Cd

e Hg a partir da Revolução Industrial até meados dos anos 70, seguido pelo declínio nos anos subsequentes (Norton, 2007). Conclusões semelhantes foram obtidas a partir da determinação dos mesmos metais em secções sedimentares de lagos no Vale do Paraíba, sudeste do Brasil por Lacerda e Ribeiro (2004).

Os metais encontram-se no material particulado, que para efeitos práticos é classificado pelo diâmetro aerodinâmico. As partículas com diâmetro de 0,1 µm são denominada ultrafinas, as até 2,5 µm ($MP_{2,5}$) são denominadas finas enquanto as maiores que este valor são a grossas. Para efeitos de controle da poluição atmosférica são usados os limites de MP_{10} (diâmetro de até 10 µm) e $MP_{2,5}$. Em áreas urbanas a poluição atmosférica é um problema importante de saúde pública e a quantidade de MP <10 µm e também <2,5 µm presente por volume de ar é objeto de regulamentação por serem inaláveis e as finas são associadas à mortalidade e internação hospitalar por problemas respiratórios e doenças cardiovasculares (Pope et al. 2009).

O tamanho e características como forma e densidade, assim como possíveis mudanças durante o transporte influenciam na sua capacidade de difusão, coagulação, condensação e sedimentação, facilidade de ser lixiviado por chuvas e reações com gases. A classe de tamanho $MP_{2,5}$ provêm da combustão fóssil em motores, da geração de energia, da produção de bens industriais e queima de madeira. Quanto as MP_{10} provêm dos solos e por re-suspensão de poeira pelo tráfego em estradas não pavimentadas, pela combustão do diesel, manipulação de materiais, produção de cimento, mineração e pela quebra e trituração de vários tipos de materiais (Toledo et al. 2008). Uma vez dispersos no ar, os poluentes podem se deslocar por longas distâncias de seus pontos de origens, ou fonte emissora, o que torna um problema de alcance mundial, ou seja, que afete vários países ao mesmo tempo. No caso das taxas de emissões, as dos metais-traço são altas quando liberados de sua fonte, e pode passar a transpor os limites de fronteiras entre países devido ao alto tempo de residência (Berg e Steinnes, 1995). Como os metais estão associados ao MP de diferentes dimensões durante o transporte podem ocorrer reações de hidrólise e consequentemente diferenças na solubilidade entre os metais. A concentração de metais de origem antrópica são maiores em ambientes urbanos mais poluídos em comparação às áreas rurais (Cizmecioglu e Muezzinoglu, 2008).

Assim como é importante conhecer as taxas de emissões de poluentes, as taxas de deposição permitem caracterizar o aporte. O MP se deposita por meio da gravidade (deposição seca) ou através das chuvas (deposição úmida). Esta última tem efeito mais expressivo, exceto nos períodos secos, na retirada em maior parte do material em suspensão (Mayer *et* al., 1999; Grantz *et* al., 2003), e são influenciadas pelo tamanho das partículas, efeito orográfico do ecossistema exposto, variáveis metereológicas e sua extensão, fontes conhecidas de dado elemento nas proximidades e cobertura de vegetação (Fontenele et al., 2009).

Todavia, apesar dos metais presentes na atmosfera diferirem quanto aos impactos negativos provocados na saúde humana e no meio ambiente (Wolterbeek, 2002; Falta et al, 2008), é também conhecida a importância, não somente os traços, mas outros que em certos níveis são considerados aceitáveis para manutenção das atividades metabólicas reguladoras da saúde de organismos vivos. Dados adicionais de nível médio da contaminação no ambiente e também sobre efeitos de caráter toxicológico e eco-toxicológico, os efeitos dose-resposta do poluente em termos de saúde humana podem ser abordados (Falla et al., 1999), mesmo em questão os possíveis efeitos mutagênicos daí oriundos (Klumpp et al, 2001). Sabe-se que os aerossóis, acarretam irritação e danos nos olhos, pulmões e pele, secura nas membranas protetoras das vias nasais e garganta, alteração no sistema imunológico e agravamento de problemas respiratório, como asma e bronquite (Falta et al, 2008). Em questões ligadas à saúde humana, dissolvem nos fluidos corpóreos dependendo de condições de acidez. No trato respiratório a exposição é mais direta com alcance nos pulmões, onde metais dissolvidos complexados e ligados a partículas ultrafinas podem se tornam reativos e biodiponíveis (Falta et al., 2008).

Ecossistemas expostos a metais-traço podem resultar em condições adversas, por exemplo, em função da acumulação nos tecidos e pela transferência ao longo da cadeia trófica, fenômeno conhecido como biomagnificação (Siegel, 2002), assim como contribui para certos tipos de danos estruturais em certas plantas. A exposição é maior em ambientes fragmentados, com alta circulação de ventos. O excesso de metais-traço pode contribuir no declínio da vegetação em locais em contato com poluentes, indicados pelos níveis em fitoquelatinas nas folhas (Grantz et al., 2003), e na ciclagem de nutrientes do solo, como visto em estudo de

Domingos et al. (2000) em área de Mata Atlântica. Em certas culturas alimentícias a exposição a metais como o Pb acarreta em danos físicos e de desenvolvimento (Sharma e Dubey, 2005). A Fig. 1.1. resume as fontes de elementos-traço em regiões produtivas. Em razão desses efeitos, a questão da poluição ambiental em si deve considerar "o resultado direto de prejuízos a saúde humana ou seus efeitos indiretos ao bem-estar humano por interferir na integridade e vitalidade dos sistemas que suportam a vida" (Nriagu, 1989).

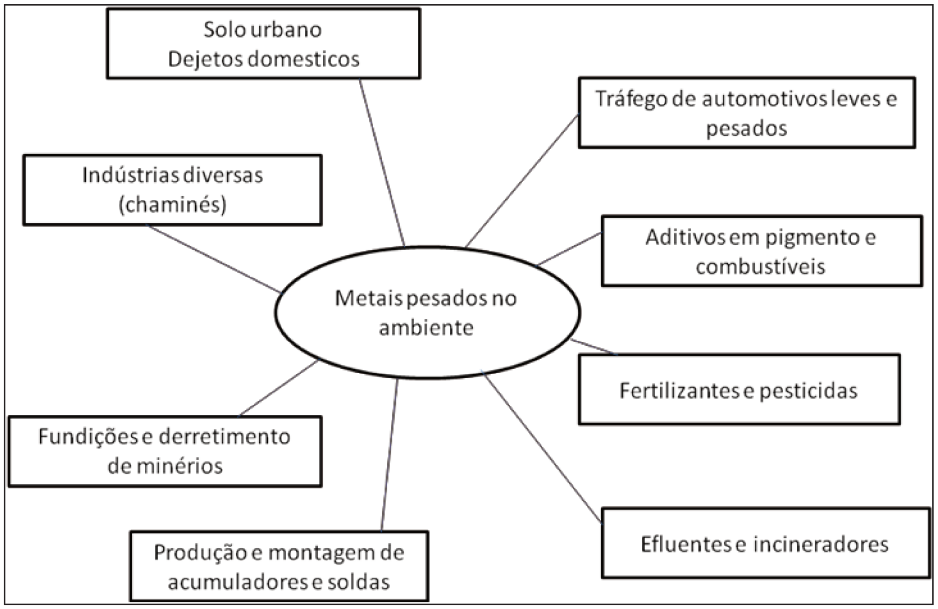

Figura 1.1. Principais fontes fixas e móveis de emissões de elementos-traço vinculadas em regiões produtivas. Fonte: Adaptado de Sharma e Dubey (2005).

Em razão da capacidade de produzirem riscos em meio a sua dispersão no meio ambiente e em materiais sintéticos e trabalhos de arte e monumentos históricos (Klumpp et al, 2001), estratégias de controle das principais fontes de poluição são aplicadas por diversos países para reduzir os impactos potenciais relacionados ao acúmulo de muitos dos compostos existentes na atmosfera, definidas como de curto-prazo e longo-prazo na redução significativa e gradual de determinadas classes de poluentes orgânicos e inorgânico. Essas estratégias ou medidas adotadas refletem no campo político social, econômico e tecnológico, na prática a partir de leis específicas de restrição às emissões através do estabelecimento de padrões quantitativos, ou valores próximos a um limiar pré-estabelecido por diversas agências ambientais. No Brasil não há

legislação específica que regulamente os níveis máximos toleráveis dos metais na natureza pela via atmosférica como existe para outras classes de poluentes cujos limites *National Air Quality Standard* (NAAQS) se encontram em µg/m³ desde 1993. Nos EUA, a EPA (*Environmental Protection Agency*) regulamenta os níveis aceitáveis para alguns metais-traço tóxicos (Be, Cd, Pb, Hg e Ni), mais comuns no ar ao redor e no interior de zonas industriais que produzem ligas ou processam minérios que contêm esses metais associados.

O monitoramento do ambiente permite conhecer as concentrações dos elementos-traço e acompanhar suas oscilações em determinadas áreas e em certos meses do ano.

1.1 FERRAMENTAS DE ESTUDOS EM BIOMONITORAMENTO – CONCEITOS E CARACTERÍSTICAS

A composição química de muitas plantas depende das características geoquímicas do ambiente aonde elas vivem, no solo onde crescem, que se refletem na distribuição elementar em seus tecidos (Djingova et al, 2004). Os níveis de vários elementos nos gêneros agrícolas para consumo humano são regulamentados em vários países. Biomonitores são usados para detectar fontes de radionuclídeos oriundos de acidentes, e quantificar metais com concentrações bastante reduzidas, outros metais encontrados nas proximidades de vias de tráfego, e até mesmo para estudos paleoecológicos (Onianwa, 2001). Estudos de deposição atmosférica são factíveis com o emprego de biomonitores (Steinnes, 1995).

Na prática do monitoramento o importante é selecionar a espécie em função da sua capacidade de acumulação dos elementos ou compostos de interesse, e outros atributos como idade, estado de saúde e reprodução, assim como capacidade de sobreviver no ambiente. Parâmetros como temperatura, umidade do ar e características do substrato também podem ser fundamentais na captação e acúmulo de poluentes (Klumpp et al, 2001; Onianwa, 2001).

Outras características que influenciam na assimilação de elementos em plantas são associações de um elemento com outro na matriz vegetal, a sua função, a forma de captura pelo organismo. Esses mecanismos são controlados pela fisiologia da planta, cuja sobrevivência pode depender desses elementos (Djingova *et* al, 2004). O acúmulo de elementos-traço em

biomonitores provenientes da deposição seca e úmida pela atmosfera é facilitado pela ligação com sítios aniônicos presentes nas células (muitos pertencentes ao grupo dos ácidos carboxílicos) (Figueira et al., 2002). O biomonitor ou indicador de acumulação deve possuir a capacidade de acumular de maneira gradual, constante ao longo do tempo e mesmo quando os elementos poluidores se encontram em baixos níveis no ambiente (Markert et al.,1999).

Seres vivos de certas espécies também podem ser usados para avaliar a qualidade do ambiente quanto a certos critérios a partir de um organismo ou comunidade residente, como diversidade, características fisiológicas, parâmetros morfológicos ou comportamentais, capazes de serem medidos. Biomarcadores específicos e sensíveis às variações do poluente podem ser identificados e analisados, e compreendem certas moléculas ou grupos delas sintetizadas como forma de poderem tolerar ou mesmo evitar/limitar a exposição de altas concentrações de um dado composto químico durante um período longo (poluição crônica) (Falla et al., 1999), e é denominado de bioindicador**,** ou segundo Klumpp (2001), indicador de reação.

O biomonitoramento emprega um organismo tolerante em ambientes que podem apresentar altas doses de poluentes, e é capaz de acumulá-los em seus tecidos de forma a servir de parâmetro para estimar o grau de poluição de uma dada região (Falta et al., 2008). O biomonitor sempre é um bioindicador, mas o contrário não é sempre verdadeiro (Markert, 1999; Falla et al., 1999). O organismo bioindicador é capaz de inferir sobre a qualidade do local de estudo, embora certos bioindicadores não possam ser aplicados em campanhas de monitoramento ambiental. O biomonitor se diferencia do bioindicador por ser auxiliar na geração de dados quantitativos e mensuráveis em avaliação da qualidade ambiental.

O biomonitoramento se divide em ativo, quando ocorre a introdução de uma única espécie em condições controladas por um período estipulado e de modo que pode ser realizado por meio de suportes (Pereira et al., 2007) ou câmaras de instalação, para musgos (Couto et al, 2004). No biomonitoramento passivo não ocorre introdução de biomonitor, mas se analisa a(s) espécie(s) nativa(s), como por exemplo, várias espécies de liquens (Loppi et al 1996). Neste último caso, é importante um controle para selecionar indivíduos com certas características desejadas, e relacionadas com o conhecimento da espécie, idade, estado metabólico, clima, variabilidade genética, limites de distribuição geográfica e qualidade do solo ou substrato. Estudos fitológicos

sobre a diversidade de determinadas espécies também são realizados(Falla et al. 1999; Szczepaniak e Biziuk, 2003). O biomonitoramento ativo tem a vantagem de ser possível a separação de alguma variável ambiental que controla ou interfere nos referidos valores de deposição ou mesmo no comportamento da espécie vegetal em dado intervalo de tempo (Szczepaniak e Biziuk, 2003).

Por razões práticas e econômicas (baixo custo), o biomonitoramento é mais viável de ser utilizado se comparado com a composição de água da chuva e de material particulado coletados com equipamentos específicos e de medições realizadas com sensores, podendo produzir resultados rápidos e ser conduzidos a longo-prazo (Elias et al 2008, Loppi et al. 1996, Steinnes 1995; Berg et al.1995). Em estudos sobre a deposição a partir da atmosfera, o biomonitor ideal capta os poluentes e nutrientes da atmosfera sem o contato com o solo (Oliveira 2004). Para isto, plantas epífitas são utilizadas em estudos de biomonitoramento há mais de 30 anos, inclusive as bromélias em vários países (Elias et al, 2008). As vantagens do uso dessa plantas incluem a grande razão superfície/volume e elevadas capacidade de troca catiônica que para facilitam a captação de vários elementos do meio (Basile et al., 2008). Outras vantagens são resultados acurados e de ótima precisão podem ser obtidos com auxílio pela análise química por técnicas como a análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

As condições climáticas como o regime de ventos locais, diferenças entre verão e o inverno e a orientação de ventos predominantes favoráveis a dispersão de poluentes também influem no aporte e deposição atmosférica. Uma parcela de elementos medidos em biomonitores pode provir de transporte aéreo de média ou longa distância, como mencionados em outros estudos em regiões urbanizadas com auxílio de musgos (Makholm e Mladenoff, 2005; Fernandez *et* al, 2004; Figueira *et* al, 2002; Caballeira *et* al 2001), liquens (Van Dobben *et* al, 2005; Loppi *et* al 1996) ou ambos (Szeczepaniak e Biziuk, 2003; Bargagli *et* al., 2002), bromélia *T. usneoides* (Pyatt *et* al, 1998) e casca de árvore (Patrick e Farmer, 2007). Sendo assim, para maior confiabilidade na área de abrangência, é importante considerar os fatores metereológicos que influem de modo direto nos resultados. É preferível que as condições climáticas e tipos sejam semelhantes entre os pontos de amostragens se o objetivo for fazer comparações entre locais para

determinar as concentrações finais dos metais (Couto *et* al., 2004; Harmens et al, 2008; Szczepaniak e Biziuk, 2003). Outros tipos de informações auxiliares ajudam a deixar o estudo mais completo e podem abranger dados pedológicos e geológicos; que podem auxiliar na interpretação dos resultados (Figueira et al, 2002). A Fig. 1.2 apresenta de forma resumida as etapas de estudos de monitoramento quando são empregados biomonitores.

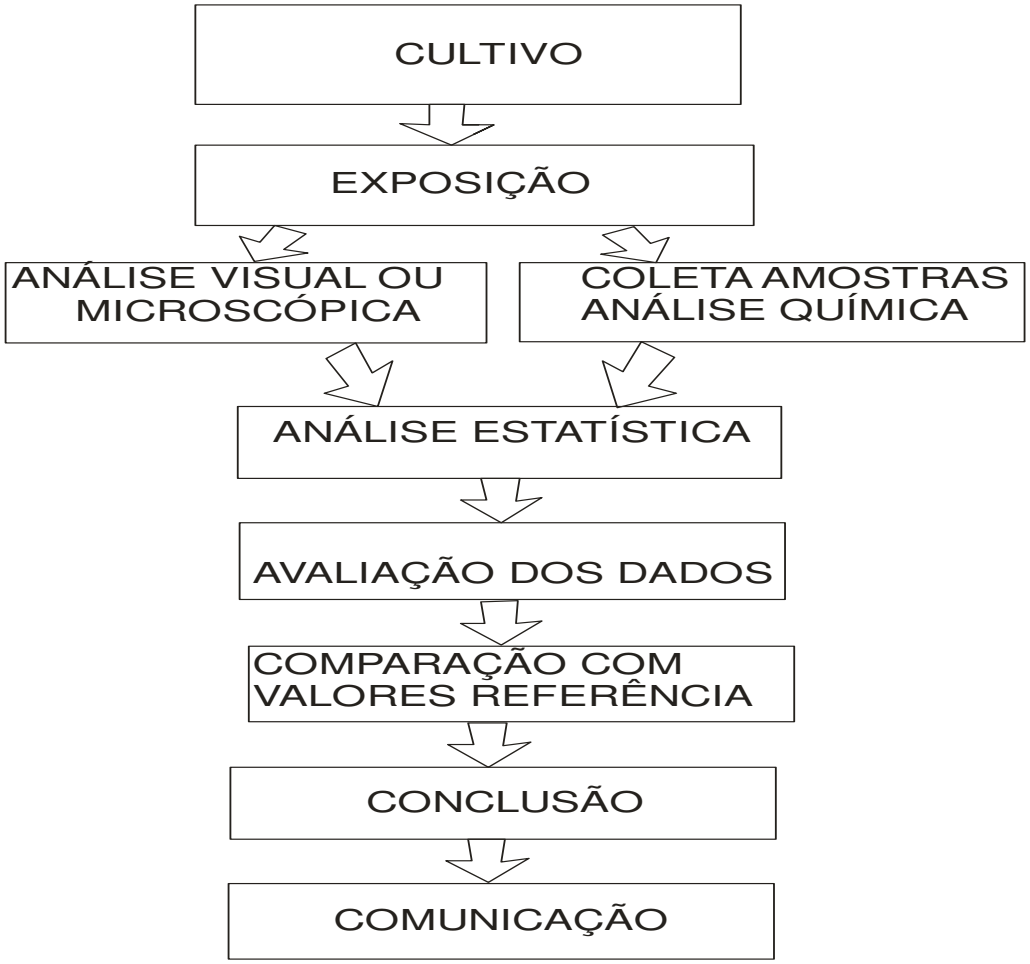

Figura 1.2. Etapas de serem seguidas de estudo de monitoramento com uso de biomonitores. Adaptado de Klumpp et al. 2001.

Em relação a desvantagens, Steinnes (1995) e Berg et al. (1995) argumentam que o uso de biomonitores que já existem na área de estudo podem conter muitos elementos presentes no substrato de fixação e também da suspensão de poeira do solo advindo por processo de convecção do ar, e pelo. O contato com a água de escoamento, raízes, brisas marinhas e serrapilheira. Sinais originados dessas fontes podem constituir valores acima *background*, e resultam em concentrações altas dos elementos no controle (valores iniciais) em amostras implantadas no campo, e podem limitar a detecção de variações sutis no padrão espacial das concentrações dos pontos amostrados. (Markert et al.,1999). Assim, os sinais dos analitos em níveis traço podem ser obscurecidos por sinais de elementos interferentes durante a leitura. Outro tipo de limitação se baseia na manipulação de amostras, que após coletadas não são lavadas. Dessa forma não se consegue separar a parte do material depositada sobre a planta, que muitas vezes tem origem no solo ou rocha do qual deriva, da fração assimilada no tecido foliar. Existe ainda a baixa reprodutibilidade em estudos que empregam mais de um tipo de vegetal, o que dificulta comparações dos resultados (Couto et al, 2004; Djingova et al 2004; Szeczepaniak e Biziuk, 2003; Markert et al., 1999). Além disso, existe a dificuldade de adaptação dos biomonitores em pontos de áreas urbanas, ou ainda por questões logísticas a malha de introdução (amostragem) pode ficar incompleta (Figueira et al., 2002).

