INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Identificação dos Elementos do Grupo da Platina (EGPs) oriundos de emissão veicular, utilizando as folhas de *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cong. (Melastomataceae) como biomonitor de material particulado (MP) proveniente da emissão dos catalisadores veiculares, na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

MARIA CRISTINA TESSARI ZAMPIERI

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutora em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

SÃO PAULO

2017

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Identificação dos Elementos do Grupo da Platina (EGPs) oriundos de emissão veicular, utilizando as folhas de *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cong. (Melastomataceae) como biomonitor de material particulado (MP) proveniente da emissão dos catalisadores veiculares, na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

MARIA CRISTINA TESSARI ZAMPIERI

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutora em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis

Versão corrigida
Versão Original disponível no IPEN

SÃO PAULO

2017

“...tudo que parece simples e fácil é muito mais complexo e cheio de detalhes que muitas vezes passa despercebido, porque “certos” autores não conseguem apresentar, ou suprimem, o que realmente está por traz da simplicidade..." (Maria Cristina Tessari Zampieri)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade e pelo privilégio que me foi dado em compartilhar tamanha experiência e, ao frequentar este curso, perceber e atentar para a relevância de temas interdisciplinares que não faziam parte, em profundidade, da minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. JORGE EDUARDO DE SOUZA SARKIS pelo incentivo, por ter me ensinado a arte de pensar o trabalho acadêmico com rigor e disciplina, aprimorando os meus conhecimentos.

Especialmente ao Prof. Dr. ARMANDO REIS TAVARES e Profª. Drª. GLADYS FLÁVIA DE ALBUQUERQUE MELLO PINNA, pelos seus espíritos inovadores e empreendedores na tarefa de multiplicar seus conhecimentos, pela sua disciplina nos ensinamentos, pela colaboração nos ensaios experimentais.

A minha querida família pela paciência em tolerar a minha ausência, aos meus filhos Drª. Thais Tessari Zampieri e Eng. Rodolfo Thiago Tessari Zampieri, e especialmente o meu marido Norair Zampieri.

Aos meus pais Armando Tessari e Rutilde Vitor Tessari de forma muito carinhosa por terem me ensinado que as pessoas com quem convivemos têm habilidades, peculiares e precisamos ver o lado positivo de todos.

Aos meus companheiros de Laboratório Dr. João Ulrich, Dr. Marcos Hortellani, MSc. Mariana Ayumi, MSc. Bianca Pirillo, Drª. Isabella Bordon, Drª. Luciana V. Santana, MSc. Rafael Pestana, Drª. Cristina Barbieri, Ana Carolina Ribeiro, Bianca Reis, Marcelo Costa, Maurício Campos, MSc. Gisele Costa, Drª. Renata Cassimiro, Dr. José Hernandes e Dr. Rafael Cruz.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) e CNEN pela concessão de bolsa.

E, finalmente, a todos aqueles que de uma forma ou outra contribuíram para concretização deste trabalho.

Identificação dos Elementos do Grupo da Platina (EGPs) oriundos de emissão veicular, utilizando as folhas de *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cong. (Melastomataceae) como biomonitor de material particulado (MP) proveniente da emissão dos catalisadores veiculares, na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

Maria Cristina Tessari Zampieri

RESUMO

O desenvolvimento industrial e urbano tem causado aumento mundial das emissões de poluentes atmosféricos. Nas áreas metropolitanas o problema da deterioração da qualidade do ar tem se constituído numa das mais graves ameaças à qualidade de vida dos seus habitantes e os veículos automotores contribuem diretamente com o aumento do material particulado (MP). Neste trabalho foram descritas as etapas metodológicas para validar a *Tibouchina granulosa* como biomonitor ambiental. Assim, foram abordados a caracterização das folhas, categorização do MP, protocolo de remoção de MP e determinação dos EGPs (Pd, Pt e Rh) na deposição seca das folhas. Para tanto foram realizadas quatro coletas anuais (2011-2014) de folhas, entre os meses de agosto e setembro, em pontos específicos. Os resultados da caracterização mostraram que as folhas permanecem residentes nos ramos por até 6 meses e ocorre o desenvolvimento duas novas folhas por nó a cada mês, indicando que o biomonitoramento pode ser realizado com distribuição temporal e espacial. Os caracteres anatômicos foliares mais relevantes são os tricomas, sendo caracterizados quatro tipos (glandular, adpresso-escabro, base ramificada e estrigoso) que adsorvem o MP. No protocolo de remoção da deposição seca, o número de MP variou de acordo com os diferentes reagentes analíticos utilizados, sendo os mais significativos o ALCONOX® e a água régia, que apresentaram valores de remoção na faixa de 99-98% e de 94-99%. As estimativas das incertezas analíticas dos EGPs apresentam valores de $u_{CPt} = 5\%$ (Pt), $u_{CPd} = 12\%$ (Pd) e $u_{CRh} = 5\%$ (Rh) e as incertezas de amostragem, os valores de 57% para o Pd, 24% para a Pt e 27% para o Rh. Portanto, a incerteza expandida foi da Pt $U = 48\%$, Pd $U = 86\%$ e Rh $U = 9\%$, a incerteza do Rh apresentou valor mais baixo por ser o elemento minoritário. A

elevada sensibilidade do método para determinação dos EGPs apresentou limite de detecção de 0,1 pg g^{-1} para o Pd, 1,3 pg g^{-1} para Pt e 0,3 pg g^{-1} para o Rh e acompanhada boa reprodutibilidade. As concentrações dos EGPs encontradas na deposição seca nos vários pontos de coletas indicaram a clara diferença de acúmulo destes elementos entre o ponto de referência e os locais impactados, sugerindo que a liberação dos EGPS pelos catalisadores veiculares pode ser considerada alta. A evidência da presença dos EGPs na deposição seca foi confirmada por meio da análise da distribuição, que mostrou claramente a similaridade com o material de referência certificado *Used Auto Catalystc*-2557. As distribuições espaciais dos EGPs foram semelhantes para a Coleta 2, indicando os *hot points* da RMSP. As concentrações do EGPs foram ordenadas em Pt>Pd>Rh e foram mais baixas no ponto de coleta para controle das amostragens em comparação com os outros locais amostrados. Pode ser concluído que as folhas de *T. granulosa* foram validadas como biomonitor passivo dos EGPs constituintes de catalisadores veiculares.

Palavras-chave: Biomonitor, EGPs (Pd, Pt e Rh), Material particulado, *Melastoma granulosa* (Desr.), Incertezas analítica e de amostragem.

Identification of Platinum Group Elements (PGEs) from vehicle emission, using the leaves of *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cong. (Melastomataceae) as biomonitor of particulate matter (PM) from the emission of vehicular catalysts, in the Metropolitan Region of São Paulo (RMSP)

Maria Cristina Tessari Zampieri

ABSTRACT

Industrial and urban development has caused worldwide increase in emissions air pollutants. In metropolitan areas, the problem of deterioration air quality has been one the most serious threats to quality life its inhabitants, motor vehicles contribute directly increase pollutants. This work describes the methodological steps to validate *Tibouchina granulosa* as environmental biomonitor, which involved the characterization the leaves, PM categorization, PM removal protocol and determination PGEs in dry deposition, for which four annual collections (2011-2014) were performed between August and September of each year. The of results leaf characters showed that leaves in the branches remain for up to 6 months and the development two new leaf occurs every month. The most relevant foliar characters anatomical are trichomes, being characterized five types. The highest particle concentrations adsorbed to stray trichomes and star-based trichomes. In dry deposition removal protocol, MP number varied according to different analytical reagents used, the most significant being ALCONOX® and aqua regia, which presented range removal values of 99-98% and 94-99%, respectively. The estimates analytical uncertainties PGEs show de $u_{CPt} = 5\%$ (Pt), $u_{CPd} = 12\%$ (Pd) e $u_{CRh} = 5\%$ (Rh) and sampling uncertainties values were 57% (Pd), 24% (Pt) and 27% (Rh). Therefore, the expanded uncertainty was Pt $u = 48\%$, Pd $u = 86\%$ e Rh $u = 9\%$, in case Rh the uncertainties should be reevaluated by presenting minority values. The high sensitivity of the method for determination of PGEs showed a detection limit of 0.1 pg g^{-1} for Pd, 1.3 pg g^{-1} for Pt and 0.3 pg g^{-1} for Rh

and good reproducibility of the results. The concentrations PGEs found in dry deposition in various collection points indicated the clear difference accumulation these elements between reference point and impacted sites, suggesting that release PGEs by the vehicle catalysts can be considered high. Confirming this evidence, through the ternary graphs, which clearly showed similar distributions in the environmental samples and equality with MRC (Used Auto Catalysts). The spatial distributions of Pt, Pd and Rh are similar for Collection 2. Concentrations of the PGEs were ordered in Pt>Pd>Rh and were lower at the collection points for control samplings compared to other sites sampled. In view of the above, it can be concluded that the leaves of *T. granulosa* can be used as environmental biomonitor of vehicular emissions of PGEs constituent of vehicular catalysts.

Keywords: Biomonitor, PGEs (Pd, Pt and Rh), Particulate matter, *Melastoma granulosa* (Ders.), Analytical and sampling uncertainties.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 24

2 OBJETIVOS 28

2.1 Geral 28

2.2 Específicos 28

3 REVISÃO DA LITERATURA 29

3.1 Método de análise por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) 29

3.2 Biomonitoramento com plantas 31

3.3 Material Particulado (MP) 42

3.4 Metrologia Ambiental 48

3.4.1 Incerteza analítica 49

3.4.2 Incerteza da amostragem 54

3.5 Catalisadores veiculares 55

3.6 Elementos do Grupo da Platina (EGPs) 59

4 MATERIAIS E MÉTODOS 64

4.1 Áreas de estudos 65

4.2 Caracterização das folhas das árvores de T. granulosa (Desr.) Cong. (Melastomataceae) 72

4.2.1 Determinação do tempo de permanência das folhas nos ramos 73

4.2.2 Análise anatômica e morfológica 74

4.3 Categorização e distribuição do MP nas folhas da árvore de T. granulosa (Desr.) Cong. (Melastomataceae) 76

4.4 Protocolo do processo de remoção da deposição seca nas folhas de T. granulosa (Desr.) Cong. Melastomataceae 80

4.5 Determinação dos elementos, presentes na deposição das amostras foliares de T. granulosa (Desr.) Cong. Melastomataceae 84

4.5.1 Lixiviação das folhas 86

4.5.2 Determinação do volume de resina e tempo de recolhimento do eluente 87

4.5.3 Validação da metodologia 88

4.5.4 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) 90

4.5.5 Estimativa das incertezas 92

4.5.6 Determinação dos EGPs nas amostras foliares 96

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 98

5.1 Caracterização das folhas da árvore de T. granulosa 98

5.1.1 Determinação do tempo de permanência das folhas nos ramos 98

5.1.2 Análise anatômica e morfológica 99

5.2 Distribuição e Categorização do MP nas folhas da árvore de T. granulosa 105

5.3. Protocolo do processo de remoção da deposição seca com MP adsorvido nas folhas de T. granulosa 121

5.4 Determinação dos elementos, presentes na deposição em amostras foliares de T. granulosa 134

5.4.1 Determinação da perda de umidade das folhas 134

5.4.2 Avaliação dos EGPs e interferentes de acordo com volume de resina e do tempo de recolhimento do eluente 134

5.4.3. Estimativa das incertezas dos EGPs.....142

5.4.4 Avaliação das concentrações dos EGPs, com separação química dos interferentes em resina de troca catiônica.....151

APÊNDICE A - Tabelas dos números de partículas por diâmetro utilizando diferentes soluções para a remoção do MP.....177

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....187

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1.1 – Esquema representativo. Fonte: Modificado de (PERKIN ELMER, 2001 29

FIGURA 3.2.1 – Imagem das estruturas da *Tibouchina estrellensis*. (Fonte: GUIMARÃES e MARTINS, 1997) 40

FIGURA 3.2.2 – Imagem das estruturas *da Tibouchina granulosa.* (Fonte: GUIMARÃES e MARTINS, 1997) 41

FIGURA 3.3.1 – Esquema representativo das etapas envolvidas para determinação da Incerteza analítica 50

FIGURA 3.3.2 – Diagrama de Ishikawa das etapas envolvidas para determinação da Incerteza analítica dos EGPs 50

FIGURA 4.1.1 - Imagem da vista aérea do Instituto de Botânica do Estado de São Paulo (Fonte: GOOGLE EARTH, 2016) 71

FIGURA 4.2.1 - Imagem ilustrativa dos pontos da Coleta 1 73

FIGURA 4.2.2 – Imagem da marcação do ramo da árvore de *T. granulosa* do ponto de coleta IPE (Av. Lineu Prestes, 2242- Butantã, São Paulo) 74

FIGURA 4.3.1 – Imagem da amostra foliar e utensílios utilizado na preparação da amostra para Microscopia Eletrônica de Varredura 77

FIGURA 4.3.2 – Imagem do Material Particulado (MP) em Microscopia Eletrônica de Varredura, adsorvido na amostra foliar de *T. granulosa* para determinação do diâmetro das partículas 78

FIGURA 4.3.3 – Imagem da área de trabalho utilizando o software *ImageJ* com ênfase na verificação, delimitação da área das partículas e o número de partículas por mm², na amostra foliar de *T. granulosa* 79

FIGURA 4.4.1 - Imagem cartográfica dos pontos da Coleta 3 …..... 80

FIGURA 4.4.2 - Imagem da amostra foliar de *T. granulosa* apresentando a divisão longitudinal, sobre a venação central 81

FIGURA 4.5.1 - Imagem da área de trabalho utilizando o software *ImageJ* para verificação e medição da área da folha 85

FIGURA 4.5.2 – Imagem dos saquinhos com as folhas de *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cong. Melastomataceae, para determinação da perda de umidade 86

FIGURA 4.5.5 - Esquema representativo do espaço amostral, com indicação do ponto de coleta JAB 93

FIGURA 4.5.6 – Esquema representativo da posição dos ramos para cálculo da Incerteza Ambiental 94

FIGURA 4.5.7 – Imagem da preparação das colunas com resina de troca catiônica 96

FIGURA 5.1.1 – Imagem fotográfica do ramo de *T. granulosa* com indicação cardinal dos nós 99

FIGURA 5.1.2 - Seção transversal e dissociação da epiderme das folhas de *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cong. (Melastomataceae) (Fonte: ZAMPIERI, et al., 2013) 100

FIGURA 5.1.3 – Imagem da fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletada na localidade JAB (Av. Jabaquara, 1682) na cidade São Paulo (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013) 104

FIGURA 5.2.1 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletadas na localidade IBT (Av. Miguel Stefano, 3687, São Paulo-SP) na cidade São Paulo apresentando o material particulado 106

FIGURA 5.2.2 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletada na localidade IPE (Av. Lineu Prestes, 2242) na cidade São Paulo 107

FIGURA 5.2.3 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletada na localidade PRA1 (Praça Ramos de Azevedo, s/n) na cidade São Paulo 108

FIGURA 5.2.4 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletada na localidade APA (Av. Paulista, 960) na cidade São Paulo 109

FIGURA 5.2.5 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletada na localidade SCB (Rodovia Washington Luiz, s/n) na cidade São Carlos-SP 110

FIGURA 5.2.6 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletada na localidade CUB (Av. 9 de abril, 1910) na cidade Cubatão-SP 111

FIGURA 5.2.7 – Imagens das folhas nos ramos das árvores de *T. granulosa* 112

FIGURA 5.2.8 - Número total de partículas por 0,1 mm² na face adaxial de *T. granulosa* coletadas nos pontos de coleta IBT, IPE, JAB, PRA, APA, SCB e CUB 116

FIGURA 5.2.9 - Número total de partículas por 0,1 mm² na face abaxial de *T. granulosa* coletadas nos pontos de coleta IBT, IPE, JAB, PRA, APA, SCB e CUB 117

FIGURA 5.2.10 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* com ênfase na constituição química do material particulado 118

FIGURA 5.2.11 - Microscopia Eletrônica de Varredura com ênfase na partícula de catalisador na superfície foliar de *T. granulosa.* Partícula de catalisador veicular 119

FIGURA 5.3.1 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras das folhas da amostragem JAB de *T. granulosa* 122

FIGURA 5.3.2 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras das folhas da amostragem APA de *T. granulosa*..... 123

FIGURA 5.3.3 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras das folhas da amostragem PRA de *T. granulosa* 124

FIGURA 5.3.4 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras das folhas do ponto amostragem PRA de *T. granulosa* 125

FIGURA 5.3.5 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras das folhas do ponto de amostragem JAB de *T. granulosa* 126

FIGURA 5.3.6 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras das folhas do ponto de amostragem APA de *T. granulosa* 127

FIGURA 5.3.7 – Porcentagem de remoção do MP, nas amostras foliares da face abaxial das folhas de *T. granulosa*, nos pontos de coleta PRA, JAB e APA 131

FIGURA 5.3.8 – Porcentagem de remoção do MP, nas amostras foliares da face adaxial das folhas de *T. granulosa*, nos pontos de coleta PRA, JAB e APA 132

FIGURA 5.4.1 – Curva de eluição do Pd, para 2,0 mL de resina 135

FIGURA 5.4.2 – Curva de eluição do Pd, para 2,5 mL de resina 135

FIGURA 5.4.3 – Curva de eluição do Pd, para 3,5 mL de resina 136

FIGURA 5.4.4 – Curva de eluição da Pt, para 2,0 mL de resina 136

FIGURA 5.4.5 – Curva de eluição da Pt, para 2,5 mL de resina 137

FIGURA 5.4.6 – Curva de eluição da Pt, para 3,0 mL de resina 137

FIGURA 5.4.7 – Curva de eluição do Rh, para 2,0 mL de resina 138

FIGURA 5.4.8 – Curva de eluição do Rh, para 2,5 mL de resina 138

FIGURA 5.4.9 – Curva de eluição do Rh, para 3,0 mL de resina 139

FIGURA 5.4.10 – Curva de eluição do Cu 140

FIGURA 5.4.11 – Curva de eluição do Zn 140

FIGURA 5.4.12 – Curva de eluição do Rb 141

FIGURA 5.4.13 – Curva de eluição do Sr 141

FIGURA 5.4.14 - Incertezas relativas das componentes para a Pt 142

FIGURA 5.4.15 - Incertezas relativas das componentes para o Pd 143

FIGURA 5.4.16 - Incertezas relativas das componentes para o Rh 144

FIGURA 5.4.17 – Imagem gráfica dos valores dos EGPs nas folhas do segundo nó, em relação as posições dos ramos, do ponto de coleta JAB 146

FIGURA 5.4.18 – Imagem do Gráfico da correlação entre a Pt e o Rh, nas amostras da Coleta 2 158

FIGURA 5.4.19 – Imagem do Gráfico da correlação entre a Pd e o Rh, nas amostras da Coleta 2 158

FIGURA 5.4.20 – Imagem do Gráfico da correlação entre a Pd e a Pt, nas amostras da Coleta 2 159

FIGURA 5.4.21 – Imagem do Gráfico da correlação entre a Pt e o Rh, nas amostras da Coleta 4 159

FIGURA 5.4.22 – Imagem do Gráfico ternário, da distribuição da concentração de Pd, Pt e Rh nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 2. Com indicação dos pontos da Coleta e o MRC 2557..... 160

FIGURA 5.4.23 – Imagem do Gráfico ternário, da distribuição da concentração de Pd, Pt e Rh nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 4. Com indicação dos pontos da Coleta e o MRC 2557..... 162

FIGURA 5.4.24– Imagem do Gráfico da dispersão espacial da concentração de Pt nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 2 164

FIGURA 5.4.25 – Imagem do Gráfico da dispersão espacial da concentração de Pd nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 2 165

FIGURA 5.4.26– Imagem do Gráfico da dispersão espacial da concentração de Rh nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 2 166

FIGURA 5.4.27– Gráfico da dispersão espacial da concentração de Pt nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 4 167

FIGURA 5.4.28 – Imagem do Gráfico da dispersão espacial da concentração de Pd nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 4 168

FIGURA 5.4.29 – Imagem do Gráfico da dispersão espacial da concentração de Rh nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 4 169

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Espécies de plantas utilizada em biomonitoramento 35

TABELA 3.2 - Material particulado, sem controle ambiental. (Fonte: Adaptado de FLAGAN e SIENFELD, 1988) 44

TABELA 4.1.1 - Localizações geográficas dos pontos de coleta das amostras e as dimensões de *T. granulosa* utilizadas, em diferentes localidades do Estado de São Paulo, Brasil 66

TABELA 4.4.1 - Lista de reagentes analíticos utilizados na remoção da deposição seca nas folhas de T. granulosa 88

TABELA 4.5.1 – Valores da Recuperação obtidos experimentalmente no MRC *Used Auto Catalyst*-2557 90

TABELA 4.5.2 – Limites de detecção (LD) em ng g^{-1}, valores obtidos experimentalmente 91

TABELA 4.5.3 – Limites de Quantificação (LQ) em ng g^{-1}, valores obtidos experimentalmente 92

TABELA 5.1.1 - Densidade média (± desvio padrão) das estruturas anatômicas presentes na epiderme das amostras de folhas de *T. granulosa* coletada em diferentes cidades no Estado de São Paulo, Brasil 102

TABELA 5.2.1 - Distribuição do número de partículas por 0,1 mm^2 nas faces adaxial e abaxial na porção apical das amostras de folhas de *T. granulosa* coletadas em diferentes localidades no Estado de São Paulo, Brasil 113

TABELA 5.2.2 - Distribuição do número de partículas por 0.1 mm^2 nas faces adaxial e abaxial na porção mediana das amostras de folhas de *T. granulosa* coletadas em diferentes localidades no Estado de São Paulo, Brasil 114

TABELA 5.2.3 - Distribuição do número de partículas por 0.1 mm^2 nas faces adaxial e abaxial na porção basal das amostras de folhas de *T. granulosa* coletadas em diferentes localidades no Estado de São Paulo, Brasil 115

TABELA 5.3.1 - Números de partículas por diâmetro utilizando as soluções G (ALCONOX ®) e C (Água Régia) para a remoção do MP, nas faces abaxial e adaxial 128

TABELA 5.3.2 - Porcentagem de remoção do MP, nas amostras foliares da face abaxial das folhas de *T. granulosa* 129

TABELA 5.3.3 - Porcentagem de remoção do MP, nas amostras foliares da face adaxial das folhas de *T. granulosa* 130

TABELA 5.4.3 - Concentrações em duplicada para o Pd (µg m^{-2}) em folhas de *T. granulosa*, para as amostras de ramos coletados em 8 posições dentro do ângulo de 0º a 90º da árvore do ponto de coleta JAB 147

TABELA 5.4.4 - Concentrações em duplicada para o Pt (µg m^{-2}) em folhas de *T. granulosa*, para as amostras de ramos coletados em 8 posições dentro do ângulo de 0º a 90º da árvore do ponto de coleta JAB.....148

TABELA 5.4.5 - Concentrações em duplicada para o Rh (µg m^{-2}) em folhas de *T. granulosa*, para as amostras de ramos coletados em 8 posições dentro do ângulo de 0º a 90º da árvore do ponto de coleta JAB 149

TABELA 5.4.6 - Concentração de Pd, Pt e Rh ± incerteza padrão combinada (u) nas folhas do segundo nó de *T. granulosa*, nos diferentes pontos de coleta da RMSP 154

TABELA 5.4.7 - Proporção de Pd, Pt e Rh nas folhas do segundo nó de *T. granulosa*, nos diferentes pontos de coleta RMSP 156

LISTA DE ABREVEATURAS E/OU SIGLAS

%	Porcentagem
≤	Menor e igual a
®	Marca Registrada
µm	Micrometro
^{103}Rh	Isótopo do Ródio com massa de 103 u
^{105}Pd	Isótopo do Paládio com massa de 105 u
^{106}Pd	Isótopo do Paládio com massa de 106 u
^{179}Hf	Isótopo do Háfnio com massa de 179 u
^{206}Pb	Isótopo do Chumbo com massa de 206 u
^{63}Cu	Isótopo do Cobre com massa de 63 u
^{65}Cu	Isótopo do Cobre com massa de 65 u
^{66}Zn	Isótopo do Zinco com massa de 66 u
^{87}Rb	Isótopo do Rubídio com massa de 87 u
^{87}Sr	Isótopo do Estrôncio com massa de 87 u
^{89}Y	Isótopo do Ítrio com massa de 89 u
^{90}Zr	Isótopo do Zircônio com massa de 90 u
A	Região Apical da folha
AB	Face Abaxial da folha
AD	Face Adaxial da folha
Al	Alumínio
APA	Ponto de coleta na Av. Paulista no. 960, São Paulo
As	Arsênio
ASTM	American Standard Test Methods
B	Região Basal da folha
B_2O_3	Óxido de Boro
Ba	Bário
Be	Berílio
BH	Diâmetro do tronco da árvore na altura do peito
Bi_2O_3	Óxido de Bismuto III

Br	Bromo
C	Carbono
Ca	Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
CD	Diâmetro da Copa da árvore
Ce	Cério
CeO_2	Óxido de Cério
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Cl	Cloro
cm	Centímetro
Co	Cobalto
CO	Monóxido de Carbono
Cr	Cromo
Cs_2O	Óxido de Césio
Cu	Cobre
CUB	Ponto de coleta na Av. 9 de Abril no. 1910, Cubatão
DPA	Ponto de coleta na Praça Darcy Penteado, São Paulo
EGPs	Elementos do Grupo da Platina
EPA	Environmental Protection Agency
Eq	Equação
FAA 50	Formaldeído, Ácido Acético glacial e Etanol a 50%
Fe	Ferro
FIG	Figura
g	Grama
H	Altura
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
H_3BO_3	Ácido Bórico
HC	Hidrocarbonetos
HCl	Ácido Clorídrico
HF	Ácido Fluorídrico
Hg	Mercúrio
HNO_3	Ácido Nítrico
IBT	Ponto de coleta na Av. Miguel Stefano, 3687, São Paulo

ICP-MS	Espectrometria de Massa Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado
In	Índio
IPE	Ponto de coleta na Av. Lineu Prestes no. 2242, São Paulo
ISE	Ponto de coleta na Av. Itapecerica da Serra no. 62, São Paulo
JAB	Ponto de coleta na Av. Jabaquara no. 1632, São Paulo
K	Potássio
K_2O	Óxido de Potássio
km	Quilômetro
La_2O_3	Óxido de Lantânio
Li_2O	Óxido de Lítio
m	Metro
M	Molar
M	Região Mediana da folha
m^2	Metro quadrado
m^3	Metro cúbico
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MEV-EDX	Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia de Dispersão de Raios-X
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
MgO	Óxido de Magnésio
min	Minuto
mL	Mililitro
Mo	Molibdênio
MP	Material Particulado
MP_{10}	Material Particulado com diâmetro de 2,5 a 10 µm
$MP_{2,5}$	Material Particulado inferior a 2,5 µm de diâmetro
MRC	Material de Referência Certificado
Na_2O	Óxido de Sódio
ng	Nanograma
NH_4Cl	Cloreto de Amônio
Ni	Níquel
nm	Nanômetro

NOx	Óxidos Nitrosos
O_3	Ozônio
ºC	Graus Celsius
P	Fósforo
P_2O_5	Pentóxido de Fósforo
PAHs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
PAN	Nitrato de Peróxiacetil
Pb	Chumbo
Pd	Paládio
PRA1 e 2	Ponto de coleta na Praça Ramos de Azevedo, São Paulo
Pt	Platina
Rh	Ródio
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
S	Enxofre
Sb	Antimônio
SCB	Ponto de coleta na Rodovia Washington Luiz Km 235. SP 310, São Carlos
Si	Silício
SiO_2	Óxido de Silício
SnO	Óxido de Estanho
SnO_2	Óxido de Estanho IV
SO_2	Dióxido de Enxofre
SO_4^{2-}	Sulfato
TAB	Tabela
Th	Tório
Ti	Titânio
TiO_2	Óxido de Titânio
Tl	Tálio
V	Vanádio
Y_2O_3	Óxido de Ítrio
Zn	Zinco
ZnO	Óxido de Zinco
ZrO_2	Óxido de Zircônio

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento industrial e urbano tem originado em todo o mundo o aumento crescente da emissão de poluentes gasosos e de partículas sólidas para a atmosfera. Os impactos negativos ocasionados por estas emissões são observados pelos elevados níveis da poluição do ar nas áreas metropolitanas. Assim, o problema da degradação da qualidade do ar tem-se constituído numa das mais graves ameaças à qualidade de vida de seus habitantes. Na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), um dos maiores aglomerados urbanos do mundo, as fontes de contaminação do ar atmosférico estão relacionadas a processos industriais e à intensa frota de veículos leves e pesados. Segundo a CETESB (2015) a RMSP apresentou uma frota veicular, acima de 9,2 milhões de veículos, considerando os municípios de Diadema (193.533 veículos), Mauá (202.327 veículos), São Bernardo do Campo (567.178 veículos), São Caetano do Sul (139.063 veículos) e Santo André (500.585 veículos). A Capital de São Paulo foi a que apresentou maior número de registros, sendo o total de 7.590.181 veículos (IBGE, 2016). Assim, atenção especial no monitoramento deve ser realizada para verificação das emissões ocasionadas por estes veículos automotores.

Os veículos automotores contribuem diretamente com a emissão de CO (monóxido de carbono), HC (hidrocarbonetos) e NOx (óxidos nitrosos) (GUO et al., 2015), além do material particulado (MP). No estado de São Paulo, por exemplo, são emitidas para a atmosfera 5 mil t/ano de MP (CETESB, 2012), sendo que os veículos automotores são responsáveis por 2 mil t/ano de MP. Assim, os veículos automotores são um dos principais responsáveis pela poluição dos centros urbanos, com o excesso de material particulado na atmosfera. A concentração atmosférica de MP é um importante indicador ambiental na avaliação regional poluição (IGNOTTI et al., 2010). As composições química e física do MP, dependem da época do ano e o tempo de permanência na atmosfera. Em linhas gerais, o MP é composto de partículas grossas e finas, sendo a primeira MP_{10} com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 µm, seu tempo de permanência no ar é de

minutos a horas, e seu percurso pode chegar até 10 km, (FIERRO, 2000) dependo da velocidade do vento. O MP relacionado com o tráfego rodoviário é emitido principalmente pela exaustão do tubo de escape dos motores a gasolina e diesel (emissões de escape), desgaste de lonas de freio e pneus, e ressuspensão de poeira da estrada (emissões de não escape) por veículos em movimento. As emissões de não escape consiste em partículas de tamanho maior, enquanto a de escape consiste em grande quantidade da fração fina $MP_{2,5}$ (<2,5 µm), que são comuns nos centros urbanos.

Na deposição seca dos centros urbanos, os elementos do grupo da platina (EGPs) são encontrados principalmente na fração de diâmetro 10-30 µm, com maior enriquecimento na fração fina que varia de 1-2,15 µm (EK et al., 2004). Segundo Juan et al., (2007) os EGPs emitidos na forma de partículas finas, devido ao desgaste dos catalisadores, podem ser inalados e acumulados nos pulmões causando citotoxicidade e mutagênese, aumentando os riscos à saúde humana mesmo em níveis muito baixos. Estes dados levantam questões preocupantes sobre os potenciais riscos à saúde pública, havendo evidências de que os EGPs podem ser transformados por complexação, no Meio ambiente, em espécies solúveis com ligantes naturais podendo entrar na cadeia alimentar (ORECCHIO e ARARELLO, 2011), na forma de nano partículas/cristais.