O Valor da Deposição Absoluta, isto é, o valor de concentração de um dado elemento por unidade de área e num intervalo de tempo fixado é dado pela combinação dos valores da deposição atmosférica úmida e seca. Para isso, coletores de material particulado são instalados nos mesmo locais dos biomonitores (Steinnes, 1995; Berg et al., 1995). Os valores de concentração do elemento por peso seco ou úmido do material biológico são utilizados para calcular a Taxa de Deposição Relativa em dado intervalo de tempo, cujos resultados podem refletir também características próprias do biomonitor, mecanismos moleculares envolvidos na homeostase do vegetal no ambiente dentro de uma faixa de tolerância para a planta. Esses mecanismos são controlados por processos bioquímicos de transferência iônica passiva e ativa, sequestro e especiação, oxi-redução, e cujas respostas específicas da planta e elemento podem depender do ciclo sazonal (Hamilton, 1995). Uma taxa de bioacessibilidade para cada biomonitor poderia ser quantificada para cada elemento ou classe de poluente. Portanto, a utilização de uma única espécie previamente testada é recomendada para cada estudo ambiental (Couto *et* al.

2004). A comparação das duas Taxas de Deposição Absoluta e da Taxa de Deposição Relativa permite avaliar a capacidade de retenção dos biomonitores.

Diferenças na capacidade de retenção de grupos de elementos químicos por biomonitores podem ser atribuídas a metais com alta capacidade de troca e em altas concentrações podem ser deslocados ao interior da célula com a consequente saída de íons hidrogênio e metais leves. As células epiteliais absorvem e concentram metais-traço ao mesmo tempo em que translocam íons H+ para fora da célula através de carreadores enzimáticos (Onianwa, 2001). Em cenários de chuva ácida (pH<5,6), que garante o maior suprimento de íons H^+, estes podem reverter o mecanismo de troca catiônica que regula a migração de íons entre o meio intra- e extracelular (Onianwa, 2001; Couto et al., 2004; Wolterbeek, 2002). Atividades elevadas de íons mais leves como Na^+ ou Mg^{2+} também alteram o balanço de troca catiônica entre o meio intra- e extracelular e competem com os metais de maior peso molecular pelos sítios de ligação nas células (Couto et al 2004; Szczepaniak et al 2003). Outra limitação de ordem metabólica em biomonitores, no caso de concentrações muito altas de metais, é a eliminação de pequena parte dos metais já acumulados por meio de mecanismos moleculares de detoxificação para elementos nocivos ao vegetal em altas doses (Fernandez et al, 2000; Siegel, 2002; Onianwa, 2001). Esse aspecto define o nível ou *background* geoquímico em determinado vegetal (Djingova et al, 2004). Um exemplo foi averiguado para o elemento selênio (Se) em estudo de Fernández et al. (2000) com o uso de *Scleropodium purum* na região da Galícia. Os mecanismos de detoxificação incluem a excreção de metais da célula, sua imobilização na membrana nuclear, a fixação na parede celulósica e deslocamento para dentro de vacúolo, o que pode ocorrer com espécies nativas. Um caso isolado é o do mercúrio, cuja acumulação é afetada pela temperatura (Steinnes, 1995).

Desse modo, conforme a reação do organismo ao poluente ele pode apresentar diferentes tendências de acumulador ou excretor, o que configura sua potencialidade ou não como ferramenta de biomonitoramento, conforme ilustrado na Figura 1.3.

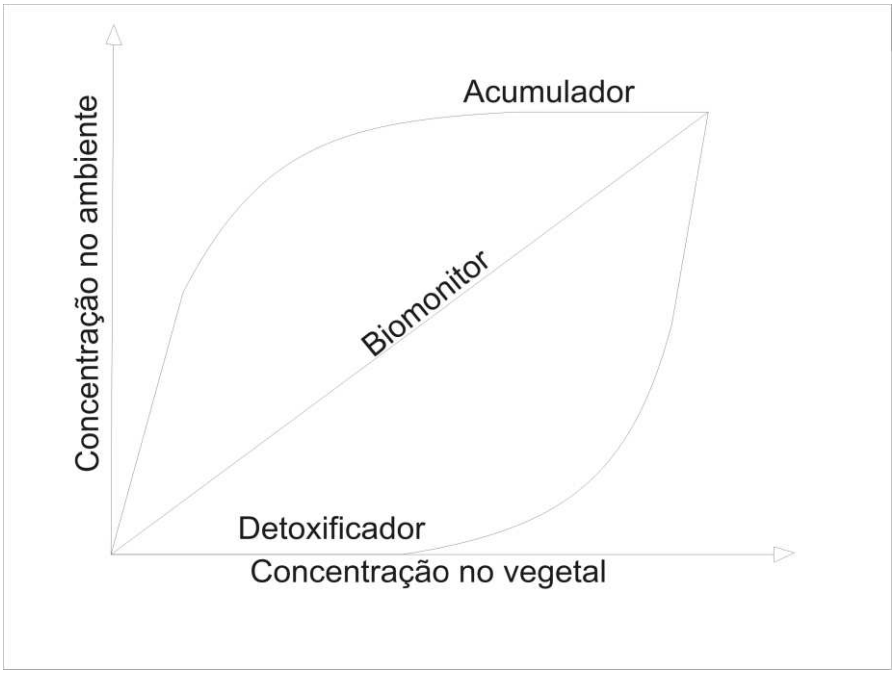

Figura 1.3. Relação entre a concentração dos elementos no ambiente e a sua concentração no tecido dos vegetais em relação à concentração no ambiente. Fonte: Markert et al (1999); Szeczepaniak e Biziuk (2003).

Tanto musgos e líquens são empregados como biomonitores (Falla et al. 1999). Contudo, musgos são mais tolerantes a condições de altos níveis de poluentes (Bargagli 2002). O termo musgo (*moss)* aplica-se ao grupo de organismos no qual se encontra as briófitas. Elas são biomonitores ideais em ambientes onde são comuns, como em muitos países da Europa, onde as condições climáticas muitas vezes são as ideais para a sobrevivência desses seres. Briófitas requerem alta umidade e temperaturas mais amenas em relação às encontradas em boa parte do Brasil (Figueira et al. 2002). Líquens são usados tradicionalmente em averiguar as concentrações de SO_2 (óxido sulfuroso) no ar (Markert, 1999), mas também já foram usados para estudar o no aporte de metais como Zn, Cd, Fe e Pb ou então radionuclídeos, tanto na forma gasosa quanto em particulados (Falla et al., 1999). Muitos liquens são tolerantes a poluentes e os assimilam através da umidade e chuva. Plantas superiores podem ser aplicadas, no que depender da espécie com eficácia em estudos do monitoramento ambiental. Elias et al (2008) estudou o potencial de algumas espécies nativas do parque Estadual Ilha do Cardoso para avaliar se eram aptas para serem utilizadas como biomonitores, pela capacidade de reter vários elementos via atmosfera e acumulá-los em quantidades significantes nos seus tecidos.

As bromélias se distinguem de outros biomonitores pela sua capacidade de absorver nutrientes (e poluentes) da atmosfera e apresentarem uma taxa de acumulação constante e crescente ao longo de semanas (Basile et al, 2008), menor taxa de crescimento, o que minimiza o efeito de diluição do poluente no tecido e proporciona maior taxa de enriquecimento em metais-traços. As bromélias são adaptadas a regiões tropicais (Calasans e Malm 1997) onde também são abundantes. Suas estruturas foliares são modificadas para obter água e nutrientes diretamente do ar. São consideradas facultativas holo-epífitas porque podem crescer tanto no solo quanto sobre outras plantas - e assim suprimir a função dos tricomas no caso de crescimento no solo - como no dossel e no sub-bosque (Elias et al, 2008). Adicionalmente, as bromélias são mais sensíveis do que os líquens às oscilações na dinâmica de elementos decorrentes das mudanças no uso do espaço (atividades agrícolas ou urbanização local) onde estão incluídas (Husk et al, 2004). Tanto bromélias quanto líquens não apresentam mudanças macro-morfológicas ao longo dos períodos de exposição utilizados e possuem boa longevidade, o que os tornam úteis em estudos de longo-prazo de deposição atmosférica de vários poluentes.

Exemplos de estudos pioneiros são realizados em países nórdicos com auxílio de variados gêneros de vegetação, em face às fortes evidências do transporte de muitos dos metais poluentes serem oriundos de fontes localizadas em outros países (Steinnes 1995; Berg et al. 1995). Estudos anteriores no Brasil, especificamente na Região Metropolitana de São Paulo (Bourette et al, 2005; Miranda et al, 2002; Fontenele et al, 2009), sugerem o transporte de poluentes pelas correntes da baixa atmosfera, para os quais pode ser aplicado o monitoramento biológico com auxílio de bromélia.

1.2 CLASSIFICAÇÃO TAXINÔMICA E CARACTERÍSTICAS DO GRUPO

A família Bromeliaceae é amplamente distribuída na zona neotropical com cerca de 60 gêneros e 3000 espécies distribuídas na América do Sul até o norte da Argentina e toda a América Central. Cerca de 40 gêneros e 1200 espécies só ocorrem no Brasil e apresentam uma diversidade muito grande na floresta úmida de Mata Atlântica, e distribuição que abrange desde o nível do mar até altitudes de 4000 m, nos mais diversos tipos de habitas, do seco e quente do

deserto até florestas de altitudes mais frias e as florestas ombrófilas densas dos trópicos. Bromélias podem habitar áreas urbanas em suportes artificiais como telhados e fios de transmissão. As bromeliáceas se dividem filogeneticamente em 3 sub-famílias: Pitcarnioideae, Bromelioideae e Tillandsioideae. Foram descritas por volta do século XVII e batizadas com o termo 'bromélia' em homenagem ao botânico Olaf Bromel. As plantas com características próprias foram reunidas pela primeira vez dentro do grupo Bromelie. Atualmente, sabe-se que é considerada a segunda maior família de monocotiledôneas epífitas, superada apenas pelas Orchidaceae.

As bromélias são muito cultivadas em jardins, como por exemplo as dos gêneros *Alcantare, Aechmeia, Billbergia, Bromelia, Guzmania, Neoregelia, Pitcairnia, Tilladsia, Vriesia* e outros mais. Apesar da sua abundância e diversidade, a sua retirada e utilização como ornamento contribui para a queda das populações naturais (Manetti et al., 2009).

Quanto a sua função ecológica, como exemplo, no ecossistema de Mata Atlântica existe uma variedade de bromélias que habitam o dossel e apresentam reduzida biomassa, porém um desproporcional efeito fertilizador em razão da captura, acúmulo e conservação de nutrientes presentes na lâmina d'água de origem atmosférica em suas folhas e com ajuda se estruturas especializadas, seja na forma de transporte vertical (deposição) ou horizontal (animais). Muitas dessas substâncias são liberadas após a queda de suas folhas e servem mais tarde a outros vegetais através da reciclagem dessas substâncias contidas na serrapilheira da floresta. Sendo assim, as bromélias são consideradas como entrada importante de variados elementos para dentro do ecossistema florestal, em uma taxa que pode variar e que depende do número de bromélias existente, que por outro lado depende do estágio sucessional da floresta, da pressão antrópica no sistema e da geomorfologia da região. Outra importante contribuição das bromélias é sua função de agir como microhabitat de pequenos outros seres, na maior parte invertebrados (Oliveira, 2004). A condição microclimática e a interação biótica com a planta hospedeira refletem no desenvolvimento da planta e no conteúdo químico da mesma. Condição de luz e umidade não é requisito básico para a distribuição e crescimento da planta no ecossistema, em comparação a disponibilidade de nutriente fósforo e de outros minerais, muitas oriunda da própria planta hospedeira e carregada pelas chuvas. Estudo de Garth (1964) em Tillandsia verifica baixa

tolerância através da captação da umidade do ar sem ocorrência de chuvas e bem expostas aos rigores de ventos, tempestades e ambientes sombreados.

O ramo da família Tillandsioideae engloba 551 espécies do gênero Tillandsia catalogadas, além de outros gêneros, que compartilham características como o formato das folhas em rosetas com tricomas peltatos organizado de maneira radial, ovários em posição superior, sementes contidas em cápsulas tri-partidas, com cinco diferentes tipos de estigmas identificados entre os representantes dessa família. Os pólens também são variados quanto aos seus formatos, que incluem grãos sulcados e sulcos difusos com germinação distal, ou insular, ou opercular. O número básico de cromossomos é de 25. A Poliploidia está presente dentro de sub-gênero *Diaphoranthema* com cerca de 30 espécies. Grupo monofilético, talvez originado de algum ancestral Pitcairnóide (Till 2000).

Tilladsioideae apresenta Heterocronia do tipo Neotenia, que consiste na presença de caracterísiticas juvenis provindo do ancestral evolutivo nos descendentes adultos; neste caso seria a função do tricoma especializarem-se como raízes, que sofreu redução estrutural; florescência precoce, com menor gasto de energia no crescimento vegetativo antes da floração, e crescimento lento. Apresentam hábito xeromórfico, devido à presença de fitotelmos, uma estrutura presente na folha que colabora na captação eficiente da água, metabolismo CAM para uso ótimo da água disponível e uma forma eficiente de captação de fótons importante em áreas sombreadas. Dessa forma, os descendentes dessa família teriam garantia de sobrevivência em áreas secas dos dosséis (Benzing et al, 2000), além de inter-nós muito alongados sem formato de tanque (não depende da queda de serrapilheira das árvores dos dosséis acima para adquirir alimento), ageotropismo, supressão da dominância apical e boa dispersão por fragmentação.

Dentre as inúmeras espécies do gênero *Tillandsia*, as mais utilizadas para fins de monitoramento biológico estão *T. recurvata*, *T. aeranthos*, *T. caput-medusae morren, T. capillaris* e *T. usneoides.* Dentre estas, *Tillandsia usneoides* (Linneu.) (Tillandsioideae, subgênero *Diaphoranthema*) é popularmente conhecida como ‘barba-de-velho’ por causa dos longos e esbranquiçados ramos semelhantes a uma barba (Figuras 1.4 e 1.5). É muito comum nos ecossistemas florestais e facilmente identificada e de ser coletada (Souza e Lorenzi, 2005).

Sua anatomia é caracterizada por um mesófilo plano-convexo e parênquima aquífero (células de tecido acumuladoras de água) bastante desenvolvido presentes na face abaxial e adaxial (faces da base e de cima da folha, respectivamente). Possui também parênquima clorofiliano (produção de energia, com maior atividade fotossintética) entre os sistemas de feixes vasculares colaterais, cuja estrutura é parcialmente circundada por fibras. Apresenta uma epiderme sem cutícula e levemente espessada formada por células onduladas e intercalada com escamas e estômatos na face abaxial. Assim como a maioria das espécies epifíticas de bromélias, a *Tillandsia usneoides* absorve água e nutrientes da atmosfera através de um epitélio na forma de escamas e com auxílio de tricomas. Os estômatos são rodeados por células-guardas que no caso da referida espécie são funcionais por apresentarem mobilidade e condutividade foliar. Já as células subestomáticas realizam a mesma função e localizam-se nos pólos de cada estômato (Till 2000). Os estômatos abrem somente à noite, período que captam a maior parte dos poluentes. Também estão presentes canais de ar ao longo do mesófilo, e ausência de uma camada do tipo paliçada (Scatena *e* Segecins, 2005; Till, 2000). Todas essas estruturas estão adaptadas a captura e acúmulo de substâncias do seu meio, adaptações conferidas pela ausência de raízes em *T. usneoides*, facilitam a captação direta em contato com muitas substâncias presentes na atmosfera, uma condição de sobrevivência extrema.. A distribuição dos elementos captados é homogênea, sem transporte para outras partes, como existe com outros biomonitores, que tendem a concentrar um dado elemento em folhas ou mesmo eliminá-los para efeito de desintoxicação e adaptação. Independe do contato com o solo, tem uma fisiologia que permite a acumulação a longo-prazo dos poluentes da atmosfera. Ainda, segundo Alves et al. (2008), *T. usneoides* mostra sinais de alterações morfológicas em contato com poluentes no período de 8 semanas. Essas alterações poderiam servir como parâmetros alternativos da presença de poluição atmosférica.

Figura 1.4 .*Tillandsia usneoides* L., como a maioria das plantas de seu gênero apresenta hábito epifítico, ou seja, se associa à planta hospedeira para melhor aproveitamento da luz solar. A fixação à planta hospedeira não se dá por raízes adventícias. Adaptado de Spagnhol Plantas Ornamentais.

Figura 1.5. Detalhe dos ramos entrelaçados de *Tillandsia usneoides* L..A planta é verde durante a maturação, período em que absorve nutrientes e vapor d'água da atmosfera através das escamas. É conhecida como ´planta aérea`. Fonte: de Plants of the the Week Homepage.

A espécie vegetal *T. usneoides* foi utilizada em trabalhos anteriores para investigar a presença na atmosfera de diversos compostos poluentes, assim como suas variações sazonais tanto em locais de forte impacto antrópico, quanto em locais menos degradados. Alguns desses trabalhos foram realizados no Brasil. Malm et al. (1998) utilizou *T. usneoides* para avaliar a presença de mercúrio na atmosfera, devido ao uso desse metal na amalgamação para a extração de ouro. Calazans e Malm (1997) também utilizaram a mesma espécie no Rio de Janeiro no monitoramento de mercúrio próximo a uma fábrica que utiliza o processo eletrolítico cloro-álcalis. Noutro estudo a *T. usneoides* mostrou-se promissora para monitorar compostos orgânicos tóxicos e persistentes PCDD (dioxinas) e PCDF (furanos) em área industrializada do Rio de Janeiro (Pereira et al, 2007a), na detecção de metais-traço em fragmento de Mata Atlântica (Mata do Carvão), e associados à cultura canavieira desenvolvida nas proximidades (Villela et al, 2006). O monitoramento contínuo com *T. usneoides* para metais-traço e sua relação com variáveis ambientais em uma escala maior foi efetuado em diversos pontos da região metropolitana de São Paulo por Figueiredo et al. (2001, 2004 e 2007). Num trabalho recente, Viana et al. (2011) mediram as monitoraram as concentrações de Cu, C, Zn Cd e Pb associadas a

T. usnoides no Rio de Janeiro e em Salvador e usaram como áreas-controle Itatiaia e Cordeiro, ambas no estado do RJ.

1.3 OBJETIVOS

- Conhecer a distribuição espacial e também sazonal das concentrações de elementos-traço (Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Ga, Hf, Ni, Nb, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, Ce, Pr, V, Y e W) associados ao material particulado atmosférico na região de Campinas através de um biomonitoramento contínuo anual com a introdução da espécie de bromélia *Tillandsia usneoides* (Linneu);

- Estimar a partir de dados coletados nos diferentes locais de amostragens as fontes potenciais locais ou não-locais da cada um dos elementos, e diferenciar os que predominam através do aporte natural;

- Avaliar as relações entre as concentrações dos elementos-traços com fatores climáticos considerados (temperatura, poluentes, pluviosidade e direção do vento) para estabelecer características sazonais na da sua distribuição.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 LOCAL DO ESTUDO

O município de Campinas está localizado nas latitudes 22°45`S-23°S e longitude 47°07`30``W-47°W aproximadamente entre as bacias do rio Piracicaba e Capivari. Compreende uma área de 796 km² na região centro-leste do Estado de São Paulo com aproximadamente 1,1 milhão de habitantes (IBGE 2010), e alta renda per capita. Em Campinas são desenvolvidas atividades agropecuárias mecanizadas, possui um parque industrial e de alta tecnologia. A região é cortada por rodovias importantes e possui uma grande frota veicular. Ao lado de Campinas se encontra Paulínia que hospeda o maior complexo industrial da região com um o pólo petroquímico, com a refinaria da REPLAN e distribuidoras de derivados combustíveis, além de indústrias ligadas a produção de fertilizantes, produtos de saúde animal, químicas de variados tipos (IBGE 2010).

Figura 2.1. Divisão administrativa da região de Campinas e os municípios vizinhos. Fonte: Cartas planimétricas IBGE (2008) escala 1:100000.

A cobertura vegetal do município é bastante reduzida e corresponde a 2,6% do mosaico de vegetação anteriormente conhecido. A vegetação era composta na maior parte por densa vegetação estacional semi-decíduas, da qual restam 2,4 %., além das próprias campinas, do cerradão, do cerrado, matas de brejos e de vegetação rupestre. Hoje são encontrados fragmentos esparsos bastante perturbados, embora haja certo número de parques e de remanescentes naturais espalhado pelo município (Embrapa Agenda 21 Campinas).