Normalmente, os nano cristais dos EGPs estão ligadas as micropartículas de óxido de alumina do revestimento interno do catalisador (ZOTIN et al., 2005; SIMITCHIEV et al., 2008) e, têm sido encontrados em altas concentrações de Pt (2000 ng g^{-1}), Pd (1000 ng g^{-1}) e Rh (100 ng g^{-1}) (BENCS et al., 2003) em regiões próximas a rodovias e avenidas dos centros urbanos (PRICHARD e FISHER, 2012; RIBEIRO et al., 2012; LOCATELLI, 2013). Esse aumento tem ocorrido devido a abrasão mecânica da superfície do catalisador, processos de sinterização, entre outros, e liberados pelos escapes dos veículos (EK et al., 2004; JUAN et al., 2007; HOODA et al., 2007; WICHMANN et al., 2007; RIBEIRO et al., 2012; RESANO et al., 2015; McCOWN e SHAW, 2016). Uma vez lançados no meio ambiente, os EGPs podem ser transportados a longas distâncias através pluma atmosférica. Assim, os EGPs são reportados em diferentes locais

como na neve dos Alpes e da Groelândia, nos rios e lagos, na poeira de ruas e estradas, em cascas e folhas de árvores (EK et al., 2004; RIBEIRO et al., 2011; PRICHARD e FISHER, 2012). Havendo a necessidade de monitoração e medidas de prevenção com os EGPs na poluição atmosférica.

Alguns estudos, reportam que os procedimentos clássicos de monitoração da poluição normalmente têm sido limitados pelo alto custo e dificuldades na realização de extensa amostragem no tempo e no espaço (ANICIC et al., 2011; PETROVA et al., 2014) assim, a utilização de métodos indiretos pode ser um auxiliar na prevenção contra a poluição atmosférica, como o biomonitoramento ambiental. A base do biomonitoramento são as respostas dos organismos vivos endógenos em relação ao meio ambiente poluído e, estas respostas podem auxiliar nos métodos diretos. Assim, tem havido interesse crescente para o conhecimento da reação destes organismos ao meio, como no caso das plantas (MARKERT, 1993; BUCHMANN et al., 2000; PIGNATA et al., 2002; BECERRIL et al., 2007; ANICIC et al., 2011; PETROVA, 2014; COCOZA et al., 2016; DELJANIN et al., 2016; MARTIN et al., 2016) para serem utilizadas no biomonitoramento ambiental.

No Brasil, estudos em biomonitoramento ambiental começaram com os autores Strehl e Lobo, (1989) com folhas de bromélias adultas e floradas, na cidade de Porto Alegre. As folhas de árvores distribuídas em canteiros de ruas e avenidas de centros urbanos são bons anteparos da deposição passiva dos poluentes e apresentam especial importância, pois podem ser utilizadas no biomonitoramento ambiental (TELLES et al., 2010; COCOZA et al., 2016; DELJANIN et al., 2016), neste trabalho, a quaresmeira será o foco do estudo. A espécie é utilizada em projetos de paisagismo urbano, pertence à família Melastomataceae da espécie *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cogn., do gênero *Tibouchina* Aubl, são encontradas na América Sul, no Sudoeste do Estados Unidos e Porto Rico. A espécie está integrada no meio ambiente urbano, além de ser facilmente reconhecida, fácil acesso, apresenta excelente distribuição em canteiros e avenidas, suas folhas apresentam características estruturais peculiares que podem adsorver as partículas da deposição seca provenientes da degradação mecânica dos

catalisadores veiculares, tais como os EGPs. Assim, a avaliação da distribuição espacial e temporal dos EGPs será analisada de acordo com as incertezas da amostragem. Essa incerteza deve se tornar um instrumento necessário à tomada de decisão quanto às formas de intervenção mais adequadas, visto que o potencial risco aumenta com a incerteza o que pode afetar a saúde dos habitantes dos grandes centros urbanos, que convivem com a poluição inerente.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

- O objetivo deste trabalho foi validar a espécie *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cogn. (Melastomataceae), plantadas em ruas e avenidas da Região Metropolita de São Paulo (RMSP), como biomonitor ambiental (amostrador passivo) de emissões veiculares dos EGPs (Pd, Pt e Rh) constituintes de catalisadores veiculares.

2.2 Específicos

- Caracterizar as estruturas das folhas das árvores *T. granulosa*, com ênfase nas características anatômicas e quantificar as estruturas que auxiliam à aderência do material particulado (MP) da deposição seca ou úmida;

- Categorizar o MP adsorvido nas estruturas das folhas;

- Desenvolver metodologia para remoção da deposição seca, sem alterar as características estruturais da folha;

- Estruturar procedimentos metrológicos, para a coleta de folhas, levando em consideração a altura e a posição em que as folhas permanecem nos ramos durante o tempo de exposição no Meio ambiente;

- Desenvolver procedimentos experimentais para análise de elementos ultra traços, em amostras ambientais, avaliando as concentrações dos EGPs (Pd, Pt, Rh) pela área da folha;

- Mapear os padrões de distribuição espaciais e temporais registrados na dispersão dos EGPs, para reconstruir retrospectivamente a assinatura química destes elementos pelo tempo de exposição das folhas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Método de análise por Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

O instrumento ICP-MS mede a maioria dos elementos na tabela periódica com limites de detecção de fg g^{-1}. Os isótopos que ocorrem naturalmente de cada elemento têm o mesmo número atômico (número de prótons no núcleo), mas diferem pela massa atômica e são classificados por sua relação massa/carga (m/z).

O ICP-MS compartilha alguns componentes, incluindo o espectrômetro de massa quadrupolo, sistema de vácuo e detector.

A temperatura extremamente alta na fonte de íons do plasma que separa completamente as moléculas presentes nas amostras. Como resultado, o ICP-MS detecta apenas os íons elementares, sendo uma das vantagens para determinação dos isótopos individuais de cada elemento. Isto permite avaliar a razão isotópica e estudos de diluição isotópica. O ICP-MS consiste nos seguintes componentes (FIG. 3.1.1):

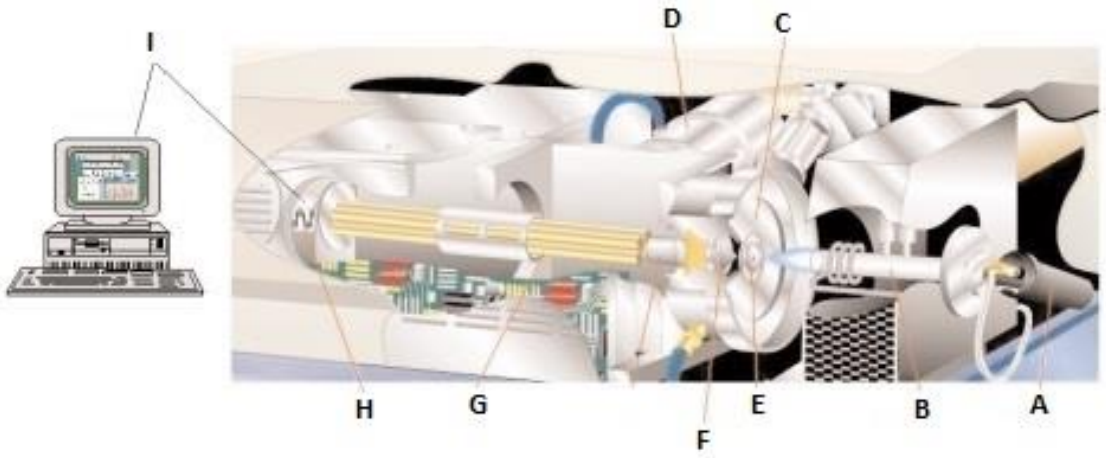


FIGURA 3.1.1 – Esquema representativo. Fonte: Modificado de (PERKIN ELMER, 2001)

A. Sistema de introdução de amostras - consiste na bomba peristáltica, nebulizador e câmara de pulverização e fornece os meios para obter amostras no instrumento;
B. Tocha do - gera o plasma que serve como fonte de íons do ICP-MS, convertendo os átomos do analito para íons;
C. Interface - liga a pressão atmosférica da fonte de íons do ICP e o alto vácuo do espectrômetro de massa;
D. Sistema de vácuo - fornece alto vácuo para ótica iónica, quadrupolo e o detector;
E. Cone de amostras;
F. Cone escumador;
G. Lentes – focaliza os íons em um feixe para a transmissão para o quadrupolo;
H. Quadrupolo - atua como um filtro de massa para classificar os íons por sua relação massa/carga (m/z);
I. Detector – realiza a contagem dos íons individuais que passam pelo quadrupolo;
J. Manipulação de dados e controlador do sistema - controla todos os aspectos do controle de instrumentos e manipulação de dados para obter resultados de concentração final.

O sistema de introdução de amostras mais comum usado em um ICP-MS consiste em um nebulizador e câmara de pulverização. O nebulizador converte as amostras líquidas em gotículas muito pequenas. Estas gotas são transportadas através da câmara de pulverização e no tubo ou injetor que é o canal central da tocha e depois no plasma. O plasma ioniza os elementos presentes nas gotículas. Esses íons passam pela interface e a lente iónica. Depois de serem focados pela lente iónica, os íons são separados pela sua relação massa-carga no espectrômetro de massa e medidos pelo detector. Uma vez que o detector mede os íons, o sistema de dados computadorizado é usado para converter as intensidades de sinal medidas em concentrações de cada elemento e gerar um relatório dos resultados.

3.2 Biomonitoramento com plantas

Desde a Idade Antiga, o homem já apresentava conhecimentos de que as plantas poderiam ser indicadoras ambientais, Brooks (1983) cita que Augustus Caesar (10 D.C.) observando a vegetação e:

> *"...O junco fino, o salgueiro selvagem, o amieiro, o cacto agnus, as canas, a hera e outras plantas...normalmente cresciam em locais pantanosos e poluídos..., mas a água deverá ser procurada em outras regiões, em que as árvores sejam encontradas naturalmente e não plantadas. "*

Além disso, os garimpeiros de minérios (metais) na China e na Europa apresentavam o conhecimento, há mais de 400 anos, de que existia relação entre a planta e o substrato, ou o meio em que a espécie de planta crescia. Embora, alguns dos primeiros escritos entre plantas indicadoras e os minerais contidos no solo foram fantasiosos ou improváveis, muitas dessas primeiras observações são válidas hoje, como foi há vários séculos (BROOKS, 1983).

Karpinsk (1843, *apud* BROOKS, 1983) foi o primeiro geólogo russo a reconhecer comunidades de plantas com associações com os substratos geológicos, tais como arenitos, argilas, calcários, e assim por diante, e que esta distribuição poderia indicar caracterização da área ou do substrato geológico.

A base teórica do indicador seria a ideia de que todos os componentes de uma paisagem geográfica são intimamente interdependentes. O componente mais acessível à observação direta é a vegetação, que responde com alterações visíveis nas mudanças dos constituintes do solo, rochas, águas subterrâneas e minerais. Comunidades vegetais, bem como certas espécies de plantas, são utilizadas como indicadores de metais e de poluentes. O indicador está intimamente relacionado com a ecologia, fisiologia e bioquímica, biogeografia, geografia dos solos, geologia, geoquímica, engenharia e hidrogeologia. As tendências mais desenvolvidas em um indicador estão em águas subterrâneas, indicando, rochas e

solos. Indicação de minerais pela vegetação é geralmente conduzida em estreita associação com prospecção biogeoquímica (VIKTOROV, 1979).

A prospecção biogeoquímica pressupõe a correta seleção do material biológico a ser estudado e a interpretação dos resultados analíticos que leva em conta o comportamento das plantas na sua multiplicidade de relações com o meio ambiente e fundamentalmente com os fenômenos pedogeoquímicos (PRATA, 1996).

Embora a degradação ambiental afete as características de qualidade do solo, da água, da cobertura vegetal observa-se que diversas espécies vegetais conseguem desenvolver-se em áreas contaminadas. Estas espécies crescem, frequentemente, de forma espontânea como é o caso de espécies arbustivas, herbáceas e arbóreas ou são introduzidas pelo Homem (ABREU et al., 2009).

A sobrevivência das plantas existentes em áreas contaminadas deve-se ao desenvolvimento de um conjunto de estratégias de tolerância às elevadas concentrações de metais, em particular aos elementos vestigiais, e a vários fatores adversos do meio. Estes estão associados com as características físicas, químicas e mineralógicas dos solos (baixos valores de pH, baixa capacidade de retenção de água, ausência de estrutura, baixo teor em nutrientes, etc.) e a sua susceptibilidade à erosão. As mais importantes comunidades de plantas presentes nas zonas contaminadas contribuírem para minimizar os impactos físicos, químicos e paisagísticos das atividades antrópicas, além de aumentar a biodiversidade nessas áreas e contribuírem para a pedogênese (ABREU et al., 2009).

As alterações ou flutuações nas características ambientais, como as impactadas por poluentes podem acarretar a perda de variabilidade genética das plantas (TELLES et al., 2010). O estudo do monitoramento biológico tem recebido considerável atenção por parte da comunidade científica, constituindo-se em poderoso instrumento de avaliação da saúde ambiental, particularmente em ambientes impactados pela poluição.

Nos últimos anos com a degradação do meio ambiente decorrente principalmente da ação antrópica (BECERRIL et al., 2007), as plantas vêm sendo amplamente estudadas para serem usadas no biomonitoramento ou bioindicação da poluição (MARKERT, 1993; PIGNATA et al., 2002; ANICIC, 2011; CASTANHEIRO et al., 2016) e de elementos traço no ambiente (BUCHMANN et al., 2000; ZAMPIERI, 2010).

O biomonitor é um organismo (ou parte do organismo ou comunidade de organismos) que contém informações dos aspectos quantitativo da qualidade do meio ambiente. Tais efeitos ocasionados aos biomonitores podem incluir mudanças na sua morfologia (ZAMPIERI, 2010), histologia ou estrutura celular, nos seus processos bioquímico-metabólico (incluindo as taxas de acúmulo), o seu comportamento ou sua estrutura populacional (MARKERT, 2007).

O acúmulo de metais ou poluentes nos organismos biomonitores podem demonstrar os efeitos específicos ou inespecíficos, em resposta a exposição a determinado elemento ou composto, ou número de substâncias (MARKERT, 2007; ZAMPIERI, 2010). Diferentes espécies crescendo no mesmo habitat podem apresentar diferentes níveis de metais (MARKERT, 1993). A concentração dos metais nas plantas depende da disponibilidade destes no meio e da capacidade que as plantas têm para absorver e translocar os mesmos para a parte aérea, através do floema (ZAMPIERI, 2010).

A composição de metais nas plantas pode ser regulada pela seleção biológica e ser limitada para um determinado elemento que não desempenha uma função específica no interior das plantas (KABATA-PENDIAS, 2004). A absorção destes elementos pelas plantas não está diretamente relacionada com a sua concentração total no meio, mas depende da fração disponível do mesmo e de outros fatores como o teor de nutrientes, da disponibilidade de água no solo, da área explorada pela rizosfera e da atividade microbiana do solo (ABREU et al., 2009).

Algumas espécies vegetais, por mostrarem acúmulo foliar e alterações em seus processos vitais muito evidentes, podem ser utilizadas como biomonitores

ou bioacumuladores da presença de metais (MORAES et al., 2000; ALVES et al., 2008; ZAMPIERI, 2010; CASTANHEIRO et al., 2016) fornecendo informações sobre a qualidade ambiental.

A utilização de folhas de plantas como biomonitores é conhecida e amplamente relatada na literatura (BUCHMANN, 2003; OLIVA e MINGORANCE, 2006; SAEBO, et al., 2008; MURAKAMI et al., 2012; DELJANIN et al., 2014; BONANO e PAVONE, 2015), pois acumulam poluentes da atmosfera por meio da deposição seca e úmida. Segundo Markert (1993) e Saebo et al., (2008) folhas pilosas apresentam dez vezes mais acúmulo de metais do que aquelas sem a presença destes. A utilização de árvores no biomonitoramento pode apresentar o grau de poluição ambiental; indicar as fontes de emissões dos poluentes; avaliar por um longo período a deposição de vários elementos; as técnicas de amostragem não interferem na vitalidade das árvores, somente uma pequena quantidade de folhas é retirada; é possível repetir a amostragem e a identificação de árvores com floração não é problema (MARKERT, 1993).