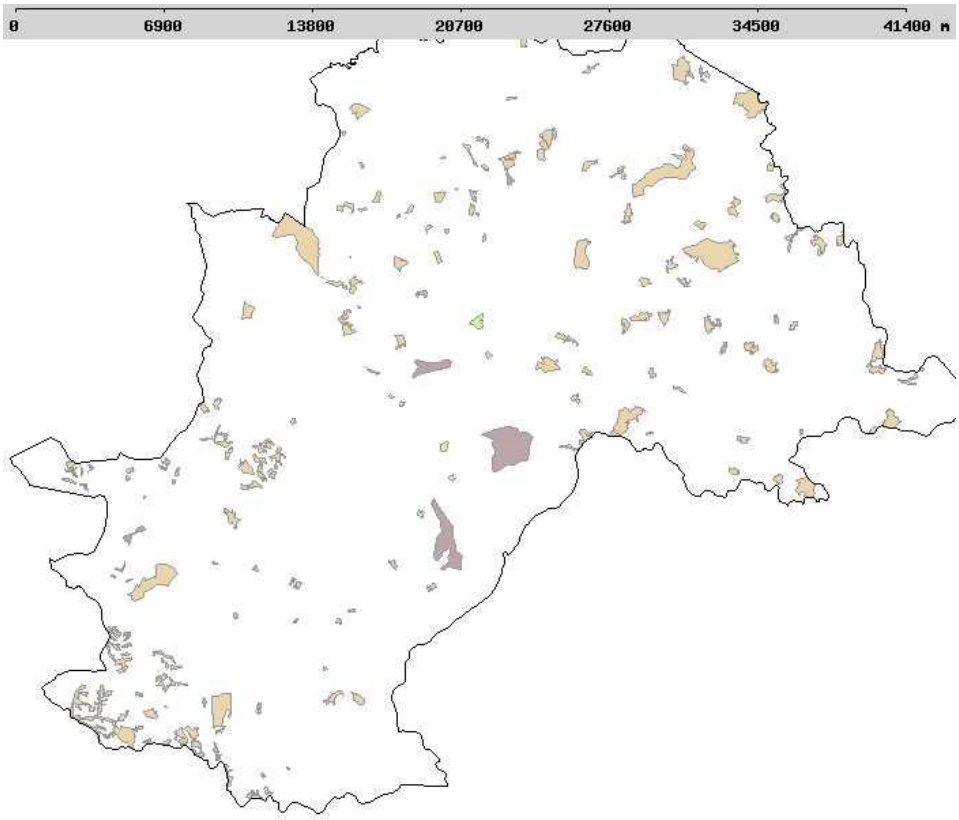

Figura 2.2. Remanescentes de vegetação da região de Campinas. Área branca: sem vegetação original; manchas amarelas: fragmentos parcialmente degradados; manchas azuis: fragmentos pouco perturbados. Fonte: Agenda 21. Embrapa Monitoramento por Satélite.

2.2 GEOLOGIA

O município de Campinas encontra-se entre dois tipos de terrenos. Na porção oeste se localiza a Depressão Periférica Paulista, composta por terrenos sedimentares e a leste, o terreno cristalino do Planalto Atlântico. A depressão Periférica, situada na zona do médio Tietê, conecta-se com a Bacia do Paraná, enquanto o Planalto Atlântico se conecta, através do planalto de Jundiaí, junto a Serra de Jundiaí. As rochas cristalinas do Planalto Atlântico a leste são do pré-cambriano de alto a moderado grau metamórfico e com intrusão de granitos. A porção sedimentar da Depressão Periférica Paulista se situa sobre rochas sedimentares do subgrupo Itararé e diábasios da Formação da Serra Geral, com altitudes variando entre 550-700 m. A leste do município, na porção cristalina, são encontradas altitudes maiores e mais íngremes (até 1000 m), com gnaisses do Complexo Itapira (formadas durante o Proterozóico Médio), granitos das suítes Morungaba e Jaguariúna (formados no Proterozóico Superior Cambro-Ordoviciano) e rochas miloníticas das Zonas de Cisalhamento Valinhos e Campinas, quartzitos, xistos e anfibolitos. O intemperismo e a erosão resultaram na formação de matacões de granito no setor leste (Instituto Geológico, 1993).

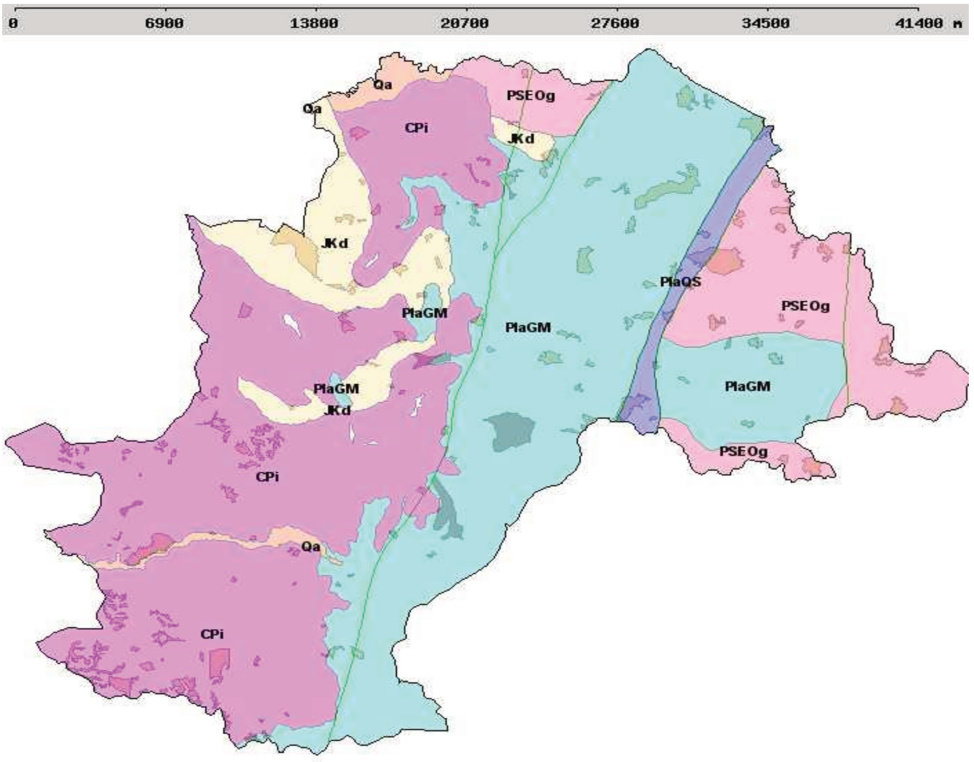

Figura 2.3. As diferentes litologias na região de Campinas, com ênfase na idade dos afloramentos. Legenda: **PlaGm**: Proterozóico Médio gnaisses do Complexo Itapira, **PSEOg**: Proterozóico Superior Granito Morungaba, **PlaQs**:Placa Quartenário Superior da Zona de Cisalhamento de Valinhos, **CPi**: Carbonífero-Permiano rochas sedimentares do Sub-Grupo Itararé, **Jkd**: Diabásios, **Qa**: Arenitos dos depósitos aluvionares do Quartenário, **linha verde**: falha geológica da Zona de Cisalhamento de Campinas. Fonte: Agenda 21. Embrapa Monitoramento de satélite. Escala 1:100000.

2.3 CLIMA

O clima apresenta duas estações bem definidas em relação à temperatura e pluviosidade: um período seco compreendido entre maio a setembro com temperatura entre 18-22 °C, e outro mais úmido entre outubro e abril com temperaturas médias entre 22-24 °C. A pluviosidade média é de 1470 mm ao ano, com 80 % das chuvas entre os meses de outubro e março e alta umidade relativa do ar neste período. Nos meses secos a umidade relativa do ar declina até chegar a mínima de 15% no mês de setembro. A rosa-dos-ventos da CESTESB (2003) indica ventos predominantes em Campinas de quadrante leste-sul capazes de diminuir a temperatura nos meses de maio a setembro e também a pluviosidade. Esse período apresenta uma maior estabilidade

atmosférica devido à inversão térmica e, desse modo, permite uma menor capacidade de mistura dos poluentes. Nos meses mais quentes, as massas de ar de origem continental, aliadas ao fenômeno de convecção tropical e sistemas de frentes frias extratropicais, conferem uma maior capacidade de mistura e dispersão dos poluentes (INPE, 2007). O padrão climático é também definido por variáveis tanto de origem continental como marítima, principalmente em escala regional, em razão de características geográficas, como a cobertura de vegetação, relevo, como a presença de serras na direção da costa com influência de brisas marinha e vale-montanha.

2.4 PROCEDIMENTOS DE CAMPO

Todas as plantas foram fornecidas pelo produtor Chácara Guimajotas de Cordeirópolis, SP. A proveniência comum dos espécimes permite a comparação dos resultados. A *Tillandsia usneoides* L. cresce e se propaga por brotamento e destacamento de suas folhas. Portanto, é fácil obter várias plantas menores e viáveis originárias de uma planta-mãe, de forma que o material fornecido foi suficiente para todos os períodos de implantação. As plantas utilizadas apresentavam tecido de cor verde, portanto em fase de crescimento continuado e maior capacidade de absorção dos nutrientes da atmosfera (Figueiredo et al, 2007; Alves, 2008). Para cada local de introdução foram utilizados 25 g da planta.

As bromélias utilizadas foram lavadas em água corrente deionizada por alguns minutos para retirar poeira depositada e outros detritos. Algumas folhas foram retiradas de cada planta para ser constituído um controle para cada período de implante. Após a secagem ainda no laboratório, as plantas foram armazenadas em sacos plásticos, lacradas e retiradas somente em campo.

As plantas foram introduzidas em sete pontos distintos do município de Paulínia e Campinas e foram trocadas por novos indivíduos em média a cada 2 meses e 15 dias no intervalo de 1 ano, num total de cinco períodos de amostragem. As plantas foram amarradas com barbante de algodão. Como suporte montado com quatro tubos de PVC conectados entre si na forma de cruz com um encaixe de cruzeta. O suporte foi suspenso por barbantes de algodão e amarrado em galhos de árvores em todos os pontos e em intervalos para amostragem contínua (Figura 2.4). No

primeiro período de introdução, foram usadas duas plantas por suporte e nos seguintes foram quatro plantas. Os suportes foram amarrados em alturas entre 3 e 5 m, alcançados com escada simples e com altura segura para minimizar a contaminação pela poeira do solo. A técnica de implante é bastante simples e funcional. Culicov et al (2005) e Padaki et al. (1992) que utilizaram suportes com geometria um pouco diferente, de madeira e de PVC, respectivamente.

Figura 2.4. Suporte utilizado na fixação de *T. usneoides*. Foto tirada no ponto de amostragem do Condomínio Serra das Cabras, em Joaquim Egídio.

Cada introdução do suporte com plantas foi realizada em locais selecionados que apresentam diferentes usos e que constituem quase uma transecta, de leste para oeste (Tabela 2.1 e Figura 2.5): loteamento em área afastada em um condomínio de Joaquim Egídio com pouco transito de veículos (CABRAS), estação da CETESB no centro urbano de Campinas (CENTRO), clube de práticas esportivas, próximo à estação de tratamento de esgotos da SANASA e da rodovia em direção a Mogi-Mirim (CSC), uma no campus da UNICAMP, no terreno próximo a FEAGRI (FEAGRI), junto à entrada da mata da Mata Santa Genebra (MSG), outra junto ao

portão de entrada Jardim Botânico do município de Paulínia (Paul Jd.) e a última em área residencial no Bairro Bela Vista no mesmo município (PaulBV). Uma amostra de *T. usneoides* original da chácara Guimajotas foi definida como branco, além dos controles.

Tabela 2.1. Pontos de introdução das amostras e respectivas coordenadas

Nome	**Sigla**	**Coordenadas**	
Condomínio Serra das Cabras	CABRAS	22º 53’ 19” S	46º 51’ 03” W
Centro Campinas	CENTRO	22º 54’ 09” S	47º 03’ 25” W
Careca Sport Center	CSC	22º 50’ 28” S	47º 01’ 58” W
Feagri Unicamp	FEAGRI	22º 48’ 59” S	47º 03’ 22” W
Mata Santa Genebra	MSG	22º 48’ 50” S	47º 06’ 51” W
Jardim Botânico – Paulínia	Paul J.d.	22º 45’ 31” S	47º 08’ 47” W
Residência no bairro Bela Vista - Paulínia	PaulBV	22º 45’ 16” S	47º 10’ 03” W

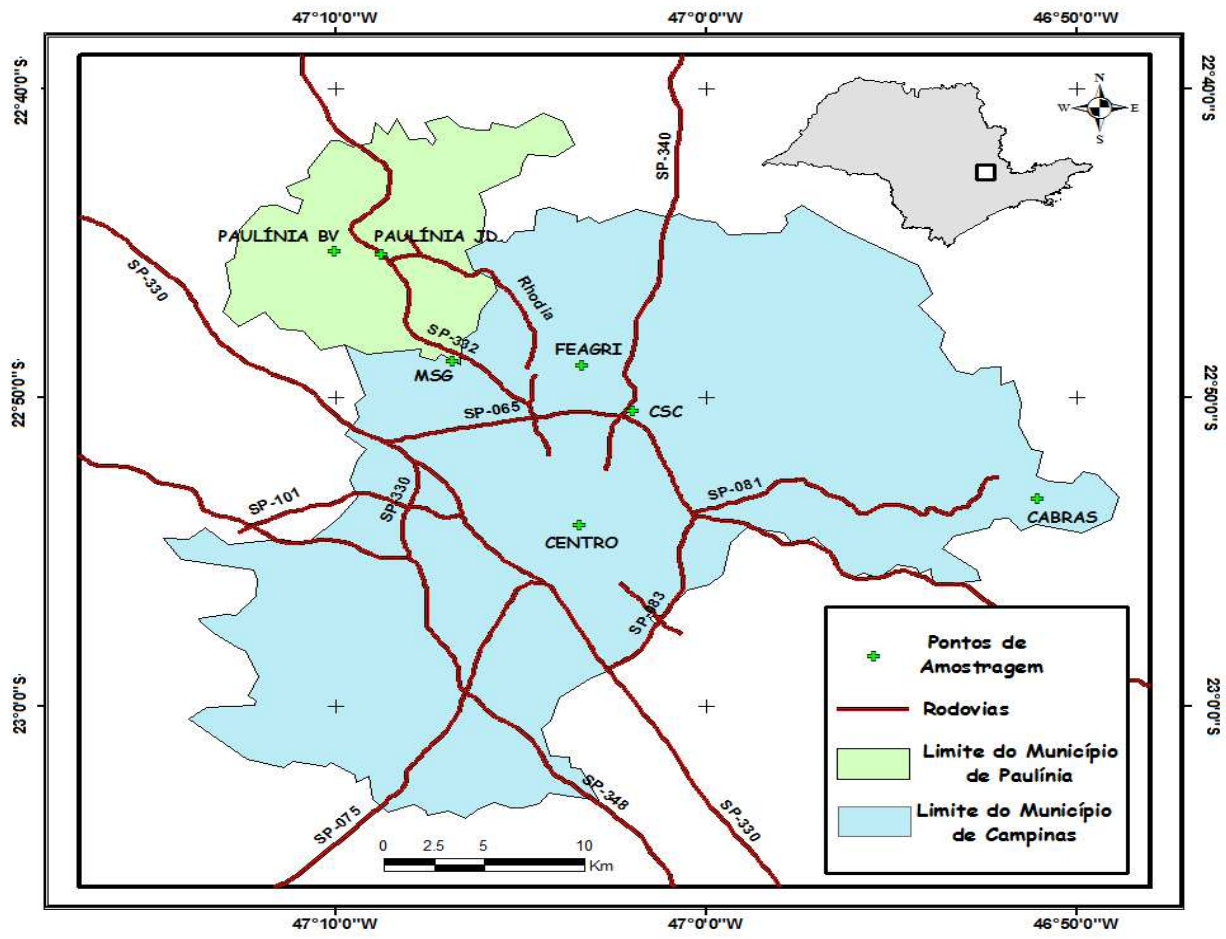

Figura 2.5. Mapa georreferenciado com as respectivas coordenadas dos locais de introdução e coleta das amostras de *T. usneoides*, distribuídas ao longo de uma transecta na diagonal que abrange 31 km de distância de Paulínia até o distrito de Cabras, em Campinas. Fonte: Departamento de Estrada e Rodagens

A escolha dos locais de introdução considerou a presença de obstáculos tais como construções e árvores nas proximidades para permitir a livre circulação das massas de ar. O suporte com as plantas foi posicionado acima das copas de árvores, no caso no Jardim Botânico de Paulínia. De preferência, o ponto precisa se localizar de modo a receber maior exposição aos ventos com livre circulação com suas direções preferenciais. Além disso, em todos os pontos devem ser identificadas e registradas todos os sorvedouros potenciais de poluentes nos arredores e que pudessem interferir nos resultados. Estes também podem depender do status nutricional da

planta, que pode conter altos níveis de metais importantes no seu metabolismo, dentre os quais se incluem Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Mo, Ba, Si, Co, Cu, Zn (Siegel, 2002).

2.5 CARACTERÍSTICAS DOS LOCAIS

O Condomínio Serra das Cabras em Joaquim Egídio está situado na bacia de Atibaia a nordeste do município de Campinas, na APA (Área de Proteção Ambiental). O ponto de escolha está localizado em terreno aberto e amplo e sofre a ação dos ventos de ambas as direções NO-SE, em terreno situado em altitude de 760 m. Trata-se de local com pouco impacto de atividade poluidora e de passagem de veículos ocasional. Não se observou no local nenhuma outra atividade pontual potencialmente poluidora.

O ponto no centro de Campinas fica em terreno de uma escola estadual na Av. Anchieta 42, próximo à estação de monitoramento da CETESB, com altura do terreno de 678 m. Apresenta aglomeração urbana com tráfego intenso. As amostras foram posicionadas em local com boa circulação de ventos a uma altura de três metros do solo. Dados de SO_2, CO e O_3 monitorados regularmente pela CETESB indicam boa qualidade do ar

O Jardim Botânico de Paulínia é um local propício para fixação das plantas e foi fixado em local com boa circulação de ventos, para averiguar o aporte de poluentes vindos da direção N, muito embora próximo da refinaria da REPLAN, o vento N oriundo da refinaria passa pelo sentido oposto, em direção ao bairro Planalto. O município exibe condições atmosféricas piores de muitos pontos da cidade de Campinas, no caso de poluentes inorgânicos. A Replan, a maior refinaria da America Latina, produz asfalto, coque, gasolina, diesel, GLP, nafta, querosene entre outros derivados. Outro ponto de implantação foi no bairro Bela Vista, em Paulínia.

A Mata de Santa Genebra está localizada no distrito de Barão Geraldo, no Real Parque e compreende uma área com 251,7 ha de fragmento florestal bem preservado. Está situado em terreno de 614 m de altitude. Nas proximidades, ocorrem intensas atividades agrícolas mecanizadas, com solo exposto a erosão e há rodovias nas proximidades.

Um dos pontos escolhidos foi um terreno baldio ao lado da FEAGRI foi por conta da alta circulação de ventos, a altura do terreno por volta de 646 metros (o mais alto do campus da UNICAMP) e pouca circulação de veículos nas vias próximas. O ponto é bastante exposto aos ventos de direção norte. Há árvores isoladas a boa distância uma da outra e que servem para o posicionamento das bromélias a uma boa altura direcionada e exposta a esse vento vindo de Paulínia e outros bairros residenciais ao redor do campus, logo abaixo.

De preferência, todas as partes de vegetais retiradas para pesagem antes de sua introdução nos respectivos pontos foram provenientes de mesma localizada planta, utilizada como controle. Cada vez que foram utilizadas, uma parte delas foi guardada e passou pelos mesmos procedimentos descritos acima para análise, menos a pré-lavagem. Isso é importante devido ao tempo prolongado de permanência da planta antes de sua utilização e trazidas do ponto de branco (viveiro Guimajotas). Assim, os elementos contidos até então na matriz são descontadas das amostras retiradas de cada lugar de amostragem após o período de permanência, para conhecer assim o seu enriquecimento em relação à planta do controle.

A Tabela 2.2 apresenta as datas de introdução e de retirada das plantas durante o período do estudo.

Tabela 2.2 Relaciona as datas de ida a campo. **1**: (abril/09-junho/09); **2** (junho/09- setembro/09); **3** (setembro/09-novembro/09); **4** (novembro/09-janeiro/10);**5** (janeiro/10-março/10)

1	CENTRO	PaulJd.	FEAGRI	CSC	CABRAS	PaulBV	MSG
Data implante	09/04	09/04	11/04	09/04	09/04	29/04	17/04
Data retirada	30/06	30/06	19/06	30/06	30/06	15/07	27/07
2	CENTRO	PaulJd.	FEAGRI	CSC	CABRAS	PaulBV	MSG
Data implante	30/06	30/06	06/07	30/06	30/06	16/07	26/07
Data retirada	10/09	10/09	15/09	10/09	10/09	07/09	24/09
3	CENTRO	PaulJd.	FEAGRI	CSC	CABRAS	PaulBV	MSG
Data implante	10/09	10/09	15/09	10/09	10/09	20/09	20/09
Data retirada	16/11	16/11	16/11	19/11	19/11	17/11	20/11
4	CENTRO	PaulJd.	FEAGRI	CSC	CABRAS	PaulBV	MSG
Data implante	16/11	16/11	16/11	16/11	16/11	17/11	20/11
Data retirada	22/01	22/01	27/01	22/01	22/01	22/01	22/01
5	CENTRO	PaulJd.	FEAGRI	CSC	CABRAS	PaulBV	MSG
Data implante	22/01	22/01	27/01	22/01	22/01	22/01	22/01
Data retirada	24/03	24/03	24/03	24/03	24/03	24/03	24/03

2.6 PROCEDIMENTOS DE COLETA E LABORATÓRIO

Ao remover as plantas nos seus locais de implante, elas foram colocadas em sacos plásticos, que foram fechados e identificados. Cuidados foram tomados para não contaminar as amostras com material proveniente do solo e acessórios de campo. No laboratório, as amostras foram retiradas dos sacos com uso de luvas e espátula de plástico. De cada planta usada como sub-amostra, foram selecionadas as partes verdes das folhas superficiais, isto é, as que permaneceram em contato direto com o ar. Como a concentração foliar é homogênea, e o crescimento muito reduzido dentro do prazo de dois meses, não existe o risco de diluição por

parte dos analitos acumulados no tecido vegetal. Somente foram descartadas as secções das partes mortas das folhas, epibiontes e resíduos de terra. Não se discriminou segmentos mais velhos ou mais jovens de mesma folha na seleção. As folhas selecionadas em cada ponto foram misturadas para constituir o material utilizado.

Em dois períodos de amostragem, amostras lavadas e não lavadas foram analisadas. O procedimento de lavagem consistiu na imersão das folhas em cerca de 250 ml de água desionizada (18,2 MΩ.cm, Millipore®) em béqueres e a aplicação de ultrassom durante 10 minutos (Calasans e Malm, 1997). O ultrassom auxilia na remoção de MP depositado na superfície do vegetal (Calasans e Malm 1997; Fernández *et* al., 2000), e permite diferenciar elementos só depositados na superfície foliar (deposição seca), daqueles assimilados pelo tecido. As folhas lavadas foram secas com papel toalha e transferidas para sacos plásticos, identificadas e armazenadas no congelador, assim como as não lavadas. As amostras foram liofilizadas em equipamento liofilizador Virtis® sob temperatura de -80 ºC e pressão de 220 mPa, de 72 h até no máximo 96 h. Estas diferenças de tempo podem ser necessárias para a completa desidratação das folhas Padaki (1992). O material liofilizado foi moído em potes de ágata num moinho planetário (Fritsch®, Alemanha), a 200 r.p.m. por tempo suficiente para se obter um pó fino e homogêneo. Após a liofilização e a moagem, as amostras foram acondicionadas nos respectivos sacos plásticos originais.

Uma alíquota de 140 mg de cada amostra foi pesadao em balança analítica e armazenadas em dissecador por no mínimo 72 h. Após esse período,, as amostras foram pesadas novamente e transferidas para frascos de perfluoralcoxi (PFA, Savillex, EUA). Esses frascos foram previamente descontaminados com detergente Extran 5% (Merck), enxaguados e aquecidos a 100º C dos frascos fechados com alguns mL de HNO_3 purificado por um dia e imersos em água desionizada e, secos em estufa antes de seu uso. Antes da pesagem das amostras, a eletricidade estática foi removida dos frascos PFA com instrumento (Zerostat®).

O procedimento de digestão das amostras foi modificado a partir de Rhoades (1996) e Becker et al. (2002)e de acordo com Manetti et al. (2010), amostras de *Tillandsia* possuem uma matriz orgânica de difícil digestão. Junto com cada lote de amostras, também foram preparados brancos do procedimento e porções-teste do material de referência certificado (MRC) de folha de

macieira SRM 1515 (NIST, USA). Volumes de 2,0 ml ácido nítrico e 0,5 ml de fluorídrico (30%) destilado em sub-ebulição foram adicionados aos frascos do branco e das amostras. Os frascos foram fechados com as suas tampas e aquecidos em placa aquecedora a 100 ºC por 2 h. Após este tempo, os frascos foram removidos da placa. Após resfriarem a temperatura ambiente os frascos foram abertos para saírem os vapores de cor castanha. O aquecimento foi repetido com os frascos destampados para evaporar os ácidos. O procedimento foi repetido duas vezes, mas somente com 2 ml de ácido nítrico. Por fim, mais duas adições de 1 ml ácido nítrico seguidas de evaporações foram realizadas. Os resíduos foram dissolvidos com 1 ml de ácido nítrico e 2 ml de água DI e avolumados a 10 g As soluções nos tubos foram armazenadas em temperatura ambiente até data de análise.

2.7 ANÁLISES E TRATAMENTO DE DADOS

A determinação dos elementos-traço foi realizada com em espectrômetro de massas com plasma de argônio indutivamente acoplado, ICP-MS (Thermo, modelo XseriesII, Alemanha) com cela de colisão para a atenuação dos interferentes. Os parâmetros de operação foram de 1373 W de potência, com vazão do argônio 15 de L. min^{-1}, nebulizador Meinhard com vazão de solução de 0,83 $L.min^{-1}$ e câmara de spray. Amostrador automático da marca ESI (modelo SC-Fast) e *skimmer* do tipo Xt. Modo de varredura *peak hopping*. Foi efetuadas 2 leituras por amostras, 10 varreduras com o tempo de parada de 10-30 ms, inclusive para verificar a calibração. Como padrão interno, foram utilizados In (m/z=115) e Re (m/z=185), na concentração de 200 $\mu g.l^{-1}$. Antes da leitura as soluções das amostras foram filtrada com filtro de acetato de celulose 0,45 µm de poro. Os isótopos (^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{93}Nb, ^{111}Cd, ^{118}Sn, ^{121}Sb, ^{133}Cs, ^{137}Ba, ^{140}Ce, ^{141}Pr, ^{178}Hf, ^{182}W, $^{206,\ 207,\ 208}Pb$, ^{209}Bi) foram medidos na configuração padrão, enquanto os isótopos (^{51}V, ^{52}Cr, ^{59}Co, ^{60}Ni, ^{63}Cu, ^{71}Ga) foram medidos empregando-se a CCT. A calibração do instrumento foi efetuada com soluções multi-elementares diluídas gravimetricamente a partir de soluções-padrão de 10 mg/L (*High Purity Standards,* EUA).

Interpretação dos resultados

Com os resultados foi calculado o **Coeficiente de Enriquecimento** como visto em Figueiredo et al. (2007), através da equação:

$$CE = \frac{Cea - Cec}{Cec}$$

CE= coeficiente de **e**nriquecimento do elemento

Cea= Concentração do elemento na amostra

Cec= Concentração do elemento no controle

O método não-paramétrico de Wilcoxon foi usado para testar as diferenças entre os conjuntos das amostras lavadas e não lavadas, provenientes de períodos diferentes**.** Além disso**,** foram empregados nas análises dos dados dos elementos-traço, médias de cada intervalo de seguintes parâmetros climatológicos selecionados: temperatura, umidade relativa do ar, índice pluviométrico e direção do vento. Os dados foram dos dados históricos diários da CETESB e CEPAGRI. Dados de monóxido de carbono do centro de Campinas e de O_3 em Paulínia também foram utilizados. Com esses dados, foram calculados os coeficientes de correlação de Spearmann, recomendado para um número pequeno de amostras de dados não-paramétricos. O cálculo multivariado da análise de cluster também foi utilizado para avaliar associações de elementos. Um dendograma foi construído com base nos valores totais de todos os elementos analisados, a partir do método de Ward e o uso da distância Euclidiana na medição da distância entre os elementos que compõem cada grupo (*cluster*) identificado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de apresentar os resultados por local e período de exposição será apresentada uma comparação de resultados entre plantas lavadas por imersão em água deionizada e não lavadas.

3.1 COMPARAÇÃO ENTRE AMOSTRAS NÃO-LAVADAS E LAVADAS

Para avaliar o efeito da lavagem das amostras antes da análise foram usadas amostras de dois períodos provenientes de condições climáticas diferentes (setembro/09-novembro/09 e novembro/09-janeiro/10). Os resultados da Tabela 3.1 referem-se à soma das concentrações dos elementos listados nas amostras não-lavadas e lavadas após o período de exposição no campo. As somas das concentrações elementares das amostras não lavadas e lavadas foram comparadas e as diferenças relativas foram calculadas. As amostras imersas em água apresentaram resultados sistematicamente inferiores às amostras não lavadas, conforme mostram os resultados agrupados da Tabela 3.1. Para o conjunto de elementos (n=22), as diferenças foram estatisticamente significativas para o período seco, conforme cálculo de teste-t não-paramétrico para conjuntos de amostras independentes. Este resultado evidencia que imersão das amostras em água retira uma parcela da concentração total dos elementos medidos das amostras. No período seco e frio (set/09-nov/09) a deposição seca sobre a superfície foliar é mais evidente, enquanto em época de chuva, esta retira o material só depositado sobre as plantas. As maiores diferenças relativas foram observadas para Ti, V, Fe, Ga, Y, Nb, Hf e Bi no período de setembro a novembro/2009. Alguns destes elementos são comuns nos solos da região e podem fazer parte da fração mais grossa da granulometria (poeira), depositados nas amostras por processo re-suspensão do vento. Assim, podem ser facilmente removidos. Para alguns elementos, como Sr e Ba as diferenças entre as amostras não lavadas e as lavadas foram mais discretas para os meses de setembro-outubro/09, bem como para Cd, Ce, Pr e Pb.

Tabela 3.1 Soma das concentrações de elementos-traço (µg/g) das amostras não lavadas (**n.l.)** e amostras lavadas (**lav**.) de todos os pontos de exposição e respectivas diferenças percentuais.

	Set-nov/09- meses secos			**Nov./09-Jan./10 –meses chuvosos**		
	n.l. (n=6)	**lav.** (n=6)	%	**n.l.** (n=7)	**lav.** (n=7)	%
Al	6284	4844	**129**	3823	3637	**105**
Ti	956	518	**184**	407	374	**108**
V	22,6	10,8	**209**	9,20	8,96	**102**
Cr	9,28	6,07	**152**	2,56	2,60	**100**
Fe	7238	4022	**179**	3336	3531	**105**
Co	3,88	2,74	**141**	2,27	2,28	**100**
Ni	12,04	9,57	**125**	13,2	10,9	**121**
Cu	68,4	54,1	**126**	53,4	52,3	**102**
Ga	1,77	1,27	**139**	1,07	1,00	**106**
Sr	321	274	**117**	277	257	**107**
Y	3,07	2,18	**140**	1,39	1,27	**109**
Nb	2,08	1,53	**136**	1,44	1,31	**109**
Cd	0,67	0,62	**108**	0,63	0,60	**105**
Sn	2,10	1,40	**149**	1,54	1,57	**102**
Sb	1,51	1,06	**141**	0,98	0,97	**100**
Ba	198	179	**110**	190	162	**117**
Ce	9,3	8,8	**105**	8,7	7,7	**113**
Pr	0,98	0,89	**110**	0,87	0,76	**114**
Hf	0,42	0,24	**175**	0,23	0,21	**112**
W	0,6	0,46	**129**	0,49	0,42	**116**
Pb	23,9	22,5	**106**	13,3	13,1	**101**
Bi	0,14	0,08	**173**	0,07	0,05	**137**

As diferenças de concentrações de elementos-traço entre amostras lavadas e não lavadas podem indicar real assimilação pelo tecido ou somente deposição sobre a planta. Figueiredo et al. (2007) utilizou *Tillandsia usneoides* não-lavadas e menciona ser a forma usual de proceder porque assim é incluído o aporte oriundo de deposição seca na superfície do vegetal. As diferenças entre os resultados obtidos entre as estações chuvosa e seca de Pb, Cd, Ce, Pr, Ba e Sr são comparativamente menores que as dos demais elementos, o que poderia indicar que esses elementos foram incorporados pelo tecido foliar. Steinnes (1995) deduziu que o Pb possui uma afinidade maior pelo bioindicador *Hylocomium* do que a de outros elementos, e Basile et al (2008) concluiu o mesmo para Pb no musgo *Scorpiurum circinatum. S*egundo Grantz et al. (2004), esta afinidade do Pb pode ter relação com ligações mais fortes com as fitoquelatinas nas células e o armazenamento no interior dos vacúolos. Ainda não há uma explicação para as

menores diferenças observadas para os demais elementos. Calasans e Malm (1997) comparou a concentração de mercúrio (Hg) entre as amostras secas e lavada em *T. usneoides*, com uso do mesmo procedimento de imersão em água deionizada, e também concluiu que parte do Hg perdido nas amostras lavadas era proveniente de particulados oriundo da deposição sobre a superfície, logo, não incorporado ao tecido vegetal da planta.

A seguir, somente os resultados obtidos nas amostras não-lavadas serão considerados.

3.2 RESULTADOS NO MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO

Os resultados de elementos-traço Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr,Y, Nb, Cd, Sn, Sb, Ba, Ce, Pr, Hf, W, Pb e Bi determinados no material de referência certificado de folha de macieira SRM 1515 (NIST, EUA) se encontram nas Tabela 3.2. O material de referência foi analisado quatro vezes e as médias dos resultados e respectivos desvios-padrão são comparados com os valores certificados e as respectivas incertezas (95% de confiança). Os coeficientes de variação (CV em %) e os valores de tendência, isto é, as diferenças relativas entre a média dos resultados e o valor certificado encontram-se na última coluna.

Os valores de tendência, preponderantemente negativos, indicam que a digestão da amostra de MR pode ter sido incompleta, mas isto não ocorreu para todos os elementos. Alguns resultados apresentaram tendência pequena ou nula, enquanto Mo, Ce e W apresentaram tendência positiva. Os resultados obtidos para o MR indicam que o método analítico permite obter valores de concentração dos elementos medidos próximos dos reais. Não há informação sobre a concentração de alguns dos elementos medidos no MRC (ex., Sb, Bi).

Alguns outros elementos-traço (ex, As, B, Mn, Mo, Se, Zn, entre outros) também foram medidos, mas os resultados não serão apresentados. Os resultados de As e Se obtidos e não mostrados para o SRM 1515 foram sistematicamente superiores aos respectivos valores certificados, provavelmente devido às interferências poliatômicas sobre os isótopos desses dois elementos nas medidas por ICP-MS. Esses elementos não serão incluídos na avaliação das amostras a seguir.

Os resultados de Mn, Mo e Zn (Tabela 3.2) são satisfatórios para esses elementos bem como o B não foram incluídos com os demais das amostras de *T. usneoides* porque eles

sistematicamente maiores nas amostras-controle em relação às amostras expostas às condições ambientais. Boro, Mn, Mo e Zn são micronutrientes e a aplicação de fertilizantes pelo produtor é a provável causa da sua depleção nas amostras expostas.

Tabela 3.2 Resultados (média e desvio padrão, n=4) obtidos no material de referência certificado SRM 1515 e respectivos valores certificados e incerteza (95%). Valores de referência sem incerteza são informativos. Valores em µg/g.

	Valor médio	s	CV (%)	Valor certificado	*U*	Tendência (%)
Al	284	31	11	286	9	-0,7
Ti	9,5	6	63			
V	0,22	0,01	5	0,26	0,03	-15
Cr	0,25	0,04	16	0,3		-17
Fe	78	1,3	1,7	83	5	-6,0
Mn	52	1,3	2,5	54	3	-3,7
Co	0,09	0,01	11	0,09		0
Ni	0,83	0,10	13	0,91	0,12	-12
Cu	5,3	0,3	5,7	5,64	0,24	-6,0
Zn	11,5	1,2	10	12,5	0,3	-8
Ga	0,15	0,02	13			
Rb	9,8	0,4	4,1	10,2	1,5	-4
Sr	25	0,3	1,2	25	2	0
Y	10,1	0,2	2,0			
Nb	0,04	0,01	25			
Mo	0,10	0,007	10	0,094	0,013	6,4
Cd	0,011	0,002	18	0,013	0,002	-15
Sn	0,06	0,04	67	<0,2		
Sb	<0,03			0,013		
Ba	47,2	0,4	0,8	49	2	-3,7
La	20,1	1,0	5,0	20		0
Ce	3,1	0,1	3,2	3		3,3
Pr	4,1	0,1	2,4			
Nd	16,4	0,3	1,8	17		-3,5
Hf	0,007	0,003	30			
W	0,008	0,001	13	0,007		14
Pb	0,43	0,01	2,3	0,47	0,024	-8,5
Bi	<0,01					

3.3 RESULTADOS NAS AMOSTRAS DE *TILLANDSIA USNEOIDES*

As Tabelas 3.3 a 3.5 contêm as concentrações dos elementos-traço nas amostras de *T. usneoides* por período de exposição e nas respectivas amostras-controle. Estas serão usadas para fazer a normalização dos dados através do Coeficiente de Enriquecimento, e a partir daí calcular os níveis de poluição.

Tabela 3.3 Concentrações de elementos-traço (µg/g) nas amostras de *T. usneoides* por período de implantação em cada local e nos controles.

	Abril- Junho/09								Junho-setembro/09							
	Paul-BV	CSC	Cabras	Centro	Paul-Jd	MSG	Feagri	Cntrl	Paul-BV	CSC	Cabras	Centro	Paul-Jd	MSG	Feagri	Cntrl
Al	737	924	1091	1224	383	970	899	155	940	1449	1026	954	911	806	817	824
Ti	62	60	72	137	31	96	65	15	73,5	75,8	90,5	75,9	57,7	51,4	31,8	62,0
V	1,3	1,5	1,5	1,2	1,8	2,3	2,0	1,0	2,60	2,67	1,98	2,10	2,25	2,15	1,90	1,34
Cr	1,0	0,9	1,2	2,1	0,6	1,1	1,1	0,3	1,28	1,42	1,19	1,52	1,13	0,96	1,50	0,83
Fe	809	667	844	1458	488	1002	883	274	759	989	719	895	693	693	700	577
Co	0,44	0,38	0,45	0,55	0,24	0,36	0,49	0,21	0,43	0,53	0,32	0,39	0,35	0,33	0,52	0,45
Ni	1,2	2,8	1,7	1,4	0,7	1,3	2,4	0,5	1,88	2,22	1,21	1,38	2,01	1,82	3,06	1,72
Cu	7,1	5,7	7,7	9,7	7,5	7,5	9,7	6,3	7,60	7,98	5,62	12,1	7,01	7,70	8,18	7,78
Ga	0,24	0,32	0,37	0,43	0,14	0,32	0,29	0,06	0,25	0,37	0,27	0,25	0,23	0,21	0,2	0,32
Rb	3,3	3,3	4,2	3,7	3,3	7,15	3,8	3,5	17,51	4,55	9,00	5,58	3,96	7,13	6,99	6,28
Sr	68	45	51	100	117	49	59	70	70,0	75,0	85,97	78,9	76,5	72,3	57,3	33,7
Y	0,26	0,38	0,31	0,42	0,15	0,53	0,3	0,08	0,38	0,52	0,27	0,33	0,40	0,25	0,32	0,71
Nb	0,19	0,21	0,27	0,35	0,12	0,27	0,21	0,07	0,27	0,34	0,28	0,24	0,27	0,22	0,18	0,17
Cd	0,08	0,09	0,08	0,14	0,09	0,07	0,1	0,05	0,07	0,12	0,09	0,10	0,08	0,07	0,10	0,07
Sn	0,24	0,3	0,19	0,92	0,13	0,13	0,22	0,05	0,22	0,39	0,28	0,64	0,31	0,18	0,20	0,22
Sb	0,09	0,13	0,1	0,39	0,09	0,1	0,16	0,03	0,95	0,14	0,19	0,65	0,11	0,13	0,13	0,10
Ba	32	21	23	68	43	24,5	24	25	27,1	30,5	28,87	44,0	28,3	29,4	23,8	22,6
Ce	1,34	1,74	1,91	2,03	0,71	1,3	1,43	0,29	1,80	2,28	1,55	1,51	1,57	1,34	1,21	1,83
Pr	0,09	0,15	0,16	0,09	0,14	0,09	0,14	0,06	0,18	0,25	0,15	0,14	0,16	0,12	0,13	0,21
Hf	0,028	0,02	0,035	0,059	0,015	0,04	0,029	0,007	0,05	0,06	0,05	0,06	0,05	0,05	0,04	0,06
W	0,1	0,1	0,12	0,14	0,08	0,11	0,11	0,07	0,07	0,12	0,08	0,10	0,06	0,07	0,10	0,06
Pb	1,6	1,9	1,6	2,9	0,9	1,25	1,9	0,7	2,41	1,83	1,09	2,20	1,81	1,27	1,67	5,13
Bi	0,1	0,02	0,01	0,05	0,01	0,01	0,02	0,01	0,09	0,01	0,01	0,04	<0,01	0,02	0,01	0,01

Tabela 3.4 Concentrações de elementos-traço (µg/g) nas amostras de *T. usneoides* por período de implantação em cada local e nos controles.