Dados da qualidade do ar, gerados por meio de medidas físico-químicas dos níveis de poluição, apesar de importantes, não podem ser usados diretamente para prever riscos aos qual a população está sujeita, já que os organismos vivos reagem aos poluentes aéreos e a outros fatores ambientais de maneira integrada. Dessa forma, o biomonitoramento, onde reações dos organismos são usadas para identificar e/ou caracterizar mudanças antrópicas na qualidade do ar, é mais eficaz para esse fim (ALVES et al., 2001). Na TAB. 3.1, é apresentada uma síntese das principais espécies de plantas utilizada em biomonitoramento.

TABELA 3.1 - Espécies de plantas utilizada em biomonitoramento

Espécie	Família	Nome popular	Hábito	Técnica	Método	Elementos	País	Autores
Tillandsia recurvata (L.) L.	Bromeliaceae	Bola de musgo	Epifítico	AAS	Transplante de amostras de região limpa, para região poluída.	Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn	Colômbia	Ernst Schrimpff, 1984
Tillandsia aeranthos (Loisel.) *L.B. Smith e T. recurvata* (L.) L.	Bromeliaceae	Cravo-do- mato e Bola de musgo	Epifítico e Epifítico	Análise morfológic a	Coletada na região	-	Brasil	Strehl e Lobo, 1988
Cistus inflatus e C. ladanifer	Cistaceae	Planta medicinal	Arbustivo	ICP-MS	Coletada na região	Pb	Portugal	Abreu, et al., 2009
Robinia pseudo-acacia L.	Fabaceae	Falsa Acácia – planta medicinal	Arbustivo	AAS	Coletada distante da cidade de Kayseri (22 e 25 km)	Pb, Cd, Cu, Zn	Turquia	Aksoy et al., 2000
Capsella bursa-pastoris (L.) Medic.	Brassicaceae	Planta medicinal	Herbáceo	AAS	Área urbana de Bradford	Pb, Cd, Zn, Cu	Inglaterra	Aksoy et al., 1997
Vetiveria zizanioides (L.) Nash, *Desmanthus virgatus* (L.) Willd *e Prosopis juliflora (SW) DC*	Poaceae, Fabaceae e Fabaceae	Vetiver, Jureminha e Algaroba	Herbáceo, Herbáceo e Arbustivo	AAS	O experimento foi realizado em estufa.	Pb	Brasil	Alves, et al., 2008
Pinus pinea L. *e Nerium oleander L.*	Pinaceae e Apocinaceae	Pinheiro Manso e Espirradeira	Arbustivo e Arbustivo	ICP-AES	As amostras foram coletadas próximas ao complexo industrial de Huelva	Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn e Pb	Espanha	Oliva e Mingorance, 2006
Eugenia uniflora L.	Myrtaceae	Pitanga	Arbustivo	Análise estrutural	As amostras foram coletadas na cidade de São Paulo	-	Brasil	Alves et al., 2008
Tillandsia caput-medusae e T. bulbosa	Bromeliaceae	Bromélias	Epifítico	GC-MS	Transplante de amostras de região limpa, para região poluída de Florência	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs)	Itália	Brighigna et al., 2002
Tillandsia caput-medusae	Bromeliaceae	Bromélias	Epifítico	DPASV (differentia l pulse	San José	Pb, Cu e Cd	Costa Rica	Brighigna et al., 1997

				anodic stripping voltammetry)				
Platanus acerifolia e Fraxinus pennsylvanica	Platanaceae e Oleaceae		Arbustivo e Arbustivo	ICP-OES	As amostras foram coletadas nas cidades de Buenos Aires e Montevideo	Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, e Zn,	Argentina e Uruguai	Faggi, et al., 2011
Parmelia caperata e Quercus cerris, Q. *pubescens*	Parmeliaceae e Fabaceae	Liquen e árvores	Cresce sobre rochas e nos troncos de árvores; arbustivo	AAS e ICP-ES	As amostras foram coletadas na região central de Toscana	Al, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo e Zn	Itália	Loppi et al., 1997
Avicennia marina (Forsk.) Vierh	Avicenniaceae	Mangue cinza	Arbustivo	AAS	As amostras foram coletadas em regiões estuarinas em dez localidades de Sidnei	Cu, Pb e Zn	Austrália	MacFarlane, 2002
Tillandsia capillaris	Bromeliaceae	Bromélia	Epifítico	AAS	Região Central	Cu, Pb, Zn, Co, Ni, Mn e Fe	Argentina	Pignata et al., 2002
Tillandsia capillaris Ruiz & Pav.	Bromeliaceae	Bromélia	Epifítico	Difração de raio X	Córdoba	K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, e Pb	Argentina	Rodriguez et al., 2011
Usnea spp	Parmeliaceae	Barba de velho	Cresce sobre rochas e nos troncos de árvores	ICP-MS e ICP-AES	Sibéria, Calgary e Bavaria	Ba, Cu, Zn, Cd, Sn, Pb, Th	Alemanha	Rossbach et al., 1999
Brachythecium rutabulum	Hypinaceae	Briófta	Cresce sobre rochas e no solo ou	ICP-MS e AAS	Wroclaw	Al, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V, e Zn	Polônia	Samecka-Cymerman et al., 2008

			troncos apodrecidos					
Pinus sylvestris L.	Pinaceae	Pino da escócia	Arbustivo	ICP-AES e AAS	Neuglobsow, Rösa, Leipzig-Halle, South Norway, Russia, Polônia	Al, As, B, Ca, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, W, Zr, Zn,	Alemanha	Schulz et al., 1999
Aesculus hippocastanum L. e Tilia sp. L.	Hippocastanaceae e Malvaceae	Castanha da Índia e Tilia comum	Arbustivos	ICP-MS	Belgrado	Li, Mg, Co, Y, Ce e Tl	Servia	Sucur et al., 2010
Tillandsia capillaris Ruiz *e Pav. e Tillandsia permutata* A. Cast.	Bromeliaceae	Bromélia	Epifitico	Fluorescência de raios-X	Cordoba	V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb e Br	Argentina	Wannaz et al., 2005
Pyracantha coccinea M. Roemer	Rosaceae	Basiónimo	Arbustivo	FAAS	Eskisehir	Cu, Cd,Cr, Fe, Ni, Pb e Zn	Turquia	Cicek, 2010
Aesculus hippocastanum L. e Corulys colurna L.	Hippocastanaceae e Betulaceae	Castanha da Índia e Hazel turco	Arbustivos	DPASV	Belgrado	Pb, Zn, Ni, V, Cd, Ti, As e Cu	Turquia	Tomasevic et al., 2005
Quercus petraea (Matt.), Liebl. *Tilia platyphyllos* (Scop), *Acer platanoides* (Tem.) Gams*, Acer campestre* (L.)	Fabaceae, Malvaceae e Sapindaceae	Carvalho séssil, Lima nostrale e Carvalhos silvestres	Arbustivos	ICP-AES, AAS	Viena	Al, Pb, V, S, Zn, Fe, Hg, Cu, Cr, Ni, Co, Mo, Cd, As, Sb	Áustria	Krommer et al., 2007
Spinacia oleracea L., Lepidium sativum L.,Urtica dioica L., Phacelia tanacetifolia	Amarantaceae, Brasicaceae, Urticaea, Boraginaceae	Espinafre, agrião, urtiga, facélia	Arbustivos	ICP-MS, Fluorescência de raio-X	O experimento foi realizado em estufa em Karlsruhe	Pd, Pt, Rh	Alemanha	Schafer et al., 1997
Neriun Oleander L.	Apocinaceae	Espirradeira	Arbustivo	DPV/a Voltímetro	As amostras foram coletadas na região de Palermo	Pd, Pt e Rh	Itália	Orecchio e Amorello, 2010
Lolium hybridum	Poaceae	Azavem	Forrageira	ICP-MS	O experimento foi realizado em Bouzule	Pd, Pt e Rh	França	Dan-Bajo et al., 2007
Elodea canadenses e Peltandra virginica	Hydrocharitacea e Araceae	Elódia e Flecha verde	Aquática	ICP-MS	O experimento foi realizado com plantas coletadas Rio Hudson em Nova York	Pd, Pt e Rh	Estados Unidos	Diehl e Gagnon, 2007

Phragmites australis	Poaceae	Grama	Forrageira	As amostras foram coletadas em pontos específicos na Sicilia	Pd, Pt e Rh	Itália	Bonano e Pavone, 2015
Dactylis glomeratus	Poaceae	Panasco	Forrageira	As amostras foram coletadas em pontos específicos em Londres	Pd, Pt e Rh	Inglaterra	Hoda et al., 2007

No biomonitoramento têm sido utilizadas árvores como meio para avaliar os impactos do ser humano e os naturais no meio ambiente, e estas têm sido reconhecidas como indicadores ecológicos eficientes da qualidade do ar urbano. Dada a importância do biomonitoramento ambiental, a partir da década de 90, no estado de São Paulo, foi implementado pelo Instituto de Botânica do Estado de São Paulo e pela CETESB o biomonitoramento de poluentes atmosféricos utilizando plantas (DOMINGOS et al., 2000; KLUMPP et al., 2001; CETESB, 2015). Assim, neste trabalho as folhas de *T. granulosa,* será avaliada como biomonitor da deposição seca. No início deste trabalho, a espécie foi conhecida como *T. granulosa*, devido aos estudos filogenéticos realizados por Michelangeli et al., (2013) a espécie passou a ser tratada como *Melastoma granulosa* (Desr.), também apresenta sinônimos nominais como *Pleroma granulosa* (Don), *Lasiandra fontanesiana* (DC.), *Melastoma fontanesii* (Spreng) (GRANDTNER e CHEVRETTE, 2013). É encontrada na América Latina, nos Estados Unidos e Porto Rico, no Brasil a espécie é nativa da Mata Atlântica de ocorrência na floresta pluvial da Encosta Atlântica, são encontradas no Distrito Federal e da Bahia até Santa Catarina.

A árvore de *T. granulosa* pode ser confundida com a *T. estrellensis* por apresentarem semelhanças em algumas características estruturais, assim é necessário estudo anatômico e morfológico para verificar esta diferença. Embora ambas foram catalogadas no estado do Rio de Janeiro, *T. estrellensis* apresenta distribuição mais ampla, ocorrendo também em São Paulo, Minas Gerais e Espírito Santo (GUIMARÃES e MARTINS, 1997). Contudo, em consulta ao Herbário da Universidade de São Paulo (SPF/IB), tem-se registros de *T. granulosa* na capital do estado de São Paulo (*Comun. pess.*, Dr. José Rubens Pirani, 2011).

A *T. estrellensis* é uma árvore que pode apresentar até 10 m de altura, suas folhas são pecioladas, as lâminas foliares podem variar de 11,5 a 16,2 cm de comprimento e de 3,5 a 6,2 cm de largura. A espécie pode ser reconhecida pela superfície foliar bulado-escabra, com os tricomas adpresso-ramificados na base, na face superior, e na face inferior faveolada com a presença de tricomas estrelados na base (FIG. 3.1) (GUIMARÃES e MARTINS, 1997).

T. granulosa é uma árvore que pode apresentar até 6 m de altura, suas folhas são pecioladas. Apresentam lâminas foliares de 10,5 a 16,4 cm de comprimento e de 2,8 a 5,2 cm de largura. Pode ser reconhecida pela presença de tricomas adpresso-escabros situados na face superior da folha e tricomas estrelados na base situados na face inferior, e pela presença de ramos alado (FIG. 3.2). As pétalas são apresentadas nas cores roxas ou róseas e variam de 3 a 3,3 cm de comprimento e de 2,2 a 2,7 cm de largura (GUIMARÃES e MARTINS, 1997).

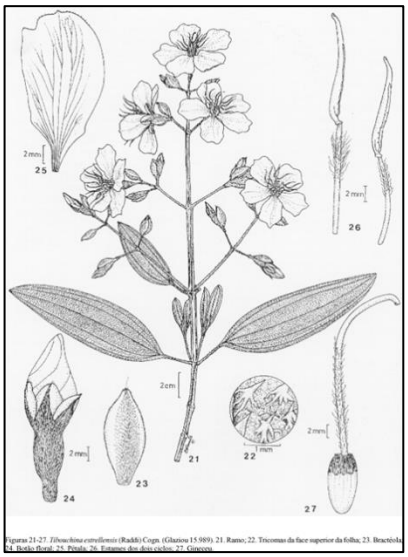


FIGURA 3.2.1 – Imagem das estruturas da *Tibouchina estrellensis*. (Fonte: GUIMARÃES e MARTINS, 1997)

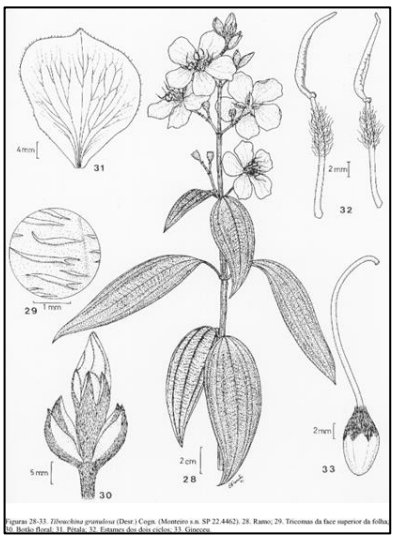


FIGURA 3.2.2 – Imagem das estruturas *da Tibouchina granulosa.* (Fonte: GUIMARÃES e MARTINS, 1997)

As diferenças estão na superfície foliar bulada na face superior, com tricomas estrigosos adpresso-ramificados na base e faveolada na face inferior em *T. estrellensis*.

Na literatura, não há trabalhos sobre a *T. granulosa* como biomonitor dos EGPs na RMSP, Soares et al., (2001) apresentam uma proposta de utilização da antocianina da espécie para titulações ácido-base em experimentos em química geral ou análise quantitativa. Melo-Junior et al., (2014) reportam variações estruturais nas espécies localizadas em áreas poluídas como injúrias e foto inibição devido a gases poluentes em Joinville, SC. Ferreira et al., (2014) estimaram a altura de mudas da espécie empregando Redes Neurais Artificiais (RNA). Assim, as folhas de *T. granulosa* serão avaliadas neste trabalho como biomonitor da deposição seca, com indicação da dispersão espacial e temporal dos EGPs. Este estudo será integrado com o tempo, uma vez que a maioria dos impactos relacionados ao MP também se relacionam à saúde da população com a exposição em longo prazo, além disso, o manejo de área verdes em centros urbanos exerce importante controle na deposição dos poluentes e para a retenção de MP.

3.3 Material Particulado (MP)

Entre os poluentes gasosos (*Aerossol*) mais frequentes na atmosfera urbana destacam-se o dióxido de enxofre (SO_2), os nitratos e óxidos de nitrogênio (NOx), o monóxido de carbono (CO), os fluoretos e os oxidantes fotoquímicos, mistura de poluentes secundários formados pela reação dos hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio na presença de luz solar, como o ozônio (O_3) e o nitrato de peroxiacetil (PAN) ($CH_3{=}OO^{-2}NO_2$). Além dos poluentes gasosos, a atmosfera urbana apresenta grande quantidade de Material Particulado ou Matéria Particulada (MP) transportada pelo vento correspondendo as partículas de diferentes tamanhos, desde ultrafinas (nanopartículas) com diâmetros inferiores a 100 nm (0,1 µm) até partículas grosseiras (BANG et al., 2004), compondo a deposição seca ou úmida podendo se tratar um termo novo (STOREMYR, 2004) nos centros urbanos. No entanto, Su (1996), CETESB, (2001) e US-EPA, (2016) utilizam o termo MP, para a mistura de partículas sólidas e gotículas líquidas suspensas no ar, ou seja, o conjunto de poluentes constituídos de poeiras, fumos, fumaças e névoas que se mantém suspensos na atmosfera devido a seu diâmetro.