	Setembro/09-novembro/09								Novembro/09-janeiro/10							
	Paul-BV	**CSC**	**Cabras**	**Centro**	**Paul-Jd**	**MSG**	**Feagri**	**Cntrl**	**Paul-BV**	**CSC**	**Cabras**	**Centro**	**Paul-Jd**	**MSG**	**Feagri**	**Cntrl**
Al	1004	1431	1023	849	1380	896	1298	322	663	899	429	526	527	470	309	561
Ti	181	140	140	101	225	124	220	79	73,5	75,8	40,9	75,9	57,7	51,4	31,8	62,0
V	4,1	3,2	4,3	1,7	5,5	3,1	5,51	2,7	1,69	1,49	0,94	1,42	1,49	1,28	0,88	1,69
Cr	1,1	1,3	1,3	1,2	3,0	0,9	1,5	1,0	1,11	0,74	<0,7	0,74	<0,7	<0,7	<0,7	<0,7
Fe	1206	994	1039	955	1653	960	1627	345	691	554	378	472	484	436	321	580
Co	0,67	0,56	0,64	0,56	0,82	0,48	0,88	0,41	0,36	0,40	0,25	0,29	0,32	0,27	0,38	0,31
Ni	1,4	2,3	2,3	1,5	1,6	1,5	2,8	1,3	1,81	1,82	1,21	1,20	1,09	1,06	2,73	1,07
Cu	9,0	9,5	11,9	12	8,7	8,5	14,3	8,9	10,0	7,80	5,04	5,77	12,1	5,52	7,10	6,62
Ga	0,29	0,4	0,28	0,22	0,355	0,25	0,38	0,27	0,19	0,23	0,12	0,16	0,15	0,13	0,09	0,16
Rb	4,17	7,36	9,67	8,45	4,35	4,80	5,39	3	8,90	6,67	13,32	4,25	4,29	6,04	6,57	3,46
Sr	67	40	37	49	45	53	60	60	48,4	34,4	38,3	31,2	43,0	49,1	33,0	47,4
Y	0,55	0,54	0,61	0,33	0,65	0,4	0,7	0,33	0,22	0,33	0,17	0,27	0,19	0,18	0,12	0,25
Nb	0,34	0,42	0,32	0,29	0,4	0,28	0,44	0,21	0,23	0,26	0,16	0,24	0,23	0,21	0,11	0,14
Cd	0,11	0,11	0,09	0,14	0,09	0,11	0,1	0,09	0,12	0,10	0,07	0,09	0,08	0,08	0,09	0,06
Sn	0,26	0,5	0,16	0,57	0,27	0,2	0,29	0,13	0,53	0,26	0,14	0,15	0,17	0,18	0,12	0,16
Sb	0,12	0,22	0,1	0,6	0,1	0,13	0,18	0,1	0,43	0,14	0,07	0,09	0,09	0,09	0,08	0,07
Ba	31	26	25	43	26	25	30	23	32,9	26,4	24,2	19,9	20,4	21,9	16,3	23,9
Ce	1,54	2,14	1,41	1,32	1,92	1,41	1,95	0,57	1,41	1,77	0,96	1,55	1,17	1,10	0,75	0,99
Pr	0,16	0,23	0,15	0,13	0,2	0,1	0,21	0,14	0,14	0,19	0,10	0,16	0,11	0,10	0,07	0,11
Hf	0,068	0,06	0,067	0,05	0,088	0,05	0,092	0,032	0,04	0,05	0,02	0,04	0,03	0,03	0,02	0,03
W	0,09	0,2	0,12	0,1	0,07	0,08	0,13	0,06	0,10	0,09	0,07	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06
Pb	2	3,6	5,1	2,3	10,9	3,1	3,6	1,6	1,98	1,94	1,64	2,66	1,49	1,59	1,93	1,75
Bi	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,02	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Tabela 3.5 Concentrações de elementos-traço (µg/g) nas amostras de *T. usneoides* por período de implantação em cada local e nos controles. **Janeiro/10-março/10**

	Paul-BV	CSC	Cabras	Centro	Paul-Jd	MSG	Feagri	Cntrl
Al	682	1419	694	798	785	659	805	481
Ti	94,8	85,0	48,2	84,7	78,6	58,7	60,8	40,8
V	1,96	1,96	0,88	1,54	1,66	1,27	1,53	0,86
Cr	0,77	1,40	0,78	1,48	0,95	0,91	1,04	<0,7
Fe	615	741	432	721	539	477	578	369
Co	0,42	0,66	0,34	0,43	0,42	0,38	0,72	0,32
Ni	1,59	5,58	1,61	1,72	1,75	1,88	5,10	1,14
Cu	6,26	8,89	5,09	10,5	8,86	6,17	7,74	6,65
Ga	0,18	0,36	0,17	0,21	0,20	0,17	0,22	0,22
Rb	9,42	13,7	13,26	12,81	14,44	10,6	8,33	7,17
Sr	39,5	30,0	42,3	42,0	43,9	46,5	42,5	66,2
Y	0,29	0,50	0,20	0,30	0,25	0,21	0,28	0,17
Nb	0,19	0,32	0,15	0,24	0,34	0,19	0,21	0,21
Cd	0,07	0,07	0,06	0,11	0,08	0,07	0,10	0,07
Sn	0,16	0,50	0,17	0,83	0,20	0,20	0,26	0,13
Sb	0,15	0,24	0,10	0,75	0,11	0,14	0,19	0,07
Ba	24,5	30,1	29,5	37,1	32,6	28,3	25,2	30,0
Ce	1,28	2,36	1,09	1,37	1,34	1,21	1,42	0,79
Pr	0,14	0,26	0,11	0,14	0,13	0,12	0,15	0,08
Hf	0,04	0,06	0,03	0,05	0,04	0,03	0,05	0,05
W	0,08	0,13	0,07	0,11	0,08	0,08	0,11	0,06
Pb	1,85	2,62	1,66	2,52	1,96	2,06	3,44	1,20
Bi	0,09	0,03	0,01	0,06	0,02	<0,01	0,02	<0,01

3.4 COMPARAÇÃO ESPACIAL E SAZONAL DOS RESULTADOS

Os resultados das Tabelas 3.3 a 3.5 foram inicialmente utilizados para calcular o Nível de Poluição (NP), modificado de Fernández et al. (2004a), que não utilizou amostras-controle, pois coletou amostras nativas. As somas das concentrações de todos os elementos-traço de cada um dos sete pontos de amostragem nos cinco períodos de exposição foram normalizadas em relação às somas das concentrações dos mesmos elementos nas amostras-controle (Figura 3.1). O nível de poluição encontrado variou entre 158% (MSG) e 210% (CSC). O segundo maior valor de NP encontrado foi no Centro de Campinas, com 190%. O valor do NP de CABRAS foi um pouco superior ao de MSG. O aporte total não prediz a fonte dos elementos, se de atividades poluidoras ou originárias do solo. Os menores NP obtidos para CABRAS e MSG são condizentes com a sua localização em termos de vizinhança de fontes poluidoras e influência de ventos predominantes, o que será retomado num tópico posterior.

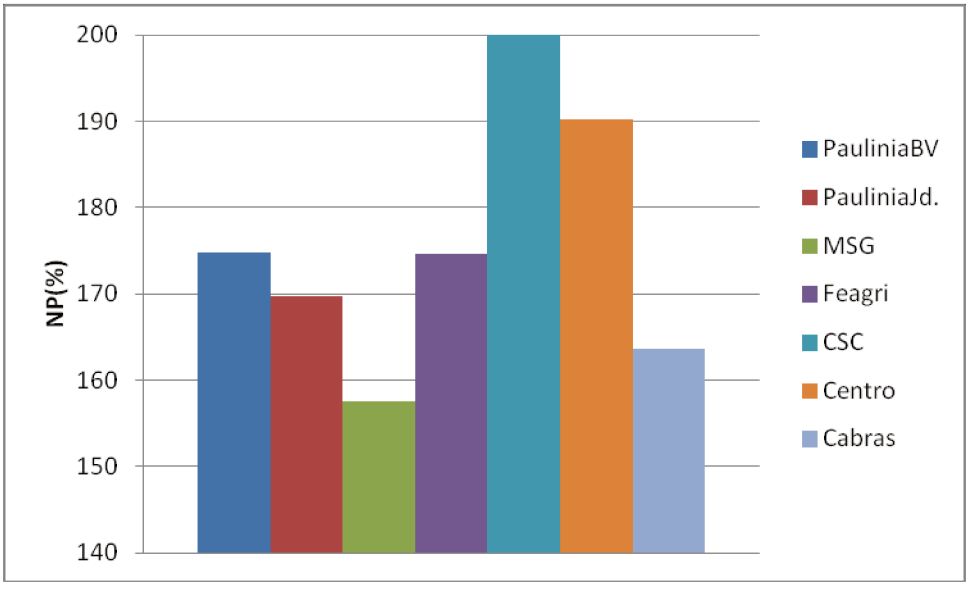

Figura 3.1. Nível de Poluição (NP) por ponto de exposição da *T.usneoides* calculado como valor relativo (%) da soma das concentrações dos elementos-traço normalizada em relação à soma das concentrações dos mesmos elementos nas amostras-controle.

O cálculo de nível de poluição também foi efetuado por período de amostragem (Fig. 3.2), onde se nota que houve um decréscimo do NP no segundo período (abril/09-agosto/09) em relação ao período anterior e que o NP aumenta novamente no terceiro período (setembro-novembro). Em seguida, o NP caiu novamente e aumentou um pouco no último período.

Algumas relações puderam ser feitas com dados climáticos (ex., material particulado) obtidos de registros da CETESB, o que será discutido posteriormente.

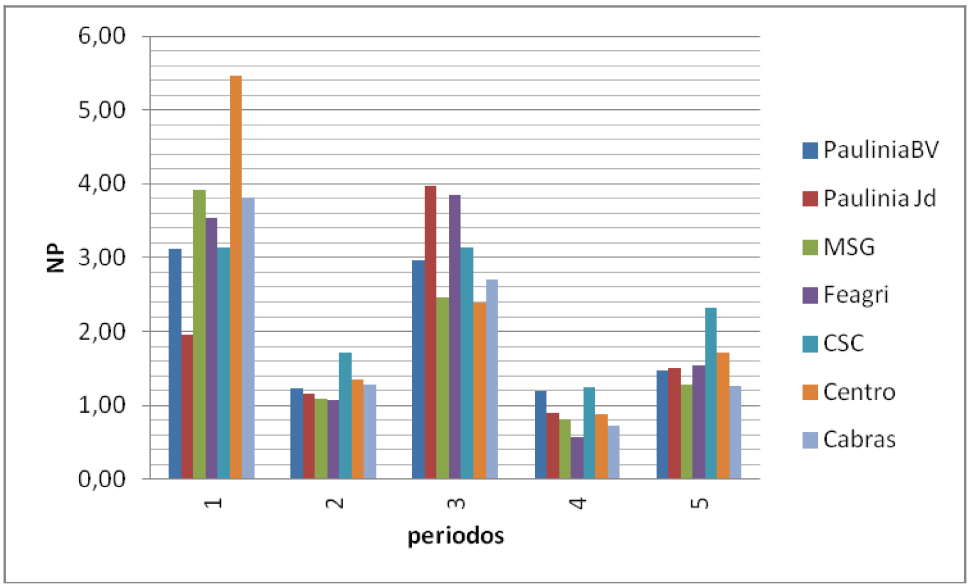

Figura 3.2. Cálculo de NP para cada período e em todos os pontos amostrados. **1**.Abr-jun/09; **2**.Jul-set/09; **3**.Set-nov/09; **4**.nov/09-jan/10; **5**. Jan/10-mar/10.

Nas Figuras 3.3 a 3.6 são apresentados os resultados dos cálculos do coeficiente de enriquecimento (CE) de cada elemento por período de exposição da *T. usneoides*, obtido pela normalização em relação ao valor médio dos controles dos cinco períodos. O último grupo de barras corresponde à média dos CE dos cinco períodos.

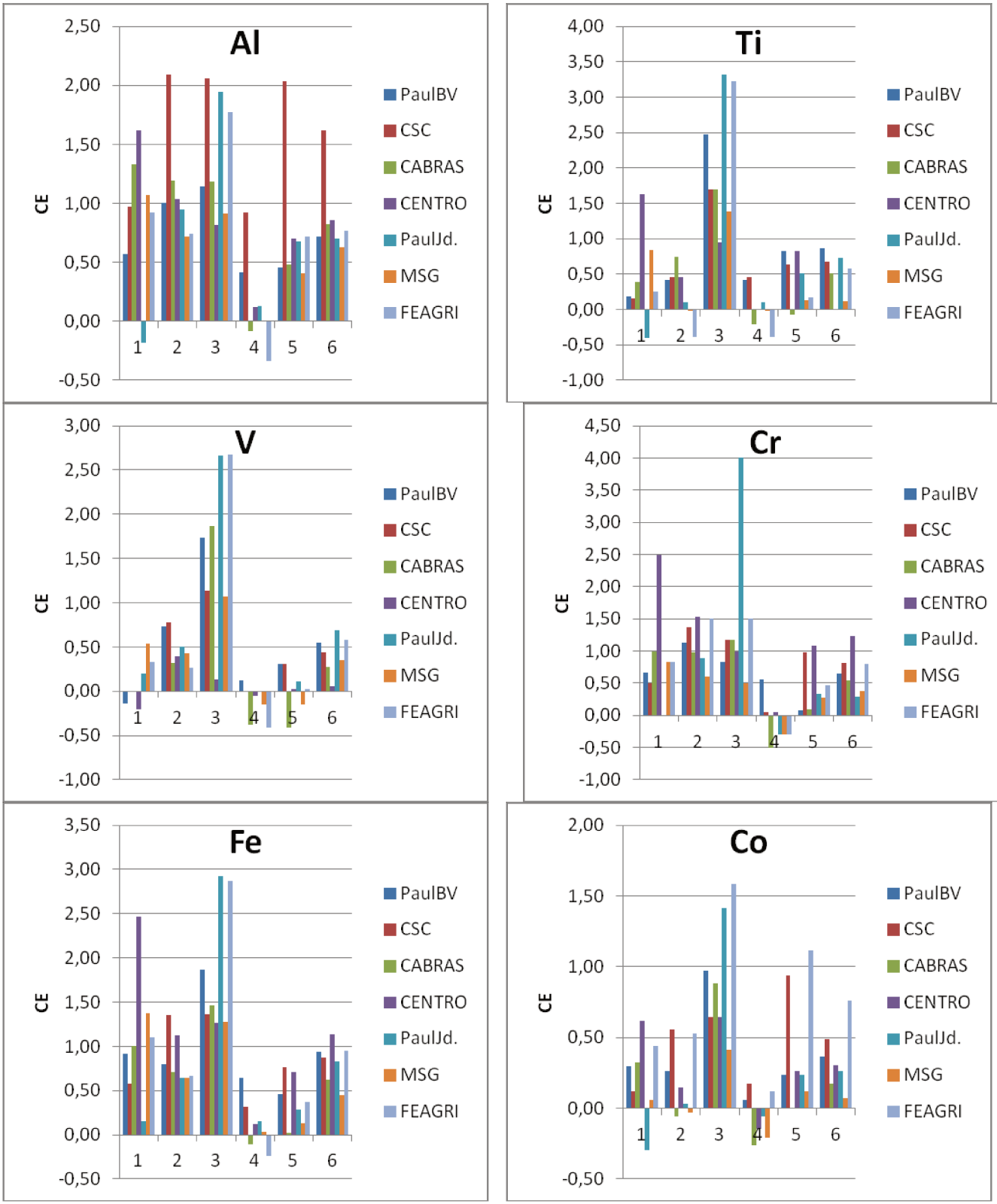

Figura 3.3. Coeficiente de enriquecimento por pontos amostrados ao longo dos períodos de exposição. Normalizado pela media dos controles. **1**.Abr-jun/09; **2**.Jul-set/09; **3**.Set-nov/09; **4**.nov/09-jan/10; **5**. Jan-mar/10; **6.** Valor médio dos intervalos. Valores ausentes são devido ao baixo limite de detecção (Cr<0,7 e Bi <0,01).

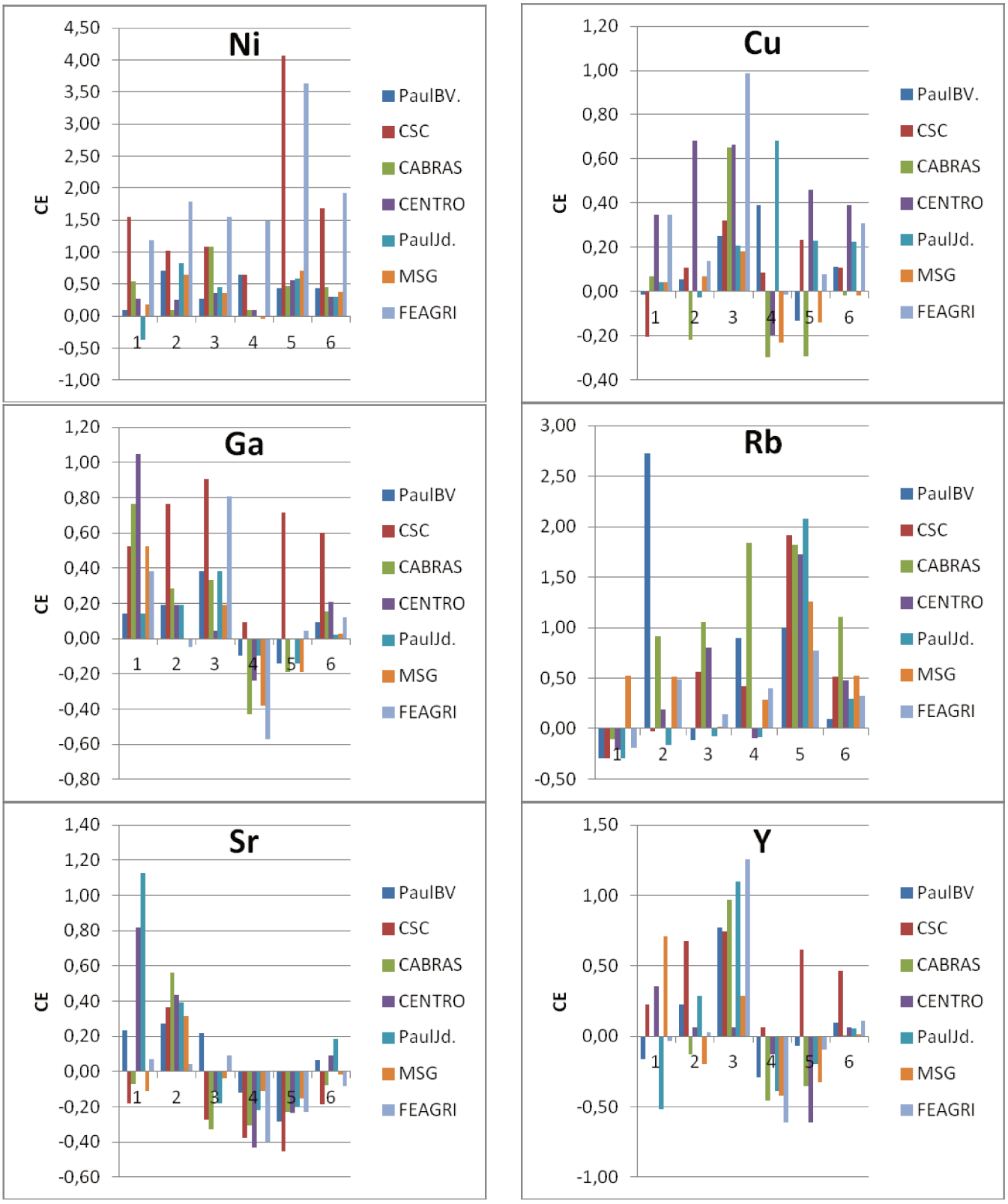

Figura 3.4. Coeficiente de enriquecimento por pontos amostrados ao longo dos períodos de exposição. Normalizado pela media dos controles. **1**.Abr-jun/09; **2**.Jul-set/09; **3**.Set-nov/09; **4**.nov/09-jan/10; **5**. Jan-mar/10; **6.** Valor médio dos intervalos. Valores ausentes são devido ao baixo limite de detecção (Cr<0,7 e Bi <0,01).

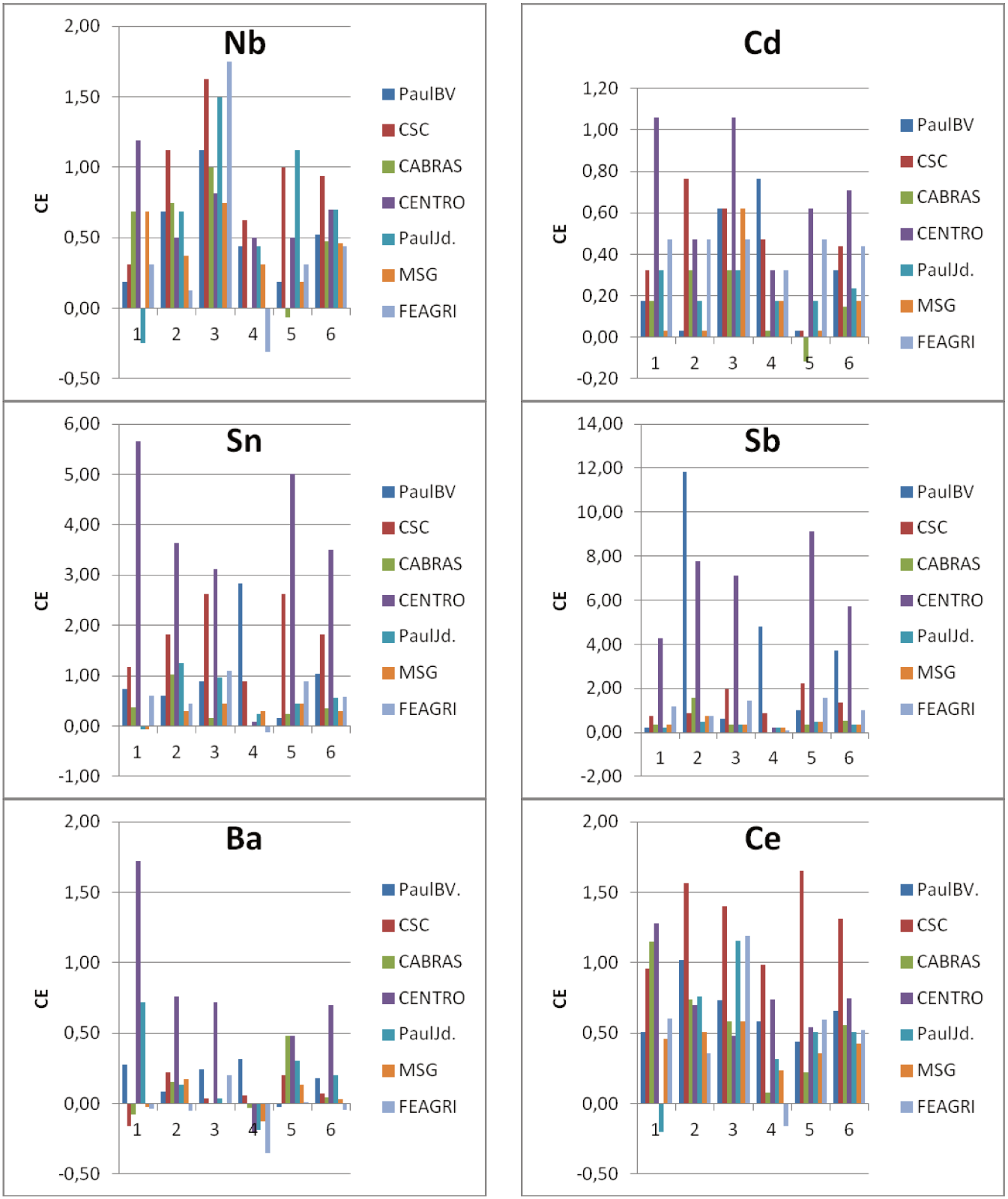

Figura 3.5. Coeficiente de enriquecimento por pontos amostrados ao longo dos períodos de exposição. Normalizado pela media dos controles. **1**.Abr-jun/09; **2**.Jul-set/09; **3**.Set-nov/09; **4**.nov/09-jan/10; **5**. Jan-mar/10; **6.** Valor médio dos intervalos. Valores ausentes são devido ao baixo limite de detecção (Cr<0,7 e Bi <0,01).

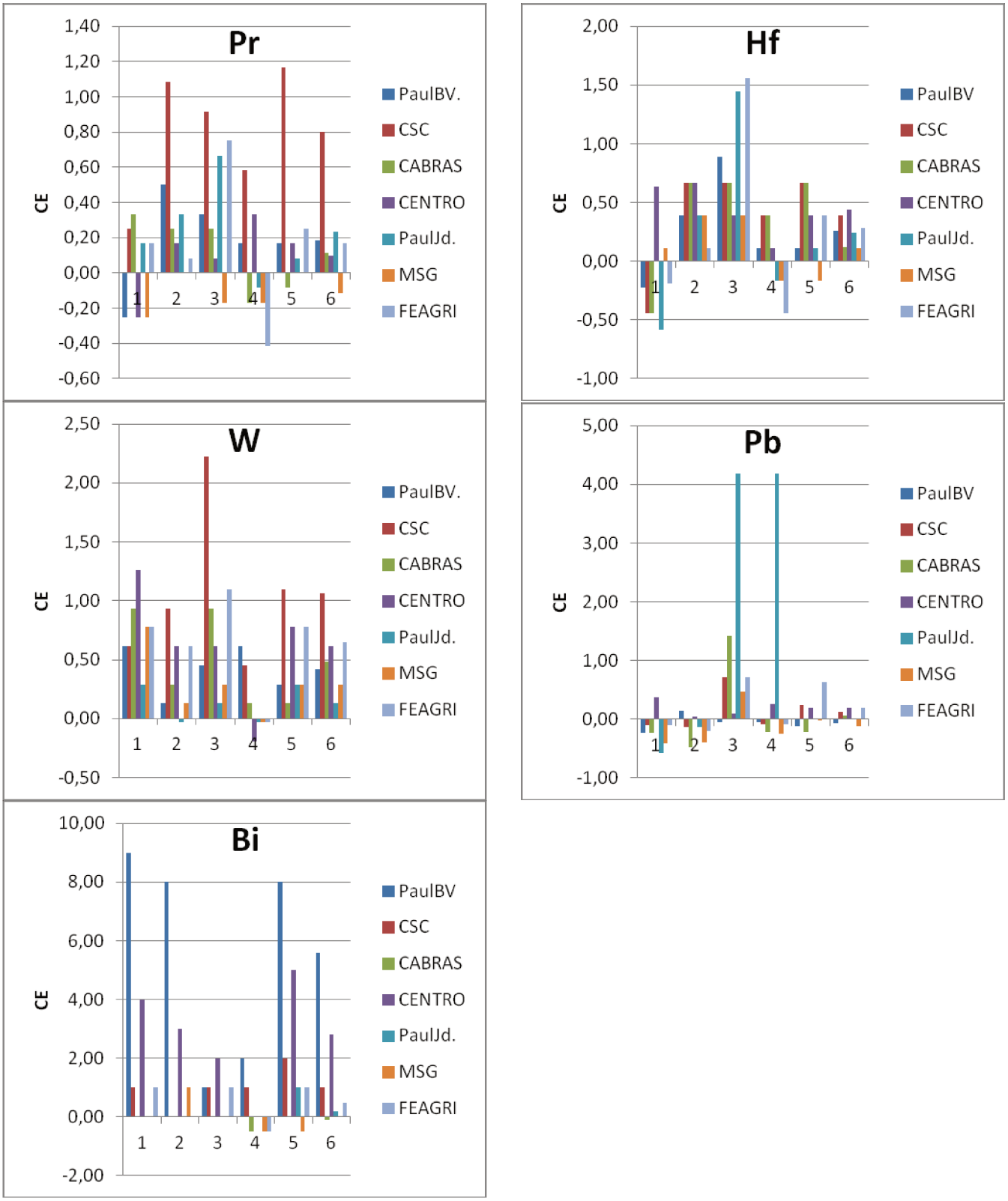

Figura 3.6. Coeficiente de Enriquecimento por pontos amostrados ao longo dos períodos de exposição. Normalizado a partir da media dos controles. **1**.Abr-jun/09; **2**.Jul-set/09; **3**.Set-nov/09; **4**.nov/09-jan/10; **5**.

Jan-mar/10; **6.** Valor médio dos intervalos. Valores ausentes são devido ao baixo limite de detecção (Cr<0,7 e Bi <0,01).

A distribuição dos CE nas Figuras 3.3 a 3.6 mostra que há variações entre o aporte de alguns elementos e que há dependência do período de amostragem. De maneira geral, os maiores CE foram observados nas amostras implantadas no Centro de Campinas, especialmente os elementos Ba, Sn, Sb e Bi. Os metais Co, Cd, Cu, Sr e W apresentaram os menores CE nos conjuntos de dados entre os pontos de coleta, apesar de aportes diferentes entre os pontos.

Os dados de CE de cada elemento foram usados para calcular coeficiente de variação (CV) por ponto de exposição. Os valores de coeficiente de variação oscilaram entre 20 (Fe) e 66% (Pb). O coeficiente de variação do Sr foi muito elevado (-4878%), pois contempla valores positivos e negativos, com valor médio negativo e muito pequeno. Al, Ti, Cr, Fe e Nb apresentaram CV < 40%, indicando que esses elementos podem ter fonte comum, como a suspensão de poeira do solo. Miranda e Tomaz (2008) também atribuíram essa origem para tais elementos em material particulado. CSC e CENTRO foram pontos com maiores CV desses elementos, indicando que a provável influência da re-suspensão de poeira pelo tráfego de veículos nos valores medidos. Os CV de V, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Cd, Sn, Sb, Ce, Hf e W dos CE entre os pontos são intermediários (entre 40 e 125%) , enquanto os de Y, Ba, Pr, Pb e Bi são os maiores.

A comparação dos CE por ponto, mostrou que os de Ba, Cr, Fe, Cu, Sr, Cd, Sn e Sb são maiores no CENTRO, enquanto Al, Pr, W apresentaram a maior média em CSC, Ti e Bi em Paulinia-BV, V e Pb em Paulinia-Jd e Co e Ni em Feagri. O Ba tem CE (0,7) quase 4 vezes maior no centro em relação à Paulinia-BV, o segundo maior CE (0,18). Outros elementos cujos CE se destacam no centro são Sn e Sb. Os maiores enriquecimentos médios observados no CENTRO podem ter como fonte o tráfego de veículos. O bário é adicionado ao óleo diesel para reduzir emissões de fumaça preta dos veículos e é o elemento que melhor se correlaciona com os dados de poluente CO no CENTRO (Tabela 3.8). Resultado semelhante foi reportado por Figueiredo et al. (2007), e que também caracterizou os locais com alto fluxo veicular em São Paulo com altos níveis médios de Ce, Ba, Cr e Sb.

3.5 INDICADORES DE QUALIDADE DO AR

Os valores diários de MP_{10}, obtidos dos registros de estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB tendem a ser maiores na Estação Paulínia Sul, comparados aos do centro de Campinas e de Paulínia, cujos valores de MP_{10} são semelhantes entre si (Tabela 3.6).

Tabela 3.6. Média calculada a partir dos dados diários de parâmetros climáticos e poluentes. Dados obtidos da CETESB Centro e Paulínia para temperatura, MP_{10} e O_3 e CEPAGRI para pluviosidade e direção do vento.

Período	Temperatura (°C)	Pluviosidade (mm)	MP_{10}(µg/m^3)	O_3(µg/m^3)	Ventos (graus)
Abril/09-Junho/09	18,23-22,57	134,14	32,17-33,08	82,03-84,67	200,23
Julho/09-Setembro/09	18,75-22,15	245,83	30,83-30,99	78,20-82,39	199,23
Setembro/09 Nov/09	21,88-22,38	257,32	26,89-30,78	91,61 102,29	176,5
Nove/09-Jan/10	23,25-23,89	822,76	22,11-23,19	38,91-46,62	199
Jane/10-Mar/10	22,76-23,53	204,67	22,05-24,98	36,95-38,91	202,66

Esses dados e os de CO, O_3, e temperatura de algumas das estações da CETESB, a direção do vento predominante (em graus) e pluviosidade da CEPAGRI, também são apresentados para o período do estudo na Figura 3.6. O O_3 é um produto secundário formado por reações na atmosfera com hidroxilas, oxi-redução com compostos nitrogenados e fotólise. No período completo do presente estudo, as concentrações registradas de O_3 são maiores de setembro-novembro/09, o que está associado à baixa pluviosidade e direção do vento predominante sudeste, comparada com os demais meses do levantamento. Boian e Andrade (2009) concluíram que a concentrações de O_3 na Região Metropolitana de Campinas (RMC) provém de emissões locais e do transporte do ozônio e de seus precursores da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Campinas apresenta as concentrações mais elevadas de ozônio no interior do Estado de São Paulo (CETESB, 2003). O acúmulo desse e de outros poluentes é mais favorável no inverno, e em regiões com grande atividade e transporte automotivo (Fontenele et al., 2009; Miguel, 1992). A concentração atmosférica de poluentes

decresce rapidamente com o início da estação de chuvas, como revelado nos gráficos de pluviosidade e da concentração de O_3 da Figura 3.6.

A grande capacidade de dispersão pelos ventos na região e a deposição úmida ao longo do tempo de material particulado favorecem os indicadores de qualidade do ar na região o que também é observado na RMSP, especialmente em relação à deposição úmida (Fontenele et al., 2009; Bourette et al., 2006). Em relação aos níveis de dióxido de enxofre (SO_2), ao contrário de muitas áreas urbanizadas de São Paulo, os valores foram baixos, de 5-8 µg/m³, e com pouca variação no Centro de Campinas e em Paulínia.

O último quadro da Figura 3.6, construída a partir dos dados diários da CEPAGRI, mostra o regime de ventos no período do estudo. De acordo com a rosa-dos-ventos conhecida da região, os ventos na maior parte do ano são de direção NO, mas os ventos mais intensos são os de SE, isto é, oriundos de região metropolitana de São Paulo. O estudo de Miranda et al.(2008) sugere aporte de poluentes do leste de São Paulo e a mudança na direção dos ventos entre setembro-novembro/09 ocorre nos meses de maior acúmulo de substâncias poluentes, conforme dados da CETESB. Portanto, o acúmulo de poluentes, mais propício neste período no período seco, de certa forma é favorecido por essa mudança no regime dos ventos. O fenômeno de inversão térmica, comum na RMSP, também já foi observado na RMC, conforme relatório da CETESB (2003).

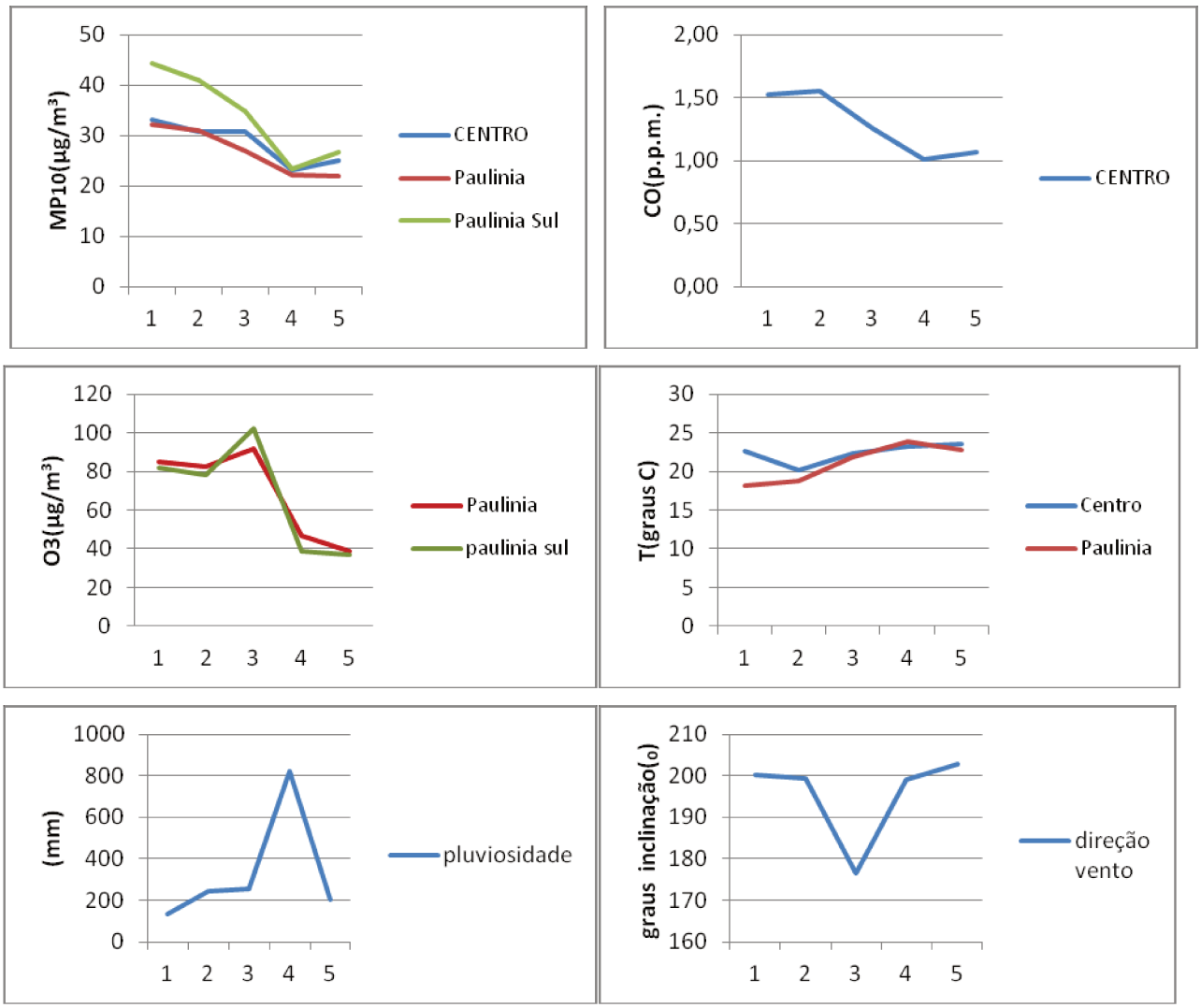

Figura 3.7. Valores médios de indicadores da qualidade do ar e de parâmetros climáticos, calculados a partir de valores diários nos cincos intervalos do estudo com a *T. usneoides*: MP10, CO e O_3, obtidos da CETESB Campinas e Paulínia. Dados de pluviosidade (mm) são da CEPAGRI/UNICAMP e direção predominante do vento, com base no ângulo de rotação do vento incidente a distância de 5 m do sensor. **1**.(09/04/09-30/06/09), **2**.(30/06/09-10/09/09), **3**.(10/09/09-16/11/09), **4**.(16/11/09-22/01/10), **5**.(22/01/10-24/03/10).

Os dados dos coeficientes de enriquecimento a partir dos CE normalizados em relação aos controles de cada período (não as médias) foram utilizados para calcular os coeficientes de correlação de Spearman com os dados atmosféricos disponíveis. Os coeficientes de correlação obtidos são apresentados Tabela 3.8. A correlação dos CE com MP_{10} (Paulínia Sul) é positiva e moderada para a quase a metade dos elementos. De acordo com os coeficientes gerados, a correlação é positiva e forte e significante para Nb, Bi e Sr com $MP_{10,}$ e moderada (>0,40) para Ti, Cd e Ba. O parâmetro O_3 (Paulínia Sul) tem forte correlação com Nb e Ba, e moderada com Ti, Co, Cu, Ga, Sr, Hf, W e Bi. A pluviosidade é negativamente correlacionada com a maior parte dos elementos-traço, sendo forte para Al, V, Fe e Sn e moderada para Ti, Cr, Co, Ni, Ga, Y, Ce, Pr e Pb. Os coeficientes de correlação da temperatura com as concentrações elementares são negativos, exceto os de Rb e do Sb. Eles são fortes com Sr, Nb e Bi e moderados com Al, Ti, V, Fe, Sn e Ba. De modo geral, uma grande parte dos elementos que compõem a fração menor que 10 micrometros do material particulado em suspensão tende a ser maior na atmosfera em períodos de poucas chuvas e baixas temperaturas. O O_3 se acumula no mesmo período, embora as correlações elementares com estes dois indicadores não coincidam. As concentrações de CO da estação CETESB-CENTRO foram usadas para calcular os coeficientes de correlação com as concentrações dos elementos-traço obtidos na *T. usneoides* do CENTRO (Tabela 3.8). A correlação obtida foi forte para Ba e moderada para Al, Ti, Fe, Sn, Pb e Bi, atribuída à ao MP em suspensão.

Tabela 3.7. Coeficiente de correlação de Spearman (r_s) para cada elemento químico calculado a partir da média do CE de cada intervalo (n=5) e dos parâmetros climáticos (n=5). Valores em negrito mostram coeficientes mais altos, estatisticamente significativamente (p<0,10).