As partículas sólidas (poeiras) são formadas nos processos de desintegração mecânica, apresenta morfologia irregular com diâmetro acima de 1 µm (SU, 1996; RESENDE, 2007). Os fumos, por outro lado, são partículas com morfologia esférica e diâmetros inferiores a 1 µm, formadas pelos processos de condensação ou sublimação de substâncias gasosas (SU, 1996). As fumaças são partículas sólidas, formada na queima de combustíveis fósseis, materiais asfálticos, são caracterizadas por partículas de diâmetro muito pequeno (RESENDE, 2007).

Algumas das principais fontes de MP incluem processos industriais, produtos minerais, petróleo, produtos químicos e indústrias. A fundição primária de ferro e aço são as fontes de emissões mais significativas na indústria de metais. A indústria de ferro e aço envolve o coque, ferro e produção de aço, cada uma das quais é uma fonte de emissões de partículas. A indústria de metais primários inclui a fundição de Cu, Pb e Zn, juntamente com a produção de Al. Minérios de S não transformados são convertidos para SO_2 durante a fundição, com uma porção

relativamente pequena de partículas emitidas como SO_4^{-2} e H_2SO_4. Emissões a partir do resultado da indústria mineral como produtos da produção de cimento, asfalto, rochas esmagadas, cal, vidro, gesso, tijolo, fibra de vidro, rocha fosfática, e de potássio. As partículas emitidas a partir de britagem, moagem, transporte, trituração e operações da carga tendem a serem maiores do que 15 µm (FLAGAN e SIENFELD, 1988). Na TAB. 3.2, estão apresentados os constituintes do MP, suas fontes de produção e que não apresentam diretrizes de controle.

TABELA 3.2 - Material particulado, sem controle ambiental. (Fonte: Adaptado de FLAGAN e SIENFELD, 1988)

Fonte			**Tamanho da partícula**			**Composição química**	
			15 µm	**2,5 µm**	**1,0 µm**	**Macro elementos e compostos**	**Elementos traço**
Queima de combustível	Fabricas	Carvão	15-50	5-70	1-15	Al, Ca, Fe, Si, sulfatos, orgânicos.	As, B, Ba, Be, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Ti, V, Zn, Zr.
		Óleo	95	70-95	5-20	Al, Ca, Fe, Mg, Na, sulfatos, orgânicos.	As, Ba, Br, Co, Cr, Cu, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, V.
	Industrial	Carvão	-	-	65-95	Al, Fe, Mg, Si, sulfatos, orgânicos.	As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, K, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Ti, V, Zn.
		Gás	-	-	100	Cl, Na, sulfatos, orgânicos.	-
	Comercial/institucional/ residencial	Óleo	-	-	-	Al, Ca, Mg, Zn, sulfatos.	As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, K, Ni, Pb, Se.
		Gás			100	Cl, Na, sulfatos, orgânicos.	-
Processos industriais	Metais	Ferro e aço	-	35-99	30-95	Al, C, Ca, Cr, Fe, K, Mg, Mo, Pb, Si, Zn, sulfatos, orgânicos.	Ag, As, Br, Cd, Cs, Cu, F, I, Mo, Ni, Rb, Se, Sn, Sr, V, Zr.
		Alumínio (primária)	90	75	35-45	Al, C, Ca, F, Fe, Na.	-
		Cobre (primária)	-	20-95	70	Cu, Pb, S, Zn.	Ag, Al, As, Cd, Hg, Sb, Se, Si, Te.
		Zinco (primária)	-	90-98	-	Cd, Fe, Pb, S, Zn.	Cu, Hg, Mn, Sn.
		Ferro fundido	70-95	65-90	65	-	-
Produtos minerais	Cimento		80	30	5-30	Al, C, Ca, Cl, K, Mg, Na, Si, carbonatos, sulfatos.	Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, F, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Ti, Zn.
	Asfalto		10-15	1-2	<1/2	Al, C, Ca, Fe, K, Mg, Si, sulfatos.	Ag, As, Ba, Cr, Ti.
	Cal		-	25-50	5	Ca, Fe, Mg, Se, Si, carbonato.	-
	Gipsita		-	-	20	Al, C, Ca, Mg, Na, sulfatos.	As, Ba, Br, Cd, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr, Y, Zn.
	Brita		-	-	1-2	Ca, Si, P.	Ba, Cu, Fe, K, Mn, Sr.
	Petróleo		-	-	50-90	Asfalto, coque, ácido sulfúrico misto, cinzas, fuligem.	-

Produtos químicos	Ácido sulfúrico	-	40-95	10-55	Ácido sulfúrico misto.	-
Outros	Processamento de grãos	15	1	0	Orgânicos.	
	Papel e celulose	90-95	70-80	-	Ca, Mg, Na, carbonetos, sulfatos.	
	Deposição de resíduos sólidos Incineração	45	35	-	-	-

Outra fonte de MP, que apresenta diretrizes de controle é aquela que ocorre pela emissão veicular. As emissões veiculares têm papel importante na fonte de MP devido ao grande número de veículos motorizados. Assim, os veículos são responsáveis pela poluição dos centros urbanos, com o excesso de MP na atmosfera. As composições química e física do MP, depende da localização física, época do ano e o tempo de permanência na atmosfera. O MP é composto de partículas grossas e finas; sendo que as partículas grandes em suspensão (MP_{10}) apresentam diâmetro entre 2,5 µm e 10 µm, a sua vida útil é de minutos a horas, e seu percurso varia de menos de 1 a 10 km (FIERRO, 2000). Castanheiro et al., (2016) reportam a composição química do MP_{10} para os elementos Cr, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb identificados como espécies relacionadas ao trafego rodoviário. O MP_{10} difere das partículas finas de acordo com as características morfológicas e a importância para a saúde pública.

As partículas finas apresentam diâmetro inferior a 2,5 µm ($MP_{2,5}$) e são as consideradas de maior relevância para a saúde pública (CHEN et al., 2016), por serem inaláveis. Estas partículas são formadas a partir do gás e da condensação de alta temperatura vapores durante a combustão, e são formadas por várias combinações de compostos de sulfato, de nitrato, de carbono, amônia, íon de hidrogênio, compostos orgânicos, metais (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn e Fe), água e partículas vinculadas (FIERRO, 2000; CHEN et al., 2016). Estes metais podem mudar a forma química e acumular-se em organismos vivos após serem remobilizados, ocorrendo o processo de adaptação, assim estes organismos podem apresentar concentrações muitas vezes maiores do que os presentes no ambiente (BAKER,1994). O tempo permanência do $PM_{2,5}$ na atmosfera é longo, em torno de duas semanas ou mais. Estas partículas podem ser transportadas por longas distâncias e, consequentemente, têm um impacto regional, que cobre uma grande área urbana (IGNOTTE et al., 2010).

Segundo Geng et al., (2015), as emissões de MP a partir da injeção direta do motor a gasolina são classificadas em três grupos, ou seja, as partículas com diâmetro < 30 nm (forma a nucleação), 30 nm < diâmetro < 100 nm (forma de acumulação) e diâmetro > 2,5 µm (forma grosseira). As partículas mais pequenas

podem levar ao aumento na toxicidade, devido à maior área superficial específica e de adsorção de produtos químicos nocivos à saúde da população. Em motores utilizando baixa proporção de metanol na mistura dos combustíveis metanol-gasolina, diminuem a concentração de MP na forma de nucleação e de acumulação. Há três processos diferentes para a formação do MP, a formação da partículas, acumulação e oxidação. A nucleação é formada pela combustão dos hidrocarbonetos (HC) e S. Com o aumento da queima de combustível no interior do cilindro no motor, ocorre altas emissões de HC e das partículas primárias, além da matéria volátil. Assim, as concentrações das partículas de nucleação aumentam com o aumento da carga do motor. A temperatura do cilindro e a temperatura do escape aumentam significativamente com o aumento da carga do veículo, ocorrendo as partículas de acumulação e de oxidação (GENG et al., 2015).

O aumento progressivo do MP no ambiente, principalmente em resposta às atividades industriais, agrícolas e urbanização, é de interesse crescente e pertinente na sociedade em decorrência dos malefícios que esses poluentes ocasionam aos ecossistemas e à saúde humana (CARVALHO-OLIVEIRA et al., 2017; CHEN et al., 2016). A ocorrência de áreas degradadas pela poluição torna-se cada vez mais frequente e preocupante (ALVES et al., 2008), os metais constituintes da poluição depositam e acumulam-se frequentemente no ambiente, sendo então acessíveis para os seres vivos e ao homem.

Os impactos na saúde humana podem ser classificados em aqueles que podem ocorrer imediatamente após a exposição e aquelas que tenham resposta gradual como doenças vasculares, respiratórias, neurológicas e até mesmo o câncer (CARVALHO-OLIVEIRA et al., 2017). Estudos sobre MP na saúde humana avaliam a exposição em longo prazo, estes geralmente fornecem estimativas mais altas de mortalidade do que os estudos de séries temporais, que avaliam a exposição em curto prazo (BELL et al., 2008). Em consequência de aumentos na poluição aérea o número de internações também aumenta, devido a doenças respiratórias em crianças, de 1,8% na cidade do Rio de Janeiro e de 6,7% em São Paulo. Mesmo dentro de níveis aceitáveis de poluição atmosférica principalmente

o MP, está associado à diminuição da função respiratória de crianças residentes no Rio de Janeiro (CASTRO et al., 2009).

A evidência da presença do MP, mais importante e relevante pode não ser óbvia ou diretamente visível a olho nu, só é possível com o auxílio de microscópio acoplado a softwares específicos. Com isso, são obtidas as imagens que possuem um significado implícito e cuja interpretação pode variar de acordo com as necessidades e normas vigentes para estimar o risco a população.

3.4 Metrologia Ambiental

Estimar o risco para a saúde da população em razão da poluição do ar é um primeiro passo para o planejamento e implementação de ações passando a um ambiente mais saudável. A produção de dados tecnicamente bem embasados é fundamental para a formulação de políticas públicas e tomada de decisões que promovam o desenvolvimento socioeconômico e que levem em conta questões ambientais e a qualidade de vida de seus habitantes (GOUVEIA et al., 2006). Ao estudar ambientes urbanos, onde a poluição por metais e MP são de interesse para a avalição de risco, a acessibilidade às amostras de solo pode ser altamente prejudicada devido à cobertura do solo por estradas, passeios e edifícios. No entanto, a vegetação urbana é geralmente generalizada nas cidades, proporcionando superfícies naturais para a deposição e imobilização de partículas pequenas (CASTANHEIRO et al., 2016), gerando dados de maior qualidade.

Dê acordo com os autores Chapman e Smith, (2012) a orientação lógica com base no risco permite a utilização do senso comum, em que a incerteza pode ser reduzida ou não pode ser reduzida e ser limitada. Segundo estes mesmos autores, há três formas de reduzir incerteza:

- ✓ Conhecimento imperfeito - através da obtenção de conhecimento adicional necessário na medida do possível;
- ✓ Erro humano - por meio da implementação de controle de qualidade/garantia de qualidade adequada;

- ✓ Simplificação do mundo real - aumentar o realismo (por exemplo, ir além das diretrizes numéricas).

Estocasticamente (variabilidade natural; "ruído") não pode ser reduzida, mas os limites temporais e espaciais podem ser estimados/descritos com as incertezas.

A incerteza é uma ferramenta fundamental no processo de tomada de decisão para a avaliação de risco. Com o acréscimo das concentrações de compostos que precisam ser monitorados, não só porque novos compostos têm sido introduzidos no ambiente como os EGPs, mas porque muitos compostos aparentemente inofensivos no passado são agora reconhecidos como agressores ambientais (CARDOSO et al., 1997). Além disso, é importante salientar que o planejamento deve ser cuidadoso e sistêmico, abrangendo o pré-estabelecimento dos procedimentos analíticos e de amostragens para que os resultados sejam representativos e reprodutíveis. Para este trabalho a incerteza de medição é constituída por duas componentes, a derivada do processo analítico e a incerteza derivada da amostragem de uma folha, que utilizando desta amostra em um ponto de coleta específico para representar o todo amostrado, que no caso é RMSP.

3.4.1 Incerteza analítica

Segundo a EURACHEM/CITAC (2000) e Ulrich (2011) a incerteza analítica envolve vários procedimentos para identificação e quantificação das fontes de incerteza. Cada contribuinte da incerteza se refere como um componente da incerteza ou fonte da incerteza, assim é necessário descrever as etapas envolvidas (FIG. 3.3.1) na determinação dos EGPs.

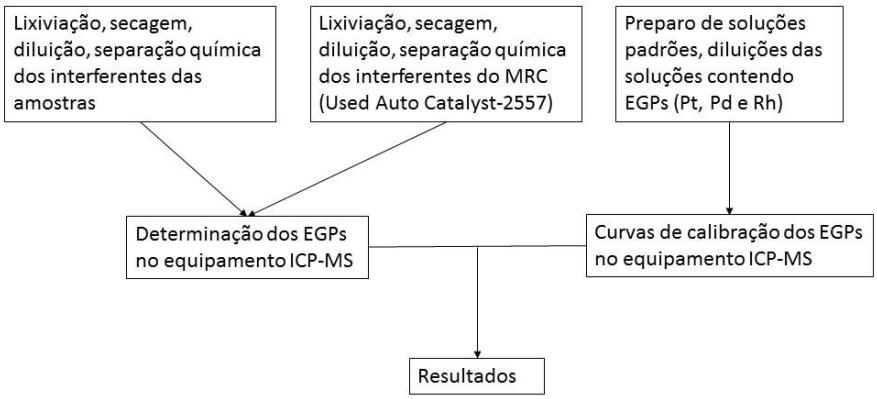


FIGURA 3.3.1 – Esquema representativo das etapas envolvidas para determinação da Incerteza analítica

O diagrama de causa e efeito foi construído para identificação destas fontes (FIG. 3.3.2), e as equações para determinação das incertezas estão descritas a seguir, de acordo com a EURACHEM/CITAC, (2012).

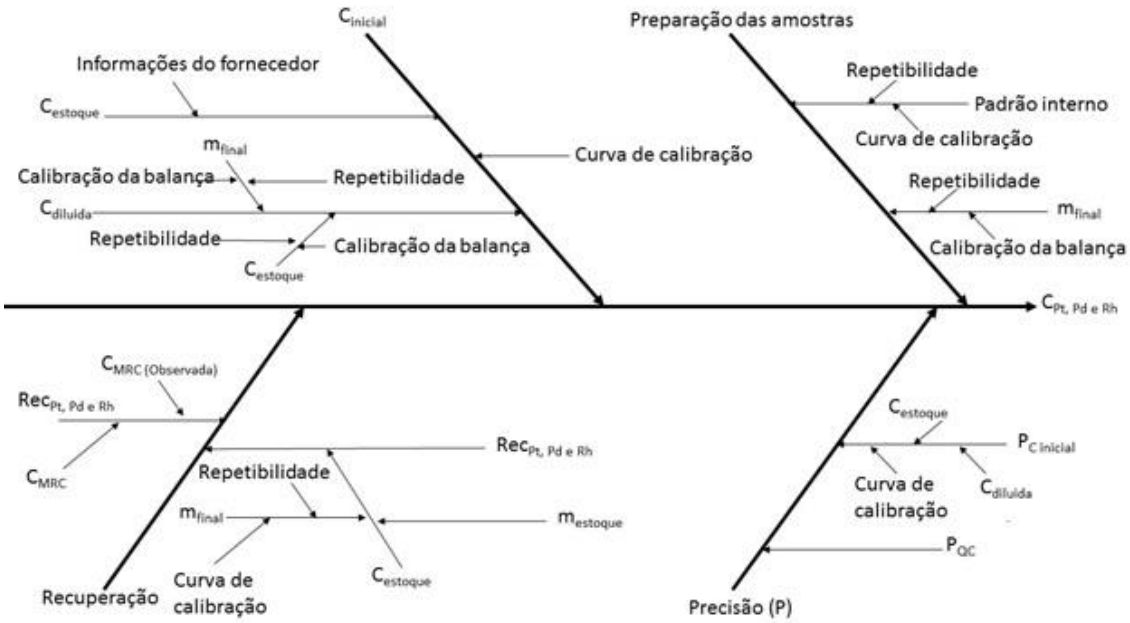


FIGURA 3.3.2 – Diagrama de Ishikawa das etapas envolvidas para determinação da Incerteza analítica dos EGPs

A equação (Eq. 1) é utilizada para calcular a incerteza dos EGPs na alíquota analisada, sendo concentração inicial $C_{inicial} = C_0$, assim:

$$u\,C_0 = \frac{S}{B_1} \times \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m} + \frac{(C_0 - \bar{c})^2}{\sum_{i=1}^{m}(c_j - \bar{c})^2}} \qquad \text{(Eq. 1)}$$

Onde:

S é desvio padrão residual, dado por:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{m}\left(A_j - (B_0 + B_1 \times C_i)^2\right)}{m-2}} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

Onde:

A_j é o o valor em cps da resposta do ICP-MS de cada solução utilizada para a curva de calibração;

B_0 é o coeficiente linear da equação da curva de calibração;

B_1 é o coeficiente angular da equação da curva de calibração;

C_i é a concentração real de cada solução de EGPs utilizada no preparo da curva de calibração;

m é o número total de medições realizadas para a verificação do ICP-MS;

n é o número de medições realizadas para determinar a $C_{inicial}=C_0$;

C_0 é a concentração elementar estimada do analito nas soluções amostra (em µg kg^{-1});

c_j é a concentração medida de cada solução utilizada na curva de calibração;

$\bar{c}$ é o valor médio de concentração das soluções padrão utilizadas na calibração.

A incerteza da solução padrão estoque é calculada de acordo com a equação:

$$u_{estoque} = C_{estoque} \sqrt{\left(\frac{u_{pad}}{C_{pad}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_p}}{m_p}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_f}}{m_f}\right)^2} \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Onde:

$C_{estoque}$ é a concentração real calculada da solução padrão estoque (µg g^{-1});

u_{pad} é a incerteza da solução padrão informada no certificado (µg g^{-1});

C_{pad} é a concentração da solução padrão informada no certificado;
u_{mp} é a incerteza da massa da solução padrão pesada (g);
m_p é a massa da solução padrão pesada (g);
u_{mf} é a incerteza da massa final da solução padrão preparada (g);
m_f é a massa final da solução padrão preparada (g).

As incertezas das soluções diluídas foram calculadas conforme equações:

$$u_{10} = C_{10}\sqrt{\left(\frac{u_{estoque}}{C_{estoque}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_t}}{m_t}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_f}}{m_f}\right)^2} \quad \text{(Eq.4)}$$

$$u_{100} = C_{100}\sqrt{\left(\frac{u_{C_{10}}}{C_{10}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_t}}{m_t}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_f}}{m_f}\right)^2} \quad \text{(Eq. 5)}$$

Onde:
C_{10} e C_{100} são as concentrações calculadas para as soluções de 10 µg g^{-1} e 100 µg g^{-1};
u_{mt} e u_{mf} é a incerteza da massa transferida para preparação das soluções e incerteza da massa da solução final preparada, respectivamente.

A taxa de recuperação (R) é calculada de acordo com os procedimentos de preparado do MRC, a solução inicial do MRC preparada tem incerteza calculada (u_{sol}) a partir dos dados obtidos do certificado do MRC e das incertezas da massa utilizada e da massa final da solução preparada utilizando as equações 6-9.

$$u_{sol} = C_{sol}\sqrt{\left(\frac{u_{MRC}}{C_{MCR}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{MRC}}}{m_{MRC}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_f}}{m_f}\right)^2} \quad \text{(Eq.6)}$$

Onde:
C_{sol} é a concentração calculada da solução do MRC;
u_{MRC} é a incerteza dos EGPs no MRC, informada no certificado;
C_{MRC} é a concentração dos EGPs no MRC, informada no certificado;

u_{mf} é incerteza na massa pesada do MRC e incerteza da massa da solução final preparada, respectivamente;
m_{MRC} é a massa pesada do MRC utilizada na preparação da solução;
m_f é a massa final da solução preparada.

A incerteza da recuperação é calculada de acordo com a taxa de recuperação,

$$u_{R_m} = R_m\sqrt{\left(\frac{u_{sol}}{C_{sol}}\right)^2 + \frac{{S_{obs}}^2}{n \times {C_{obs}}^2}} \qquad \text{(Eq. 7)}$$

Onde:

R_m é a taxa de recuperação ($R_m = C_{obs}/ C_{CRM}$);
u_{sol} é a incerteza da solução do MRC preparada;
C_{sol} é a concentração calculada (esperada) da solução do MRC preparada,
S^2_{obs} é o desvio padrão das medidas realizadas, ao quadrado;
C^2_{obs} é a concentração observada ou obtida (real) da solução do MCR analisada, ao quadrado;
n é o número de medidas realizadas.

A massa (m) da solução e a massa final (m_f), das soluções preparadas, contribuem para a repetibilidade e da verificação da calibração da balança. Assim, os componentes de incerteza de medição da massa são combinados para fornecer a incerteza padrão combinada u_c (m_f) da massa final, utilizando a equação:

$$u\ (m) = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2} \qquad \text{(Eq. 8)}$$

Onde:
u_1 é a incerteza da repetibilidade;
u_2 é a incerteza padrão combinada, obtida do certificado de calibração da balança.

A incerteza padrão combinada (u) para a concentração de cada elemento foi estimada por meio da equação:

$$u_{C_{Pd,Pt,Rh}} = C_{Pd,Pt,Rh} \times \sqrt{\left(\frac{uC_0}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{u\left(Sol_{100\frac{ng}{g}}\right)}{Sol_{100\frac{ng}{g}}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_f)}{m_f}\right)^2 + \left(\frac{u(R)}{R}\right)^2 + \left(\frac{u(pad\ interno)}{m_{pad\ interno}}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2}$$

(Eq. 9)

A incerteza expandida (U) foi obtida pela multiplicação da incerteza padrão combinada pelo fator k. O valor do fator utilizado é geralmente igual a 2, para um nível de confiança de 95%. Portanto, a incerteza expandida foi calculada de acordo com a equação:

$$U = u_C \times 2 \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Para k=2, com 95% de confiança.

Assim, a concentração de cada elemento com incerteza associada foi de acordo com a equação 11.

$$C_{elem} = x \pm u\frac{ng}{m^2} \qquad \text{(Eq. 11)}$$

3.4.2 Incerteza da amostragem

Na literatura, não há um modelo específico para determinação da incerteza da amostragem ambiental envolvendo deposição seca, pois envolvem análises empíricas de dados relacionados as características do meio ambiente, que são os efeitos estocásticos difíceis de quantificar, como fluxo ascendentes e descentes das correntes de vento, natural e as causadas pelas velocidades dos veículos, que podem ressuspender a deposição seca e o MP. Além de outros interferentes causados pela ação do homem.

Por outro lado, as incertezas causadas pela etapa de amostragem podem ser divididas em duas categorias os efeitos sistemáticos e os aleatórios, sendo cada um causado por um conjunto definido de fontes. De modo geral, os efeitos sistemáticos são difíceis de quantificar em amostras ambientais, mas muitas vezes são possíveis de evitar, ao passo que os efeitos aleatórios são mais fáceis

de quantificar, mas mais difíceis de evitar (GRON et al., 2007) na população amostrada.

Existem duas abordagens amplas para a estimativa da incerteza. Um deles, descrito como "empírico", "experimental", "retrospectivo" ou "de cima para baixo", usa o nível de replicação de todo o procedimento de medição para fornecer uma estimativa direta da incerteza para o resultado final da medição. O segundo é descrito como "modelagem", "teórico", "preditivo" ou "de baixo para cima", visa quantificar todas as fontes de incerteza individualmente e, em seguida, usa um modelo para combiná-las. Essas abordagens não são mutuamente exclusivas. O método empírico pode ser adaptado para estimar as contribuições para a incerteza de um ou mais efeitos ou classes de efeito. Ambas as abordagens podem ser utilizadas de forma útil para estudar o mesmo sistema de medição, se necessário. A aplicabilidade das duas abordagens varia entre os diferentes materiais a serem amostrados (RAMSEY e ELLISON, 2007).

Modelo empírico “duplicado” será utilizado para a análise da incerteza de amostragem deste trabalho tendo o ponto de coleta JAB representativo de todo o plano amostral. Como em cada nó do ramo há duas folhas de *T. granulosa* o método será duplicado. As amostras duplicadas são obtidas repetindo o mesmo protocolo de amostragem, com variações permitidas (angulação de coleta dos ramos) que refletem a ambiguidade no protocolo de amostragem. As amostras em duplicata são obtidas utilizando um único protocolo de amostragem e por uma única pessoa (amostrador). Ambas as amostras duplicadas estão sujeitas a preparação física resultando em duas amostras de teste separadas (RAMSEY e ELLISON, 2007).

3.5 Catalisadores veiculares

Nos últimos anos tem ocorrido um aumento acentuado de platina (Pt), paládio (Pd) e ródio (Rh) no meio ambiente, estes metais preciosos apresentam extensa aplicação nos catalisadores de gases do escape veicular (LASSI et al., 2004). Desde a década de cinquenta são realizados experimentos com

catalisadores veiculares/conversores catalíticos para o controle da poluição veicular. Os catalisadores usados na oxidação de compostos orgânicos voláteis podem ser divididos em três classes principais: óxidos metálicos simples ou mistos, metais nobres suportados e combinações de metais nobres/óxido metálico. Os mais utilizados são metais nobres Pt, Pd e Rh e óxidos de metais de transição (cobre (Cu), titânio (Ti), vanádio (V), cobalto (Co), níquel (Ni) e manganês (Mn)) que são também, em geral, eficientes na oxidação do monóxido de carbono (CO) (RANGEL e CARVALHO, 2003; CÓNSUL et al., 2007).

A Pt é um dos principais componentes dos catalisadores de exaustão de automóveis seguida pelo Pd. O Pd pode também ser combinado com a Pt para formar o catalisador bi-metálico. Apesar do alto custo desses metais, as primeiras gerações de catalisadores de oxidação continham a combinação de Pt e Pd numa razão entre 2,5:1 e 5:1 (cerca de 0,05% de metais preciosos totais suportados em alumina, contendo óxido de cério (CeO_2) e de lantânio (La_2O_3) e na quantidade de 0,002 a 0,003 g por veículo (RANGEL e CARVALHO, 2003).

A segunda geração de catalisadores surgiu por volta de 1979, como consequência da restrição das exigências dos padrões de emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), que não deveriam ultrapassar 0,6 g/Km, o metal mais promissor para essa geração de catalisadores de redução o rutênio (Ru) apresentou baixa estabilidade térmica, nas condições de operação, o que inviabilizou o seu emprego comercial (RANGEL e CARVALHO, 2003).

Na década de 80, diante dos novos desafios relacionados à economia de combustível e às novas velocidades de operação resultaram em temperaturas mais elevadas e atmosferas mais oxidantes nos catalisadores. Estes fatos causaram a reação do Rh com a alumina, dando origem a espécies ródio-aluminato inativas, levando à desativação do catalisador e ao desenvolvimento dos sistemas de terceira geração (BARTALOMEW, 2001; RANGEL e CARVALHO, 2003). Em 1990, ocorreu a aplicação do Pd como componente dos catalisadores automotivos e, em 1995, esse sistema pode ser comercializado (RANGEL e CARVALHO, 2003).

Desde a década de 90, o uso do Pd continua em expansão especialmente em veículos com altas temperaturas de operação e baixas razões ar/combustível. O catalisador de três vias típico é constituído por um óxido refratário (especialmente alumina) e estabilizadores (ZrO_2, MgO, CaO, SnO, Y_2O_3, TiO_2, ZnO, B_2O_3, P_2O_5, SnO_2, Bi_2O_3 ou SiO_2), podendo conter ou não promotores de óxidos alcalinos (Li_2O, Na_2O, K_2O ou Cs_2O) e sempre possuem pelo menos um metal nobre (Pt e Pd sozinhos ou associados a Rh, Ítrio (Y) e/ou Rh), sendo o Rh, o componente principal. A carga de metal nobre é de aproximadamente 1 g L^{-1}, com a relação Pt/Rh é de 10/1. Dessa forma, o que distingue os vários catalisadores são os metais nobres presentes e os aditivos metálicos básicos como Cu, V, cromo (Cr), ferro (Fe), Co ou Ni. Além dos metais nobres, o CeO_2 ou a mistura deste com o La_2O_3 são adicionados para aumentar a estabilidade térmica da alumina e estabilizar as perturbações geradas entre o ar e o combustível (BARTOLOMEW, 2001; RANGEL e CARVALHO, 2003) evitando a queda de atividade do catalisador.

A estrutura interna do catalisador é constituída por um monólito de cerâmica (cordierita) com baixo coeficiente de expansão térmica, com milhares de poros conhecido como *honeycomb* (colmeia). Apresenta uma camada fina, com grande área de superficial, do material catalítico ativo. Esta camada varia de 20-150 µm de espessura, e é conhecida como *washcoating* (revestimento lavável) com área de aplicação de 100 m^2 g^{-1}. O processo de fabricação é por extrusão com uma mistura de argila, talco, óxido de alumínio e água, e vários aditivos orgânicos, que são desidratados e queimados a altas temperaturas. Durante este processo é formado a cordierita $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$, revestida com fibras inorgânicas (lã de rocha), vermiculite e ligante orgânico. No primeiro uso, a temperatura decompõe o aglutinante e esfolia o vermiculite, como a força de expansão é alta, esta exerce uma pressão acentuada sobre o monólito que o mantém firmemente aderido no revestimento de aço inox durante a vida útil do veículo (TWIGG, 2007).

A queda de atividade dos catalisadores automotivos é um processo intrínseco que envolve vários mecanismos como o envenenamento, a incrustação, degradação térmica, formação de compostos de vapor acompanhada de transporte de vapor-sólido e/ou reações sólido-sólido, e o atrito/esmagamento, portanto, as

causas de desativação podem ser químicas, mecânicas e térmicas (FORZATTI e LIETTI, 1999; BARTHOLOMEW, 2001; ZOTIN et al., 2001). A desativação química ocorre por meio de adsorção irreversível nos poros, por outro lado, a adsorção reversível da contaminação ocasiona o bloqueio físico/químico dos poros. Já na desativação mecânica o processo está relacionado com as fraturas causadas pelo choque térmico, impacto ou atrito (ZOTIN et al., 2005).

A classificação relativa do impacto que cada um dos elementos que causam o envenenamento químico (S, P, C, Si, Ca, Zn e Fe) sobre a capacidade de oxidação catalítica de CO/Hidrocarbonetos (HC) é imprecisa (GALISTEOA et al., 2004). O S e o P podem ser responsáveis pelo processo de desativação dos catalisadores veiculares, pois estão em maiores concentrações nos combustíveis, o que facilita a interação com a alumina (BARTHOLOMEW, 2001).

A desativação térmica dos catalisadores ocorre pela perda da superfície catalítica devido ao crescimento dos cristalitos da fase catalítica, perda da área de suporte devido ao colapso do suporte e da área da superfície catalítica devido ao colapso dos poros em cristalitos de fase ativa, e/ou as transformações químicas de fase catalítica para a fase não catalítica. No caso da desativação física, a incrustação é um dos processos intrínsecos mais importantes, pois ocorre a deposição de espécies a partir da fase fluida na superfície do catalisador, resultando na perda de atividade devido ao bloqueio dos poros. Em fases avançadas ocorre o entupimento dos vazios por C e coque, desintegração do catalisador em partículas (ARGYLE e BARTHOLOMEW, 2005) de EGPs para o meio ambiente.