	MP_{10}	O_3	PLUVIOSIDADE	TEMPERATURA	CO
Al	0,30	0,20	-0,90	-0,60	0,50
Ti	0,66	0,46	-0,59	-0,68	0,50
V	0,40	0	-1,00	-0,70	0,30
Cr	0,10	0,10	-0,70	-0,30	-0,10
Fe	0,30	0,20	-0,90	-0,60	0,50
Co	0,30	0,50	-0,50	-0,40	-0,10
Ni	0,10	0,10	-0,70	-0,30	-0,11
Cu	0,35	0,56	-0,35	-0,35	0,40
Ga	0,30	0,50	-0,50	-0,40	-0,40
Sr	0,90	0,60	-0,20	-0,80	-0,10
Rb	-0,60	-0,10	0,70	**0,80**	-0,60
Y	0,10	0,10	-0,70	-0,30	-0,10
Nb	**0,90**	**0,90**	-0,36	-0,80	0,20
Cd	0,50	-0,10	-0,30	-0,30	0,30
Sn	0,30	0,20	**-0,90**	-0,60	0,50
Sb	-0,70	-0,30	0,10	0,10	0,10
Ba	0,60	**0,90**	-0,30	-0,70	**0,90**
Ce	0	-0,20	-0,60	-0,10	-0,10
Pr	0,10	0,10	-0,70	-0,30	-0,30
Hf	0,40	0,60	-0,20	-0,30	-0,10
W	0,10	0,56	-0,35	-0,35	0,30
Pb	0,10	0,10	-0,70	-0,30	0,60
Bi	**0,90**	0,70	-0,40	**-0,90**	0,70

Os elementos-traço encontram-se presentes no material particulado de diferentes tamanhos e origens dispersas na atmosfera. As partículas com tamanho entre 2,5 e 10 µm ($MP_{2,5-10}$) se originam de processos mecânicos, e podem conter poeira de solo, do sal marinho, de cinzas de combustão e de emissões biogênicas naturais. As mais finas (< $MP_{2,5}$) podem provir da combustão industrial, veicular e de reações atmosféricas (Toledo et al, 2008). Nos resultados apresentados muitos dos elementos-traço estão associados à fração mais grossa, isto é, provém da re-suspensão de poeira do solo. Uma evidência disso é a diminuição das concentrações desses elementos com o início da estação das chuvas e com maiores temperaturas médias. De fato, como enfatizado a partir dos experimentos de lavagem das amostras (Tabela 3.1) alguns elementos terrígenos e provenientes da poeira do solo podem ser facilmente removidos por ação das chuvas sobre as amostras durante seu período de exposição, antes de ser incorporadas pelas plantas. Elementos terrígenos obtiveram associação positiva com o parâmetro $MP_{10,}$ o que ajudaria a

comprovar que parte deles pode ser proveniente do solo. Contudo, cabe ressaltar a correlação forte do MP_{10} com o Ba e Bi, pode indicar fonte antrópica, sobretudo em Paulínia e CENTRO, onde os níveis de ambos permanecem altos.

A baixa circulação de vento na área central dificulta a dispersão dos particulados. Isto é evidente nos meses mais frios quando o acúmulo de poluentes aumenta, conforme demonstram os níveis de CO no período e os níveis de O_3 no meio do ano. Além disso, Ba e Bi também estão fortemente relacionados à emissão de O_3 e CO, o que ajuda a comprovar sua origem de poluentes. O mesmo período, que coincide com os registros mais elevados nas concentrações dos metais, corresponde à mudança no regime de ventos em Campinas. Em oposição, no período de novembro/09-janeiro/10 ocorreu aumento de umidade relativa do ar e no índice pluviométrico, menor quantidade de particulados e de CO no Centro. O fenômeno descrito explica as correlações negativas obtidas com os parâmetros pluviosidade e temperatura para grande parte dos elementos. A correlação do Rb com a pluviosidade e a temperatura pode ser atribuída à presença desse elemento no próprio tecido da planta. O Rb tem comportamento semelhante ao do potássio que é o segundo elemento nutriente mais abundante em tecidos vegetais, e encontra-se nos seus vacúolos e apresenta grande mobilidade (Winkler e Sotz, 2010). O Rb apresentou CE mais acentuado no último período amostrado e CE médio maior em Cabras, portanto um comportamento distinto de todos demais elementos estudados.

Os maiores aportes verificados no CENTRO para Ba, Cr, Fe, Cu, Sr, Cd, Sn e Sb, provavelmente estão vinculados à maior contribuição antrópica. Alguns metais-traço, como Cu, V, Ba, Sb, Fe, Cr, Sn, apesar de presentes no solo podem ser provenientes de fontes antrópicas, como a queima de combustíveis fósseis, liberação das peças de brecagens e resíduos da borracha de pneus, de atividades industriais (Miranda e Tomaz, 2008; Toledo et al, 2008; Lough et al, 2005). O fluxo de tráfego é intenso no CENTRO e o ponto amostrado encontra-se a poucos metros de vias movimentadas. Os valores de Ba, Sb, Sn e Bi podem incluir o tráfego como principal fonte. Sn é usado em proporções variáveis com outros metais para produzir folha-de-flandres e ligas de soldas, bronze, peltre e amálgamas dentais. Compostos organometálicos de Sn são usados como catalisadores na produção de polietileno, aditivos para dar resistência ao PVC e antifúngicos em tintas (Emsley 2003). O uso de tubos de PVC para expor as plantas às condições

atmosféricas poderia ter afetado os resultados de Sn, mas as diferenças entre os CE para os diferentes pontos são significativas e permitem eliminar a influência desse fator.

As aplicações do Sn ocorrem junto com outros metais, como Sb, Cu e Pb, que também expressaram valores altos no CENTRO. Todavia, não é possível efetuar uma distinção da contribuição do aporte total obtido, apenas que o tráfego influi mais nos resultados do CENTRO, além de ser responsável por um conjunto de metais-traço. O tráfego abrange desde as emissões por queima de combustível, passa pela abrasão de diversos componentes dos veículos, e a liberação de particulados até a ressupensão de poeira depositada.

As atividades industriais desenvolvidas no perímetro que compreende a área do estudo são uma fonte importante para as emissões de MP. Estas variam no decorrer do ano e sua movimentação depende da direção do vento. Abrangem a MSG, FEAGRI e CSC. Ao analisar cada ponto é perceptível as médias acentuadas para o V, Ni e Co na FEAGRI, e Al, Co, Ni, Cr, Ga, W, Y, Ce e Pr em CSC. MSG não apresenta nenhum nível acentuado de elementos-traço. É visível o aumento de alguns metais (Figura 3.5), mostram um aumento de FEAGRI para Co, Cd, Pb, Cu, Ni e seguidas quedas do CE em direção a CABRAS. Co, Ni e Cu podem ser oriundos de atividades industriais, o que não ocorre no CENTRO (baixas concentrações de Co e Ni), mas é bem visível nos pontos da FEAGRI e CSC, onde os aportes das emissões industriais são mais evidentes. Ligas manufaturadas contendo esses três metais, inclusive pela metalurgia de metais não-ferrosos, galvanoplastia, e também em catalisadores são se ocorrência comum na indústria. Ni e Co apresentam crescimento nos meses a leste em CABRAS, maiores que visto em Paulínia, CENTRO e MSG, o que caracteriza o aporte de metais das indústrias da FEAGRI e CSC de acordo com os ventos NO. Portanto, o aumento de Ni e Co em CSC e FEAGRI podem estar ligados a alguma fonte próxima que não se acredita ser somente ao solo, como se deveria esperar como em MSG, que não recebe boa exposição de ventos NO. Indústria de emissão de Ni e Co já foi reportado na cidade de São Paulo em Figueiredo et al. (2007), e também em próximos a instalações industriais por Fuga *et* al. (2008) para o Co, com auxílio do líquen *Canoparmelia texana*. Em relação ao aumento acentuado dos níveis médios para terras-raras (Ce e Pr) em CSC e FEAGRI, de acordo com Fidelis (2003) que efetuou monitoramento também em FEAGRI na região de Campinas, terras-raras também podem servir como traçadores-químico de potenciais fontes poluidoras. A maior parte desses elementos é proveniente do solo e pouco varia nos

demais pontos, embora os catalisadores industriais e veículos possam estar associados às emissões desses elementos, nas proximidades com algumas indústrias de fertilizantes e micro-nutrientes identificados nos arredores. A matéria-prima na obtenção de micro-nutrientes em fertilizantes (rocha fosfática) é fonte conhecida de diversos metais-traço, além de oriundos da queima de óleo e do carvão, que contribuem também para o aumento das concentrações de terras-raras no material particulado e assim o seu fracionamento e emissão. Seus valores sofrem queda a leste do município, em CABRAS. Em comparação com os dados de outras regiões mesmos em proximidades em vias de tráfego (Centro), as terras-raras não apresentam valores tão acentuados. Para o Pb, os valores acentuados em FEAGRI também podem ser oriundos dos aportes industriais somado ao efeito de re-suspensão da própria poeira, de acordo com Matsumoto (2001) e Miranda e Tomaz (2008). Os usos industriais do Pb e Cd também incluem a galvanoplastia, incineração de resíduos, e também pelas indústrias químicas para a produção de pigmentos (embora em declínio) e na confecção de cerâmicas. Os incrementos observados pelo V na região norte dos pontos amostrados, que engloba FEAGRI pode ser oriundo do próprio solo da região de características basálticas (diabásio). V exibe pouca variação no decorrer dos pontos o que ajuda a caracterizar o seu aporte natural. Quanto aos elementos Al, Ga, Hf, W, Y e Cr, sabem-se da sua ocorrência comum no solo e assim sua pouca variação em relação aos seus níveis médios entre os pontos. Contudo, sua maior expressão em CSC pode se relacionar a maior suspensão de poeira do asfalto próximo ao local de amostragem, perto de rodovia sentido Mogi-Mirim. Estes elementos estariam originados também de processos industriais na proximidade, porque podem fazer parte na composição de certas ligas em metalurgias em teores menos elevados junto ao Al. Também não se pode descartar a proveniência veicular de Al, Ga, Hf, W, Y e Cr, ou seja, das suas partes móveis e transversais e chassis, que como referido, também se encontram em níveis médios acentuados no CENTRO.

Em relação aos pontos mais próximos de Paulínia, não ocorreram mudanças sutis entre os dados das estações de Paulínia. Os pontos de Paulínia, apesar de próximo a indústrias petroquímicas e distribuidoras, é notado que se posiciona contra a direção dos ventos predominantes que vem da direção norte nos meses de início e final do ano. Condições favoráveis a dispersão dos poluentes e a posição contrária ao vento norte podem ter ajudado a reduzir níveis maiores que o esperado tanto em Paulínia. Os ganhos observados para o Ba decorre das próprias

emissões veiculares, como observado no CENTRO, no aditivo de combustível diesel, assim como ajudaria e explicar os valores um pouco acentuados para o V, que também podem ter origem das emissões de óleo diesel. As principais fontes de emissão do metal são as indústrias de ligas de aço e a queima de combustíveis fósseis com altas concentrações do elemento. Foi observado um declínio na concentração de vanádio no ar ambiente após a introdução de combustíveis com baixo teor de enxofre (CETESB). Os valores de Sb e Bi em Paulínia também podem se referir à emissão da produção de ligas, embora se saiba da ocorrência de emissão industrial desses elementos, inclusive farmacêutica, como catalisadores na produção de acrisometila. O enriquecimento dos elementos citados decresce a partir de Paulínia em direção ao leste do município (Figura 3.5). A partir de Paulínia, os dados revelam crescimento acentuado nos níveis de metais-traço, como foi referido para CSC e FEAGRI, sobretudo em razão da direção do vento em que se encontram na maior parte do ano.

Os dados de CABRAS, a leste do município poderiam ajudar a revelar a presença da corrente do vento sudeste na região. Porém, em razão dos baixos valores médios averiguados, é possível que fatores locais tenham contribuído nos dados, além da chegada do vento sudeste, como também concluído por Matsumoto (2001). Se uma parcela dos poluentes vindos do leste de fato chega a Campinas, é de difícil averiguação nas condições em que o estudo foi efetuado, ao contrário do estudo de Tomaz e Miranda (2008) que consegue relacionar o aporte de particulados e traços com o transporte de média distância a partir de São Paulo. Decerto, os meses de incremento de metais-traços e O_3 crescem nos meses setembro-novembro/09, como em todos os outros pontos. De qualquer modo, os níveis decrescentes representados em CABRAS revelam que o solo foi o maior responsável pelos CE apresentados, e pelo menos o menor alcance das plumas de poluentes oriundas do oeste do ponto, vinculadas ao tráfego e das zonas industriais de Paulínia e Campinas. Esse menor alcance também como referido aos valores médios muito baixos de MSG, visualizado na Figura 3.5 para os metais Sb, Sn e Ni. MSG se encontra na porção transversal do transecta de amostragem, nesse caso, pouco exposto aos ventos poluidores NO, que como já dito, ajudaria então a explicar aos baixos níveis para os aportes totais de metais-traço apesar da pouca distancia da FEAGRI, que se localiza na mesma latitude. Assim, o solo como em CABRAS que apresentou níveis maiores que MSG de elementos de aporte terrígeno como o Al, teria uma maior contribuição nos valores apresentados em MSG.

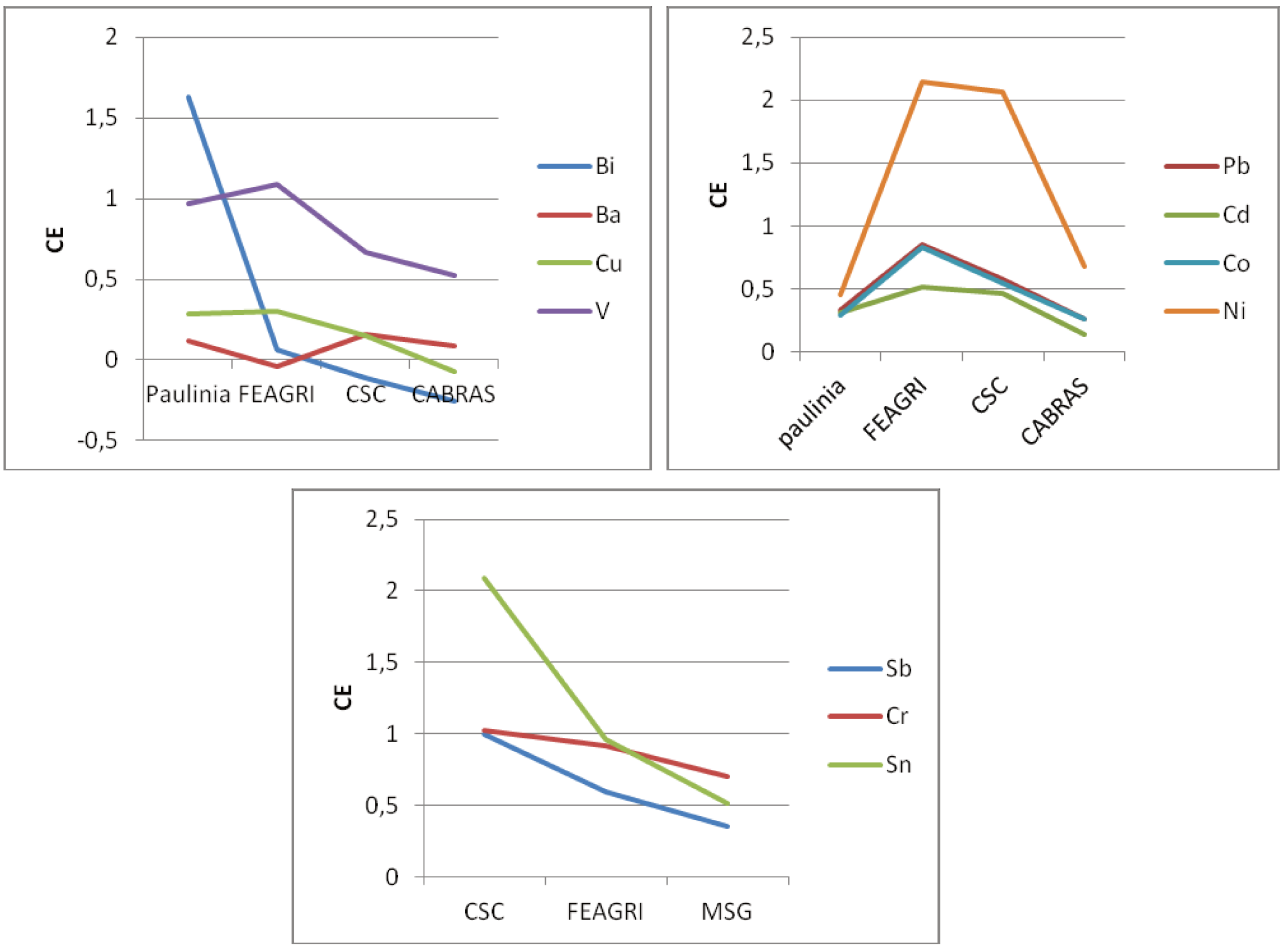

Figura 3.8. Média calculada dos Coeficientes de Enriquecimento em cada ponto revela o contraste de alguns metais entre pontos próximos inseridos no *transecta* de amostragem, na direção leste Paulínia-Cabras (acima), e na direção oeste CSC-MSG (abaixo).

A partir do cálculo multivariado de Cluster, foi obtido um dendrograma junto aos valores médios de CE calculados a partir dos controles de cada um dos períodos, para assim se conhecer as relações quanto a aportes semelhantes entre os elementos (Figura 3.6), e foram agrupados em concordância com os valores médios de CE dentre os cinco intervalos para cada elemento para cada ponto de coleta. Pb, W, Co, Cd e Cu revelaram afinidade dentro de um sub-grupo porque ambos mostram maiores enriquecimentos para FEAGRI e CSC oriundo das atividades industriais da região, além do CENTRO oriundos mesmo de tráfego veicular. Ba, Sr, Bi, Sb e Sn mostraram similaridades a partir do seus altos enriquecimentos médios em CENTRO e Paulínia, muitas vezes superiores se comparado aos demais pontos, e o Rb que não mostrou nenhuma similaridades no seus graus de enriquecimentos médios, pois seus maiores níveis foram

em MSG e CABRAS, o que contraria o padrão já observado em outros pontos; assim é sugerido que nesse caso se trata de um constituinte natural da própria vegetação. O Ni alcançou valores médios de CE muito mais altos em CSC e FEAGRI do que em qualquer outro ponto, também em razão do aporte industrial nesses locais. Um grupo maior formado por Fe, Nb, V, Y, Cr entraram no mesmo subgrupo em razão dos seus coeficientes médios mais altos em CENTRO, embora CSC também tenham tidos valores médios, assim como para Al ,Ga, Ce, Pr, Ti e Hf obtiveram associação com o sub-grupo anterior em razão dos seus valores médios de CE mais proeminentes em pontos CSC e mais baixos nos outros locais.

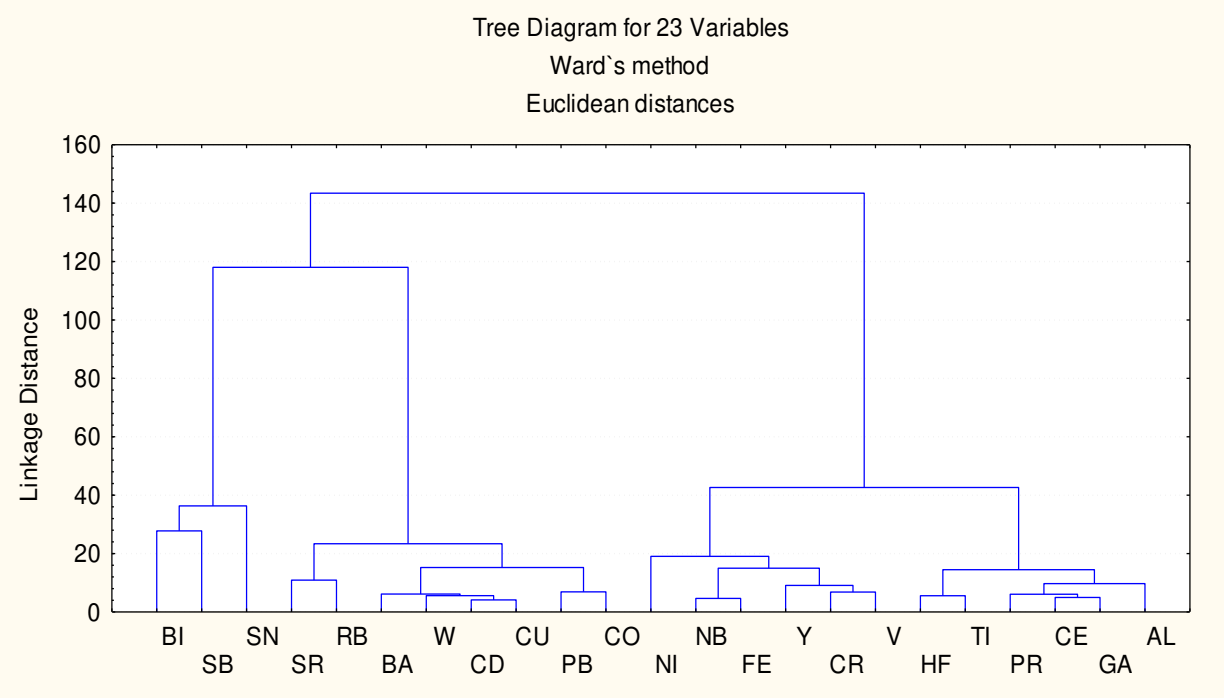

Figura 3.9. Dendrograma construído a partir dos 23 elementos químicos reunidos em *clusters*, de acordo com o grau de similaridade dos dados ao longo de todo o período. Menores distâncias nos eixos das coordenadas revelam maior afinidade entre os elementos de cada *cluster*.

4. CONCLUSÃO

Os coeficientes de enriquecimento, calculados a partir das concentrações relativas de elementos-traço em amostras não-lavadas de *Tillandsia usneoides* (L) foram usados nesse estudo. Foi constatado que a fração de elementos-traço perdidos em meio aquoso com referência ao total é baixo, o que comprova a capacidade de retenção de maior fração dos elementos por parte de *T. usneoides.* Assim, diferença na exposição de elementos-traço foi encontrada em relação aos tipos de atividades desenvolvidas ou fontes no entorno dos pontos em que foram amostrados, assim como foi possível identificar oscilações sazonais.

O intervalo de novembro/09-janeiro/10 mostra os menores níveis de enriquecimento registrado, quando os elementos apresentaram as maiores perdas em períodos de ocorrência de maiores volumes de chuvas. Em oposição, os meses de setembro/09-novembro/09 iniciam o acréscimo médio dos níveis dos elementos e os maiores registros em todos os locais, de modo que a deposição seca deve contribuir mais para a captação e o acúmulo de poluente do que a deposição úmida na área. A partir dos dados sazonais de diferentes parâmetros atmosféricos MP_{10}, poluentes CO, O_3, da pluviosidade, temperatura e direção sazonal do vento, foi possível correlacionar com os valores normalizados de metais-traços, principalmente para Ba e Bi.

Os maiores aportes totais dos metais-traço foram observados em CSC, CENTRO e FEAGRI, enquanto MSG e CABRAS apresentaram os menores níveis relativos. No CENTRO foram obtida diferenças marcantes para Bi, Ba, Sn, Sb e Cu. Nitidamente, o principal fator que contribuiu para os valores relativamente elevados de metais-traço no CENTRO é o tráfego de veículos. Os pontos FEAGRI e CSC e de Paulínia mostraram influência das poeiras, tanto do solo local como da contribuição de atividades antrópicas. Desse modo, o transporte de poluentes por ventos NO a partir de fontes locais teria maior contribuição para os dados gerados. O transporte de metais-traço de origem SE não pode ser confirmado.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agenda 21. Subsídios para elaboração e implementação da Agenda 21 do município de Campinas-SP. Diagnóstico ambiental de Campinas- Vegetação. Acessado no dia 20/09/10. Disponível em http://www.agenda21cps.cnpm.embrapa.br/index.html

Alves E. S., Moura B. B., Domingos M. 2008. Structural analysis of *Tillandsia usneoides* L. exposed to air pollutants in São Paulo city-Brazil. *Water Air Pollution*, **189**: 61-68

Basile A., Soro S., Aprile G., Conte B., Castaldo Cobianchi R. 2008. Comparison of the heavy metal bioaccumulation capacity of an epiphytic moss and epiphytic lichen. *Environmental Pollution*, **151**: 401-407

Bargagli R., Brown D. H., Nelli L.1995. Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environmental Pollution*, **89**:169-175

Becker J. S., Bellis D., Staton I., McLeod, Dombovari J., J. Sabino Becker 2000. Determination of trace elements including platinum in tree barks by ICP mass spectrometry. *Frasenius J. Analytical Chemistry*, **368**: 490-495

Berg T., RØyset O., Steinnes E.1995. Moss (*Hylocomium splendens*) used as biomonitor of atmospheric trace element deposition: estimation of uptake efficiencies. *Atmospheric Environment*, **29**: 353-360

Benzing D. H., Brown G., Terry R., 2000. History and evolution neoteny and tillandsioid radiation, In: Benzing David. H. (Ed.). Bromeliaceae Profile of an Adaptive Radiation. Cambridge University Press, pp.504-507.

Birmili W., Allen A. G., Bary F., Harrison R. M. 2006. Trace metal concentration and water solubility in size-fractioned atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Scientific Technology*, **40**: 1144-1153

Boian C., Andrade M. F. 2009. Avaliação fotoquímica da qualidade do ar para o ozônio na Região Metropolitana de Campinas. Anais (1980-2006). In: Congresso Brasileiro de Meteorologia. Acessado em 20/10/2010 Disponível em

http://www.cbmet.com/cbm-files/14-4183800b4e5e5cf390716baa4af6b198.pdf

Bourette C., Forti M. C., Melfi A. J., Lucas Y., 2006. Morphology and solutes content of atmospheric particles in an urban and a natural area of São Paulo State, Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, **170**: 301-316

Calasans C. F., Malm O. 1997. Elemental mercury contamination survey in a chlor-alkali plant by the use of transplanted Spanish Moss, *Tillandsia usneoides* (L.). *The Science of Total Environment*, **208:** 165-177

CETESB 2003. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Relatório da Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2003 122 pp.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Dados mensais dos parâmetros atmosféricos. Rede automática da qualidade do ar de Campinas.Disponível para consulta em http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_boletim_mensal.asp . Acessado no dia 05/11/2010

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Dados horários dos parâmetros atmosféricos. Rede automática da qualidade do ar de Campinas. Disponível para consulta em http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_dados_horarios.asp.Acessado no dia 05/11/2010

Cizmecioglu S. C., Muezzinoglu A. 2008. Solubility of deposited airborne heavy metals. *Atmospheric Research*, **89**: 396-404

Cloquet C., Caringnan J., Libourel G. 2006. Atmospheric pollutants dispersion around an urban area using trace metal concentration and Pb isotopic compositions in epiphytic lichens. *Atmospheric Environment*, **40**: 574-587

Couto J. A., Fernández J. A., Aboal J. R., Carballeira A. 2004. Active biomonitoring of element uptake with terrestrial mosses: a comparison of bulk and dry deposition. *Science of Total Environment*, **324**: 211-222

Culicov O. A., Mocanu R., Frostasyeva M. V., Yurukova L., Steinnes E. 2005. Active moss biomonitoring applied to an industrial site in Romania: relative accumulation of 36 elements in moss-bags. *Environmental Monitoring and Assessment*, **108**: 229-240

DER. Departamento de Estradas e Rodagens. Secretaria de Logística e Transporte. Acessado no dia 20/03/2010. Disponível em www.der.sp.gov.br/documentos/mapas.aspx

Djingova R., Kuleff I. Markert B. 2004. Chemical fingerprinting of plants. *Ecological Research*, **19**: 3-11

Dobben Van, H. F., Wolterbeek, H. T, Wamelink, G. W. W., Ter Braak, C. J. F**.** 2001. Relationship between epiphytic lichens, trace elements and gaseous atmospheric pollutants. *Environmental Pollution*, **112**:163-169

Domingos M., Lopes M. I. M. S, de Vuono Y. S. 2000. Nutrient cycling disturbance in Atlantic Forest sites affected by air pollution coming from the industrial complex of Cubatão, Southeast Brazil. *Revista Brasileira Botânica*, **23**: 77-85

Elson D. M., 1992.Atmospheric Pollution: a global problem. Blackwell Press. Second edition 400pp.

Elias C., Fernandes E. A. N., França E. J., Bacchi M. A., Tagliaferro F. S. 2008. Native bromeliads as biomonitors of airborne chemical elements in a Brazilian restinga Forest. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **278**: 423-427

Embrapa. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Monitoramento por Satélite 2005. Acessado no dia 25/08/2009. Disponível em http://www.matafogo.cnpm.embrapa.br/

Embrapa. Empresa brasileira de Pesquisa Agropecuária. Agenda 21. Subsídios para Elaboração e Implementação da Agenda 21 do Município de Campinas-SP. Diagnóstico Ambiental de Campinas- Vegetação. Acessado no dia 22/08/2009. Disponível em http://www.agenda21cps.cnpm.embrapa.br/analise/vegetal/index.html

Emsley J. 2003. Nature Building's Blocks An A-Z Guide to the Elements. Oxford University Press. 538 p.

EPA 2006. Environmental Protection Agency. National Ambient Air Quality Standards (NAAQS). Acessado no dia 11/10/2010. Disponível em http://epa.gov/air/lead/standards.html

Falla J., Laval-Gilly P., Henryon M., Morlot D., Ferard J., 2000. Biological air quality monitoring: a Review.*Environmental Monitoring and Assessment,* **64**: 627-644

Falta T., Limbeck A., Koellensperger G., Hann S. 2008. Bioacessibility of trace metals in urban $PM_{2,5}$ and PM_{10} samples: a model study. *Anal. Bioanal. Chem*., **390**: 1149-1157

Fernández A. J., Aboal J. R., Carballeira A., 2000. Use of native and transplanted mosses as complementary techniques for biomonitoring mercury around an industrial facility. *The Science of the Total Environment*, **256**: 151-161

Fernández A. J., Rodriguez M. T., Álvarez F. F. 2004a. Source characterization of fine urban particles by multivariate analysis of trace metal speciation. *Atmospheric Environment*, **38**: 873-886

Fernández A. J., Aboal J. R., Couto j. A., Caballera A., 2004b. Moss bioconcentration of trace elements around a Fe:Si smelter: modelling and cellular distribution. *Atmosphere Environment*, **38**: 4319-4329

Fidelis C. H. V. 2003. Caracterização do material particulado (MP_{10}) na atmosfera de Paulínia e região. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química. Departamento de Química Ambiental. UNICAMP. 101 pp.

Figueiredo, A. M. G.; Nogueira, C. A.; Saiki, M.; Milian, F. M.; Domingos, M. 2007. Assessment of atmospheric mettalic polution in the metropolitan region of São Paulo, Brazil, employing *Tillandsia usneoides L.* as biomonitor. *Environmental Pollution*, **145**: 279-292

Figueiredo A. M. C., Alcalá A. L., Ticianelli R. B., Domingos M., Saiki M., 2004. The use of *Tillandsia usneoides* L. as bioindicator of air pollution in São Paulo, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **259**: 59-63

Figueira R., Sérgio C., Souza. A. J., 2002. Distribution of trace-metals in moss biomonitors and assessment of contamination sources in Portugal. *Environmental Pollution*, **118**: 153-163

Fontenele A. P. G., Pedrotti J. J., Fornaro A. 2009. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuvas na cidade de São Paulo. *Química Nova*, **32**: 839-844

Fuga A.; Saiki M.; Marcelli M. P.; Saldiva P. H. N., 2008. Atmospheric pollutants monitoring by analysis of epiphytic lichens. *Environmental Pollution*, **151**: 334-340

Garth R. E. 1964. The Ecology of Spanish Moss. *Ecology*, **45**:450-471

Giere R. e Querol X. (2010) Solid particulate matter in the atmosphere. *Elements* 6: 215-222.

Grantz D. A., Garner J. H. B., Johnson D. W. 2003. Ecological effects of particulate matter. *Environment International*, **29**: 213-239

Hamilton E. I. 1995. State of the art of trace element determinations in plant matrices: Determination of chemical elements in plant matrices, an overview. *The Science of Total Environment*, **176**: 3-14

Harmens H., Norris D. A., Koeber G. R., Buse A., Steinnes E., Rühling A. 2008. Temporal trends (1990-2000) in the concentration of cadmium, lead and mercury in mosses across the Europe. *Environmental Pollution*, **151**: 368-376

Henriette´s Herbal Homepage. Photo *Tillandsia usneoides*. Acessado no dia 02/10/08. Disponível em http://www.henriettesherbal.com/pictures/p14/pages/tillandsia-usneoides.htm

Hong S., Candelone J. P., Patterson C. C., Boutron C. F. 1994. Greenland ice evidence of hemispheric lead pollution two millennium ago by Greeks and Romans civilizations. *Science,* **23**: 1841-1843

Husk G. J., Weishampel J. F., Schlesinger W. H. 2004. Mineral dynamics in Spanish Moss, *Tillandsia usneoides* L. (Bromeliaceae), from Central Florida, USA. *Science of Total Environment*, **321**: 165-172

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Cidades Campinas. Acessado no dia 13/01/2010. Disponível no homepage http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1

INSTITUTO GEOLOGICO Secretaria do Meio Ambiente de São Paulo (1993). Subsídios do meio físico-geológico ao planejamento do Município de Campinas (SP). São Paulo, 3 v (Relatório de integração)

Klumpp A., Ansel W., Klumpp G., Fomin A. 2001. Um novo conceito de monitoramento e comunicação ambiental: a rede européia para avaliação da qualidade do ar usando plantas bioindicadoras (EuroBionet). *Revista Brasileira de Botânica*, **24**: 511-518

Lacerda L. D., Ribeiro M. G. 2004. Changes in Lead and Mercury Atmospheric Deposition Due to Industrial Emission in Southeastern Brazil. *Journal Brazilian Chemical Society*, **15**: 931-937

Loppi S., Nelli S., Ancora S., Bargagli R., 1996. Passive monitoring of trace elements by means of tree leaves, epiphytic lichens and bark substrate. *Environmental Monitoring and Assessment*, **45**: 81-88

Lough G. C., Schauer J. J., Park J., Shafer M., Deminter J.T., Weinstein J. P. 2005. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environmental Scientific Technology*, **39**: 826-836

Malm O., Fonseca M. F., Miguel P. H., Bastos R. W., Pinto F. N. 1998. Use of epiphytes plants as biomonitors to map atmospheric mercury in a gold trade center city, Amazon, Brazil. *The Science of Total Environment*, **213**: 57-64

Manetti L. M., Delaporte R. H., Laverde Jr. A. 2009. Metabólitos secundários de família Bromeliaceae. *Química Nova*, **XY**:1-13

Matsumoto E. 2001. Estudo da contaminação atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF). Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia. UNICAMP. 150 pp.

Markert B., Wappelhorst O., Weckert V., Herpin U., Siewers U., Friese K., Breulmann G. 1999. The use of bioindicators for monitoring the heavy-metal status of the environment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **240**: 425-429

Mayer R., Liess S., Lopes S. M. I. M. and Kreutzer K. 2000. Atmospheric pollution in tropical rain forest: effects of deposition upon biosphere and hydrosphere II. Fluxes of chemical and element budgets. *Water, Air, and Soil Pollution*, **121**: 79-92

Miguel A. H. 1992. Poluição atmosférica urbana no Brasil: uma visão geral. *Química Nova*, **15:** 118-124

Miranda R., Tomaz E. 2008. Characterization of urban aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil. *Atmospheric Research*, **87**: 147-157

Miranda R. M., Andrade M. F., Worobiec A., Grieken R. V. 2002. Characterisation of aerosol particles in the São Paulo Metropolitan Area. *Atmospheric Environment*, **36**: 345- 352

Niemelä M., Perämäki P., Piispanen J., Poikolainen J. 2004. Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted samples digestion and ICP-MS. *Analytical Chimica Acta*, **521**: 137-142

NIST. National Institute of Standard & Technology. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1515 Apple leaves. Acessado no dia 22 de agosto de 2008. Disponível em https://srmors.nist.gov/certificates/view_cert2gif.cfm?certificate=1515

Norton S. A. 2007. Atmospheric metal pollutants- archives, methods, and history. *Water, Air Soil Pollution*, **7**: 93-98

Nriagu J. O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, **338**: 47-49

Nriagu J. O., Pacina J. M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soil by trace metals. *Nature*, **333**: 134-139

Oliveira R. R. 2004. Importância das bromélias epifíticas na ciclagem de nutrientes da Floresta Atlântica. *Acta botânica brasileira*, **18**: 793-799

Onianwa P. C. 2001. Monitoring atmospheric pollution: a review of the use of mosses as indicators.*Environmental Monitoring and Assessment*, **71**: 13-50

Padaki P. M., McWilliams E. L., James W. D. 1992. Use of Spanish Moss as an atmospheric monitor for trace elements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles*, **161**: 147-157

Patrick G. J., Farmer J. G. 2007. A lead isotopic assessment of tree bark as a biomonitor of contemporary atmospheric lead. *Science of Total Environment*, **388**: 343-356

Pereira M. S., Waller U., Reifenhauser W., Torres J. P. M., Malm O., Korner W. 2007. Persistent organic pollutants in atmospheric deposition and biomonitoring with *Tillandsia usneoides* (L.) in an industrialized area in Rio de Janeiro State, southeast Brazil – Part I: PCDD and PCDF. *Chemosphere*, **67**: 1728-1735

Plants of the Week. University of Oklahoma Department of Botany & Microbiology. Acessado no dia 15/11/2009. Disponível no site http://www.plantoftheweek.org/week056.shtml

Pope C.A., Ezzatti, M. e Dockery D.W., 2009. Fine particulate air pollution and life expectancy in the United States. *New England Journal of Medicine,* **360**: 376-386

Pyatt F. B., Grattan J. P., Lacy D., Pyatt A. J., Seaward M. R. D.1998. Comparative effectiveness of *Tillandsia usneoides* L. and *Parmotrema praesorediosum* (nyl.) hale as bio-indicators of atmospheric pollution in Louisiana (U.S.A). *Water, Air and Pollution*, **111**: 317-326

Siegel F. R. (Ed.) 2002. Environmental geochemistry of potentially toxic metals. Springer. 222 pp.

Steinnes E. 1995. A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals. *The Science of the Total Environment*, **160**: 243-246

Szeczepaniak K., Biziuk M 2003. Aspects of biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environmental Research*, **93**: 221-230

Oliveira R. R. 2004. Importância das bromélias epifíticas na ciclagem de nutrientes da floresta Atlântica. *Acta botânica brasilienses*, **18**: 793-799

Rhoades C. B. Jr. 1996. Clean laboratory chemistry for the microwave-assisted digestion of botanical **s**ample. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **11**: 751-757

Scatena V. L., Segecins S. 2005. Anatomia foliar de *Tillandsia* L. (Bromeliaceae) dos Campos Gerais, Paraná, Brasil. *Revista Brasileira de Botânica*, **28**: 635-649

Souza**,** V. C., Lorenzi H. 2005 (Eds.). Botânica Sistemática- Guia ilustrado para identificação das famílias de Angiosperma da flora brasileira, baseado em APG II. Nova Odessa, SP: Instituto Plantarum, pp. 162

Spagnhol Plantas Ornamentais. Acessado no dia 16/11/2008. Disponível em http://www.spagnhol.com.br/barbadevelho/

Toledo V. E., Almeida Jr. P. B., Quitério S. L., Arbilla G., Moreira A., Escaleira V., Moreira J. C. 2008. Evaluation of levels, sources and distribution of toxic elements in PM_{10} in a suburban industrial region, Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Monitoring Assesment*, **139**: 49-59

Till W. 2000. Tillandsioideae. In: Benzing David. H. (ed.). Bromeliaceae Profile of an adaptive radiation. Cambridge University Press, pp. 555-571

Tyler G. 2004. Rare earth elements in soil and plants system – A review. *Plant and Soil*, **267:**191-206

Vianna N.A., Gonçalves D., Brandão F., Barros R. P., & Amado Filho G. M., Meire R. O., Torres J. P. M., Malm O., D'Oliveira Júnior A. e Andrade L.R., 2011. Assessment of heavy metals in the particulate matter of two Brazilian metropolitan areas by using Tillandsia usneoides as atmospheric biomonitor. *Environmental Science Pollution Research* **18**:416-427

Villela D. M., Nascimento M. T., Aragão L. E. O. C., da Gama D. M., 2006. Effect of selective logging on forest structure and nutrient cycling in a seasonally dry Brazilian Atlantic Forest. *Journal of Biogeography*, **33**: 506-516

Winkler U. e Sotz G., 2010. 'And then there were three': highly efficient uptake of potassium by foliar trichomes of epiphytic bromeliads. *Annals of Botany* **106**: 421-427.

Wolterbeek B. 2002. Biomonitoring of trace element air pollution: principle, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution*, **120**: 11-21

Wolterbeek B**.** 2001. Large-scale biomonitoring of trace element air pollution: goals and approaches. *Radiation Physics and Chemistry***, 61**: 323-327