Na atualidade, as questões ambientais referem-se aos poluentes que causam danos à saúde humana e aos seres vivos de maneira geral, além de alterar os ecossistemas. Localizar e identificar evidências destas alterações, bem como identificar os potenciais causadores é muito desafiador e mais difícil e exigente do que possa parecer àqueles que não estão familiarizados com avaliação de amostras ambientais de centros urbanos, como os resíduos dos catalisadores veiculares no caso os EGPs.

3.6 Elementos do Grupo da Platina (EGPs)

Durante as últimas décadas, tem sido descrito que as concentrações dos EGPs no caso Pt, Pd e Rh tem aumentado significativamente no meio ambiente (SIMITCHIEV et al., 2008). Concentrações altas de Pt (2000 ng g^{-1}), Pd (1000 ng g^{-1}) e Rh (100 ng g^{-1}) são descritas principalmente em regiões próximas a rodovias e avenidas dos centros urbanos (PRICHARD e FISHER, 2012), sendo que o background natural dos EGPs no ambiente, pode variar de 1-3 ng g^{-1}, exceto em alguns casos de ocorrências geológicas (PRICHARD e FISHER, 2012).

A principal razão para valores elevados dos EGPs é que mais de 50% de toda a Pt e Pd do mundo está sendo utilizada na produção de conversores catalíticos automotivos, os catalisadores (PRICHARD e FISHER, 2012). Os catalisadores foram introduzidos a partir da década de 70, para remover o monóxido de carbono, óxidos nitrosos e hidrocarbonetos dos gases do escape de veículos (SIMITCHIEV et al., 2008).

A liberação dos EGPs em forma de partículas, principalmente no estado elementar ou como óxidos, é ocasionada pela abrasão física dos catalisadores. Os nano cristais de EGPs estão ligados à micropartículas de óxido de alumina no revestimento interno do catalisador (SIMITCHIEV et al., 2008).

Os EGPs têm sido descritos em diferentes tipos de resíduos urbanos, folhas de plantas, poeira de rodovias, sedimentos de rios, lagos, gelo e neve (BENCS et al., 2003; PRICHARD e FISHER, 2012). Os EGPs como poluentes também foram observados em altas altitudes e distantes de áreas urbanas ou de alto trafego veicular (BENCS et al., 2003). Indicando o impacto da contaminação, em larga escala dos catalisadores veiculares, podendo ser atingida a troposfera (BENCS et al., 2003). A dispersão da platina em ambientes urbanos devido ao uso generalizado de conversores catalíticos levou a preocupações com a sensibilização no público em geral.

Na literatura já foram reportados trabalhos de bioacumulação dos EGPs em animais e seres humanos. Em animais, dentre eles o isopoda de água doce

Asellus aquaticus em ecossistemas naturais de Madri (Espanha) e em condições laboratoriais. *A. aquaticus* coletados em um rio urbano apresentaram (Média ± DP) de 155,4 ± 73,4, 38,0 ± 34,6 e 17,9 ± 12,2 ng g-1 (peso seco) para Pd, Pt e Rh, respectivamente, a exposição demonstrou que a bioacumulação de EGPs é dependente do tempo e a taxa de absorção que pode ser atribuída às transformações dos EGPs no meio ambiente (MOLDOVAN et al., 2001). Em ratos com experimento de laboratório, a inalação por 90 dias de partículas de óxido de alumínio (5 µm) carregada com partículas de Pt (<4 nm) demonstrou que 30% a biodisponibilidade de Pt no fluidos e tecidos corporais destes animais (ARLETE et al., 1999)

Vaughan e Florence (1992) verificou Pt no sangue, cabelo e urina de 21 adultos em Sydney (Austrália) e três adultos da área relativamente não contaminada de Lord Howe Island (Austrália). As concentrações medianas de platina nas amostras dos residentes em Sydney foram: sangue total 0,56 c; cabelo 3,84 µg Pt kg^{-1}; urina 0,18 µg Pt L^{-1} (0,23 µg de Pt g de creatinina). Para amostras de fezes, a concentração mediana de platina foi de 10,5 µg Pt kg^{-1} de matéria seca. A excreção de platina durante um período de 4 dias foi medida em um adulto do sexo masculino. A excreção urinária de platina foi entre 0,76 e 1,07 µg Pt dia^{-1} e nas fezes estava entre 0,61 e 0,73 µg Pt dia^{-1}.

Estes autores também mediram as concentrações de Pt em vários produtos alimentares de Sydney e variaram de 8,11 µg kg^{-1} para fígado e 0,13 µg kg^{-1} para leite integral. Esta informação e as quantidades desses alimentos em dietas hipotéticas para australianos foram utilizadas para calcular a ingestão dietética total de Pt. A absorção de Pt a partir do intestino foi estimada em pelo menos 42% e, portanto, a dieta contribui substancialmente para a ingestão total de Pt pelo ser humano.

Os EGPs, nos seres humanos causam hipersensibilidade de reação (WATSKY, 2007), primariamente com sintomas respiratórios ou urticarias e depois as dermatites. Os trabalhadores expostos à Pt em refinarias e instalações de

fabricação de catalisadores estão em maior risco devido à exposição a partículas entre 4 e 9 µm.

Santucci et al., (2000) estudou 153 trabalhadores, expostos de forma variável em uma refinaria de Pt e foram testados com EGPs, bem como alérgenos padrão. Foram também testados 800 pacientes com dermatite de contato (749 pacientes) ou urticária (51 pacientes). Não foram observadas reações alérgicas positivas EGPs em pacientes de fora da refinaria. Dos 153 trabalhadores, foram observadas reações positivas ao teste de *Patch* em 2 indivíduos com dermatite nas mãos e 2 com urticária e asma. 22 trabalhadores, 18 dos quais apresentavam sintomas respiratórios, tiveram pelo menos uma resposta positiva ao teste de *Prick*. Quando o cloreto de paládio faz parte da série padrão, os resultados positivos são observados entre 2,5% e 10% dos pacientes testados.

Gioacchino et al., (2004) demostrou que a maioria dos sais de Pt são ativos no sistema imunológico *in vitro* e que os compostos de Pt e amônia clorada são os mais imunocitotóxicos. Apresentaram a importância da especiação na imunotoxicidade de Pt, que pareceu ser a variável mais importante em relação aos efeitos da Pt na proliferação de linfócitos e liberação de citosinas. Os mecanismos responsáveis por tais efeitos requerem uma elucidação, em particular relação com a absorção celular, distribuição intracelular, ligação e metabolismo do metal.

O risco atual para a população em geral poder ser moderado no presente, mas pode mudar se as concentrações dos EGPs no meio ambiente aumentar. No Brasil, até o momento, só há dois trabalhos de análise dos EGPs em solo (Morcelli et al., 2005) e em poeira de estrada (Ribeiro et al., 2012). E atualmente não há normas que regulamentem os níveis dos EGPs, assim o monitoramento é necessário devidos aos riscos ecológicos e de saúde pública, e ao aumento de suas frações no meio ambiente. Técnicas instrumentais sensíveis, como a espectrometria de massa atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é muito utilizada para a determinação dos EGPs em materiais ambientais e biológicos. No entanto, a análise é geralmente altamente sofisticada por causa das frações muito baixa dos elementos e suas matrizes complexas. Por estas

razões é geralmente necessária a separação preliminar dos EGPs tais como, co-precipitação, extração líquido-líquido, extração em fase sólida, troca iônica, pré-concentração no reator e extração no ponto névoa foram aplicadas para este fim, mas a ênfase deve ser colocada sobre a validação do método que é bastante problemático, especialmente no caso do Pd (SIMITCHIEV et al., 2008).

A técnica de ICP-MS é uma preferida técnica comumente utilizada para determinação de ultra traços como Rh, Pd e Pt devido a seus baixos limites de detecção e capacidade multielementar. No entanto, foi relatado na literatura que as interferências espectrais decorrentes dos principais constituintes das amostras dificultam a análise dos EGPs em espectrômetros quadrupolo (ICP-MS) (SIMITCHIEV et al., 2008).

O uso de HCl para a digestão das amostras pode dificultar a quantificação dos EGPs, devido a formação de cloro compostos. Além disso, os íons ^{63}Cu, ^{65}Cu e ^{66}Zn podem recombinar com gás do plasma (^{40}Ar) produzindo íons poliatômicos ocasionando os interferentes para ^{103}Rh, ^{105}Pd e ^{106}Pd. E, o ^{206}Pb que é duplamente carregado interfere no ^{103}Rh (BENCS et al., 2003; SPADA et al., 2012).

Nas interferências poliatômicas também se formam, a partir dos óxidos de ^{87}Rb, ^{87}Sr, ^{89}Y, ^{90}Zr e ^{179}Hf que estão presentes em concentrações muito mais altas do que os EGPs, nas amostras ambientais. Como o HCl é necessário para dissolver Pt e Pd a partir de sua forma de partícula, o número e as interferências durante as análises com o ICP-MS são aumentadas em comparação quando a matriz digerida com ácido típico, isto é, HNO_3, HF e H_3BO_3 (SPADA et al., 2012).

Os autores Spada et al., (2012) e Bozlaker et al., (2013) descreveram a metodologia para análise dos EGPs utilizando água régia para digestão das amostras de poeira de rua. Os autores descrevem que antes das análises no ICP-MS, as amostras são submetidas a separação por troca iônica e os interferentes, ^{63}Cu, ^{65}Cu, ^{66}Zn, ^{85}Rb, ^{88}Sr, ^{89}Y, ^{90}Zr, ^{179}Hf e ^{206}Pb, podem ser removidos.

Análises de elementos em níveis de ultra traços (ng g^{-1} ou pc g^{-1}) como dos EGPs, descrito anteriormente, devem se planejadas em detalhes, pois podem tornar os dados adquiridos incoerentes. Assim, no próximo capítulo estão descritos os materiais e metodologias realizadas neste extenso trabalho.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi dividido em quatro etapas, pois o resultado de uma etapa levou a elaboração da etapa seguinte, seguindo as hipóteses construídas no decorrer de cada estudo.

Na primeira etapa, com o objetivo de investigar as características estruturais folhas das árvores, em pontos específicos de ruas e avenidas, foi necessário realizar a caracterização das mesmas e a disponibilidade para as coletas, dos ramos com até 25 cm de comprimento. Assim, foi realizada a primeira coleta (Coleta 1) nos meses de agosto e setembro de 2011.

Na segunda etapa, foi necessário verificar a distribuição da deposição seca com o MP nas superfícies das folhas e quantificar em intervalo o diâmetro do MP. Assim, foi realizada a segunda coleta (Coleta 1) nos meses de agosto e setembro de 2011.

Na terceira etapa, foi imprescindível para desenvolver uma metodologia para remoção da deposição que não alterasse e rompesse a epiderme das folhas, pois os objetivos das próximas etapas foram avaliar e analisar somente a deposição passiva nas folhas. Também, nesta etapa foi realizado o estudo dos ambientes onde a poluição foi de maior interesse para a avalição de risco. Assim, foi utilizado o ponto de coleta JAB que proporcionou a superfícies foliares para a deposição e imobilização de partículas, gerando dados para a metrologia ambiental. Portanto, foi realizada a terceira coleta (Coleta 3) nos meses de agosto e setembro de 2013.

Na quarta etapa, diante dos resultados da terceira etapa, foi utilizada metodologia analítica que visou a seletividade das espécies químicas, empregando a estratégia de separação química com resina catiônica no intuito de isolar os interferentes da matriz. Para esta etapa do trabalho, foram realizadas duas coletas bianuais nos pontos de coleta da RMSP. No ano de 2012, a Capital de São Paulo

e Região Metropolitana (RM), apresentava estiagem de 60 dias quando a coletas foram realizadas, nos meses de agosto e setembro. Poderíamos ter parado com esta coleta, mas para o melhor discernimento e compreensão das variações climáticas sobre um biomonitor, foi realizada mais uma coleta (2014) após duas semanas de chuvas intensas na cidade de São Paulo e RM no mês de setembro nas áreas de estudo.

A definição das áreas de estudos é importante no biomonitoramento ambiental para identificação dos impactos dos poluentes e das respostas do organismo biomonitor integrado neste ambiente. Assim, as áreas do presente estudo apresentam locais diversificados com zonas industriais, urbanas suburbanas, áreas verdes que incluem pastagens e terrenos agrícolas e uma reserva natural.

4.1 Áreas de estudos

São Paulo é o maior estado em população do Brasil, com mais de 44 milhões de habitantes (IBGE, 2016), predomina o clima tropical atlântico, na região central do território paulista, e tropical de altitude, nas regiões mais altas, como na Serra da Mantiqueira e Serra do mar. A temperatura média anual de 20º a 22º C. O clima é caracterizado por estações úmidas e secas bem definidas na maior parte do Estado, exceto nas encostas da Serra do Mar, próximo à costa, onde a estação seca é muito curta. O Estado de São Paulo apresenta pequenas regiões de mangues no litoral, trechos preservados de Mata Atlântica na Serra do Mar e floresta tropical no resto do território (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2013).

Os pontos de coletas estão apresentados na TAB. 4.4.1, algumas destas áreas estão caracterizadas por altas emissões de poluentes como consequência maiores valores de MP adsorvidos nas folhas (ZAMPIERI et al., 2013). A caracterização dos locais foi realizada com visitações e as árvores foram mensuradas.

TABELA 4.1.1 - Localizações geográficas dos pontos de das coletas e as dimensões de *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cong. Melastomataceae)

Ponto de coleta	**Endereço**	**Características do local**	**Coordenadas geográficas**	**Diâmetro na altura do peito (cm)**	**Diâmetro da base (cm)**	**Altura (m)**	**Diâmetro da copa (m)**
IBT	Av. Miguel Stefano, 3687- Vila da Água Funda, São Paulo-SP.	Zona Sul-Reserva Natural da Mata Atlântica, área de pesquisa científica.	23° 38’ 30,65” S; 46° 37’ 22,25” O	20	49	4,3	2,8
JAB	Av. Jabaquara,1682- Saúde, São Paulo-SP.	Zona Sul-Área comercial e residencial. Local com intenso trafego de veículos leves e pesados.	23° 37’ 08,57” S; 46° 38’ 22,18” O	17	31	4,5	4,0
IND	Av. Indianópolis, 2900- Indianópolis, São Paulo-SP.	Zona Sul-Área comercial. Local com intenso trafego de veículos leves e pesados.	23° 37’ 41,53” S; 46° 38’ 39,75” O	23	30	6,0	4,5
IGB	Rua Ismael Gomes Braga, 1670- Aeroporto, São Paulo-SP.	Zona Sul-Área residencial. Transversal ao local com intenso trafego de veículos leves e pesados (Controlado), próximo ao Aeroporto de Congonhas e Av. dos Bandeirantes.	23° 37’ 08,52” S; 46° 39’ 28,38” O	41	50	7,0	6,5
NIB	Av. Indianópolis, 281- Indianópolis, São Paulo-SP.	Zona Sul-Área comercial. Transversal ao local com intenso trafego de veículos leves e pesados, próximo a Av. Ibirapuera.	23° 36’ 06,16” S; 46° 39’ 24,66” O	23	25	3,5	3,0

ELI	Rua Nabia Abdala Chofi, s/n-Ibirapuera, São Paulo-SP.	Zona Sul-Área de Lazer, Parque do Ibirapuera.	23° 34’ 45,51” S; 46° 39’ 33,97” O	5	13	2,5	2,5
JER	Alameda Ribeirão Preto, 111-Jardim Paulista, São Paulo-SP.	Zona Central-Área residencial e comercial. Local com intenso trafego de veículos leves.	23° 33’ 48,70” S; 46° 38’ 53,68” O	25	35	6,0	4,0
APA	Av. Paulista, 960-Jardim Paulista, São Paulo-SP.	Zona Central-Área residencial e comercial. Local com intenso trafego de veículos leves e pesados (Controlado).	23° 33’ 55,04” S; 46° 39’ 05,91” O	13	23	3,5	3,0
DAR	Av. Dr. Arnaldo, 375-Pacaembu, São Paulo-SP.	Zona Oeste-Área comercial. Local com intenso trafego de veículos leves e pesados, próximo ao cemitério.	23° 33’ 17,72” S; 46° 40’ 08,23” O	10	18	3,0	1,5
AAZ	Rua Artur Azevedo, 1583-Pinheiros, São Paulo-SP.	Zona Oeste-Área residencial. Local com pouco trafego de veículos leves.	23° 35’ 55,08” S; 46° 41’ 09,44” O	18	20	3,5	3,0
FHJ	Rua Frederico Hermann Junior, 520 Alto de Pinheiros, São Paulo-SP.	Zona Oeste-Área comercial. Local próximo a Av. Nações Unidas (Marginal Pinheiros) com intenso trafego de veículos leves e pesados. Próximo a CETESB.	23° 33’ 42,75” S; 46° 42’ 10,86” O	35	45	6,0	5,0
IPE	Av. Lineu Prestes nº. 2242-Butantã, São Paulo-SP	Zona Oeste-Área comercial. Área com intenso trafego de veículos leves e pesados.	23° 33’ 59,07”S; 46° 44’ 17,86”O	10	28	2,2	4,2
SAM	Rua São Benedito, 1942-Santo Amaro, São Paulo-SP.	Zona Sul-Área residencial. Área com baixo trafego de veículos leves. Praça e Área de descanso.	23° 38’ 16,75”S; 46° 41’ 38,44”O	50	60	6,5	5,0

BAJ	Rua João Alvares Soares, 2007-Campo Belo, São Paulo-SP.	Zona Sul-Área residencial. Área com baixo trafego de veículos leves.	23° 37’ 00,03”S; 46° 40’ 01,07”O	9	20		
DPA	Praça Darcy Penteado-Republica, São Paulo-SP.	Zona Central-Área comercial. Local próximo a Av. Consolação com intenso trafego de veículos leves e pesados.	23° 32’ 09,18”S; 46° 40’ 02,09”O	38	49	5,3	2,3
PRA1	Praça Ramos de Azevedo, Vale do Anhangabaú, São Paulo-SP.	Zona Central-Área comercial. Local próximo a Av. 23 de Maio (Corredor Norte-Sul) com intenso trafego de veículos leves e pesados.	23° 32’ 45,45”S; 46° 38’ 17,63”O	8	Nd**	3,5	4,0
PRA2	Praça Ramos de Azevedo, Vale do Anhangabaú, São Paulo-SP.	Zona Central-Área comercial. Local próximo a Av. 23 de Maio (Corredor Norte-Sul) com intenso trafego de veículos leves e pesados.	23° 32’ 44,64”S; 46° 38’ 15,83”O	8	18	3,5	4,0
MFT	Rua Melo Freire, 3055-Tatuapé, São Paulo-SP.	Zona Leste-Área comercial. Local próximo a Marginal Tietê, com intenso trafego de trens (CPTM e METRO) veículos leves e pesados. Acesso a Rod. Bandeirantes.	23° 32’ 19,10”S; 46° 33’ 53,86”O	10	18	3,5	1,5
VER	Rua. Vergueiro, 1855-Vila Mariana, São Paulo-SP.	Zona Sul-Área comercial. Local com intenso trafego de veículos leves e pesados.	23° 34’ 42,65”S; 46° 38’ 24,13”O	8	23	6,0	6,0
ISE	Av. Itapecerica da Serra, 62-Interlagos, São Paulo-SP.	Zona Sul-Área residencial. Área com baixo trafego de veículos leves.	23°40’00,07”S; 46°39’27,55”W	49	12	3,5	2,5

DIA	Av. Piraporinha, 866-Vila Nogueira, Diadema-SP.	Zona Grande ABC-Área comercial e industrial. Local com intenso trafego de veículos leves e pesados.	23°41’ 19,08”S; 46° 35’ 34,71”O	10	18	3,5	1,5
SBC	Av. Kennedy, 330-Jardim do Mar, São Bernardo do Campo-SP.	Zona Grande ABC-Área comercial e industrial. Local com intenso trafego de veículos leves e pesados.	23° 41’ 11,12”S; 46° 33’ 33,70”O	30	75	5,5	6,0
SAN	Rua Angatuba, 215-Vila São Pedro, Santo André-SP.	Zona Grande ABC-Área residencial e comercial. Local com intenso trafego de veículos leves e pesados.	23° 38’ 24,77”S; 46° 31’ 40,22”O	13	15	3,0	2,5
SAN1	Rua Coronel Francisco Amaro, 582-Centro, Santo André-SP.	Zona Grande ABC-Área comercial. Local com intenso trafego de veículos leves e pesados.	23° 39’ 46,89”S; 46° 31’ 36,81”O	70	80	10	6,5
MAU	Rua Queiroz Pedroso, 127-Jardim Pedroso, Mauá-SP.	Zona Grande ABC-Área comercial e industrial. Local com intenso trafego de veículos leves e pesados.	23° 40’ 08,03”S; 46° 27’ 47,91”O	25	30	3,0	1,7
SCT	Av. Kennedy, 2005-Centro, São Caetano do Sul-São Paulo.	Zona Grande ABC-Área residencial. Local com intenso trafego de veículos leves e pesados.	23° 37’ 46,33”S; 46° 33’ 23,95”O	90	100	10,0	8,0
SCB	Rodovia Washington Luiz, km 235. SP 310, São Carlos-SP.	Área Rural-Campus da UFSCar, dividido em área urbanizada e não urbanizada. Local composto por Mata de galeria, Cerrado, Campos Antrópicos, Plantação de Eucaliptos e Pinus.	21°59’00,32”S; 47°52’58,46”W	42	40	7,5	5,5

SCS	Rodovia Washington Luiz Km 235, SP 310, São Carlos	Área Rural-Campus da UFSCar, dividido em área urbanizada e não urbanizada. Local composto por Mata de galeria, Cerrado, Campos Antrópicos, Plantação de Eucaliptos e Pinus.	21°58’57,59”S; 47°53’05,27”W	60	48	4,0	3,0
CUB	Av. 9 de Abril no. 1910, Cubatão	Zona Industrial-Região Metropolitana da Baixada Santista. Cidade símbolo de recuperação Ambiental. Área localizada entre o Parque Industrial e Rodovia Anchieta.	23°53’12,30”S; 46°25’12,27”W	13	10	1,5	2,0

Sob orientação do Engenheiro Agrônomo Luiz Carlos Zelezoglo Junior da Secretaria Municipal de Coordenação das Subprefeituras-Assessoria Técnica de Obras e Serviços da Divisão Técnica de Produção e Arborização (DEPAVE-2), foi realizado um treinamento para as podas e mensurações das árvores em ruas e avenidas, como também orientações para a aquisição da licença para realização das mesmas. Dê acordo com a licença para as coletas dos ramos, com até 25 cm de comprimento foram realizadas nos anos de 2011 (Coleta 1), 2012 (Coleta 2), 2013 (Coleta 3) e 2014 (Coleta 4) entre os meses de agosto e setembro, de cada ano.

No estudo preliminar descrito em Zampieri et al., (2013) o ponto das coletas que apresentou o menor índice de MP nas folhas foi o ponto IBT. Assim, este ponto foi selecionado como local de controle das amostragens, com menores índices de poluição na cidade de São Paulo. Este ponto de amostragem está localizado no Instituto de Botânica do Governo do Estado de São Paulo, resquício de Mata Atlântica no Estado (FIG. 4.1.1).

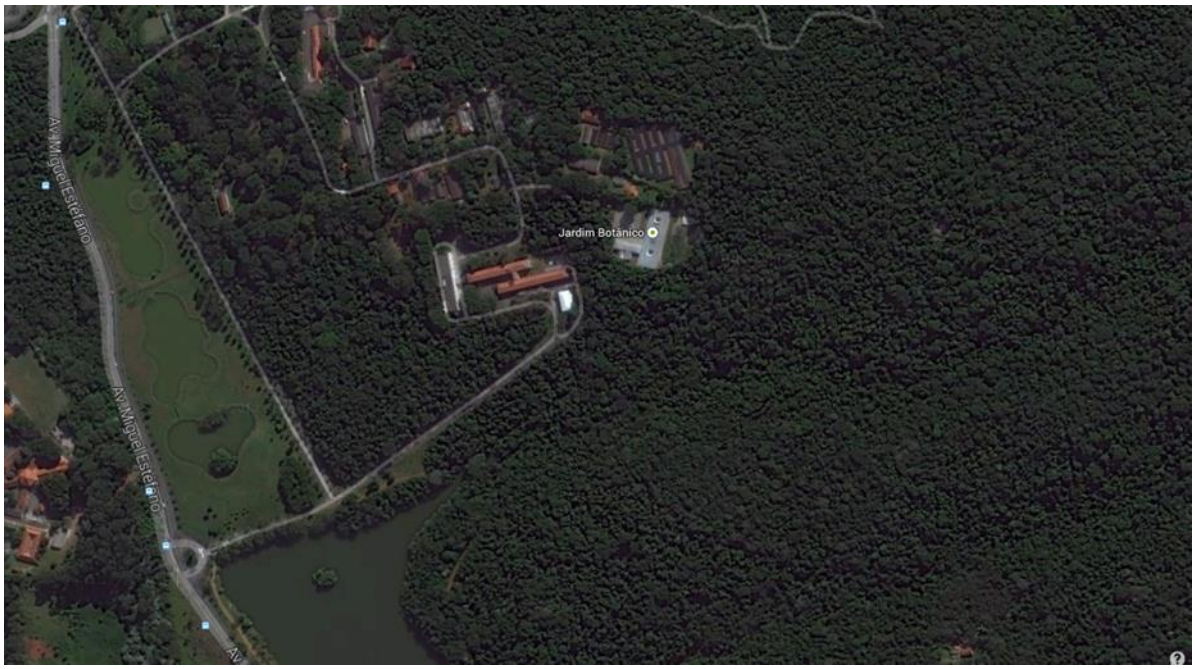


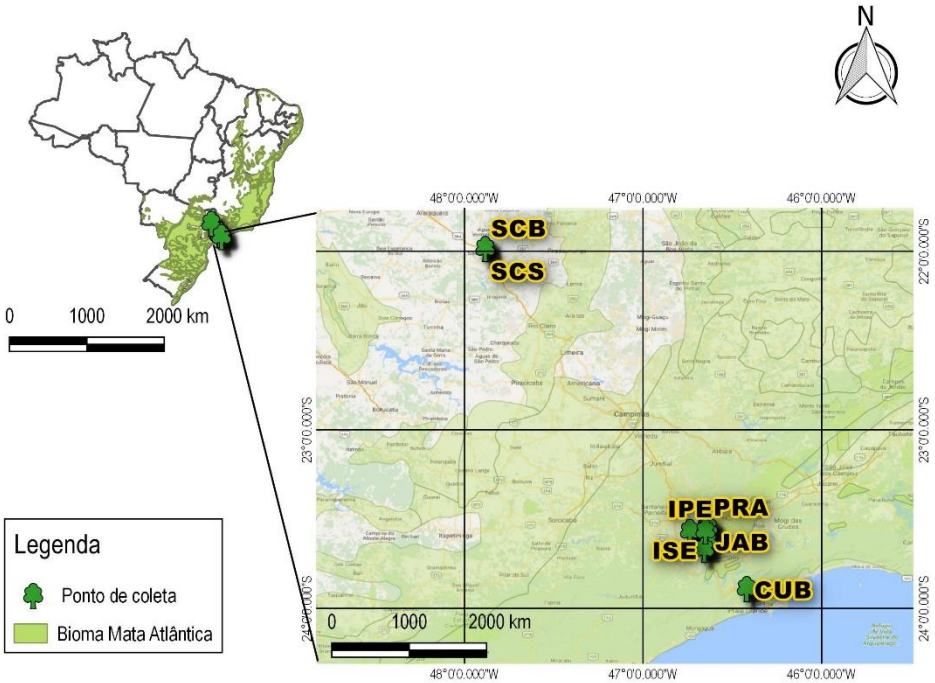
FIGURA 4.1.1 – Imagem da vista aérea do Instituto de Botânica do Estado de São Paulo (Fonte: GOOGLE EARTH, 2016)

Para investigar as características morfológicas das folhas das árvores devido ao estresse ambiental, em pontos específicos de ruas e avenidas, foi necessário realizar a caracterização das mesmas e a disponibilidade para as coletas, dos ramos com até 25 cm de comprimento. Neste trabalho, as coletas foram realizadas a altura de até 2 m acima da calçada. Nessa altura, as partículas emitidas pelos escapes dos veículos estão em movimento aleatório, devido aos vórtices da corrente de vento produzida pela velocidade dos veículos em movimento. Além disso, esta altura se assemelha à altura de inalação da população (17-29 anos) que apresenta altura mediana variando de 1,63 até 1,75 m, para mulheres e homens, respectivamente, na região Sudeste do país (IBGE, 2008).

4.2 Caracterização das folhas das árvores de T. granulosa (Desr.) Cong. (Melastomataceae)

Após a mensuração das árvores, os ramos com as folhas foram armazenados em sacos de papel *kraft* e depois em caixa de isopor para manter as condições de umidade e temperatura das amostras. Para a avaliação morfológica foram utilizadas as folhas dos quarto e quinto nós (de cima para baixo) (ZAMPIERI et al., 2013).

Para a identificação de alterações morfológicas devido a interação com o ambiente foram utilizadas amostras foliares coletadas na cidade de Cubatão (23º 53’ 42’’S e 46º 25’ 31’’O com altura de 4 km), São Carlos (22º 01’ 03’’S e 47º 53’ 27’’O com altura de 854 km) e São Paulo (Capital) (23º 32’ 51’’S e 46º 38’ 10’’O com altura de 760 km) com várias zonas industriais, urbanas (incluindo o centro da cidade densamente povoada), áreas urbanas e suburbanas-verde (parques de lazer) e áreas verdes (pastagens, terrenos agrícolas, reserva natural-IBT) (FIG. 4.2.1) (ZAMPIERI et al., 2013).



SCB (Rodovia Washington Luiz, km 235. SP 310, São Carlos-SP); SCS (Rodovia Washington Luiz Km 235, SP 310, São Carlos-SP); CUB (Av. 9 de Abril no. 1910, Cubatão-SP); JAB (Av. Jabaquara,1682-Saúde, São Paulo-SP.); IPE (Av. Lineu Prestes, 2242-Butantã, São Paulo-SP); ISE (Av. Itapecerica da Serra, 62-Interlagos, São Paulo-SP)

FIGURA 4.2.1 - Imagem ilustrativa dos pontos da Coleta 1

O biomonitor integrado ao meio ambiente urbanizado apresenta características próprias que devem ser avaliadas, como o tempo de permanência das folhas nos ramos das árvores. Esse tempo varia de acordo com a adaptação do biomonitor ao meio ambiente urbanizado e as variações climáticas em que vive. Este tempo fornecerá informações precisas da deposição seca sobre as folhas de *T. granulosa*, no período em que permanecerem nos ramos das árvores.

4.2.1 Determinação do tempo de permanência das folhas nos ramos

Na determinação do tempo de permanência das folhas nos ramos, foram utilizadas 03 árvores do ponto de coleta IPE (ver TAB. 4.1.1) a partir dos quais foram marcados (FIG. 4.2.2) 10 ramos/árvore na região apical. A verificação do tempo de permanência foi iniciada a partir de novas folhas no período de 12 meses, sendo consideradas duas classes: folhas do tipo A (situadas em posições mais

apicais no tronco da árvore – distal) e folhas do tipo B (situadas em posições mais basais no tronco da árvore – proximal) (ZAMPIERI et al., 2013).

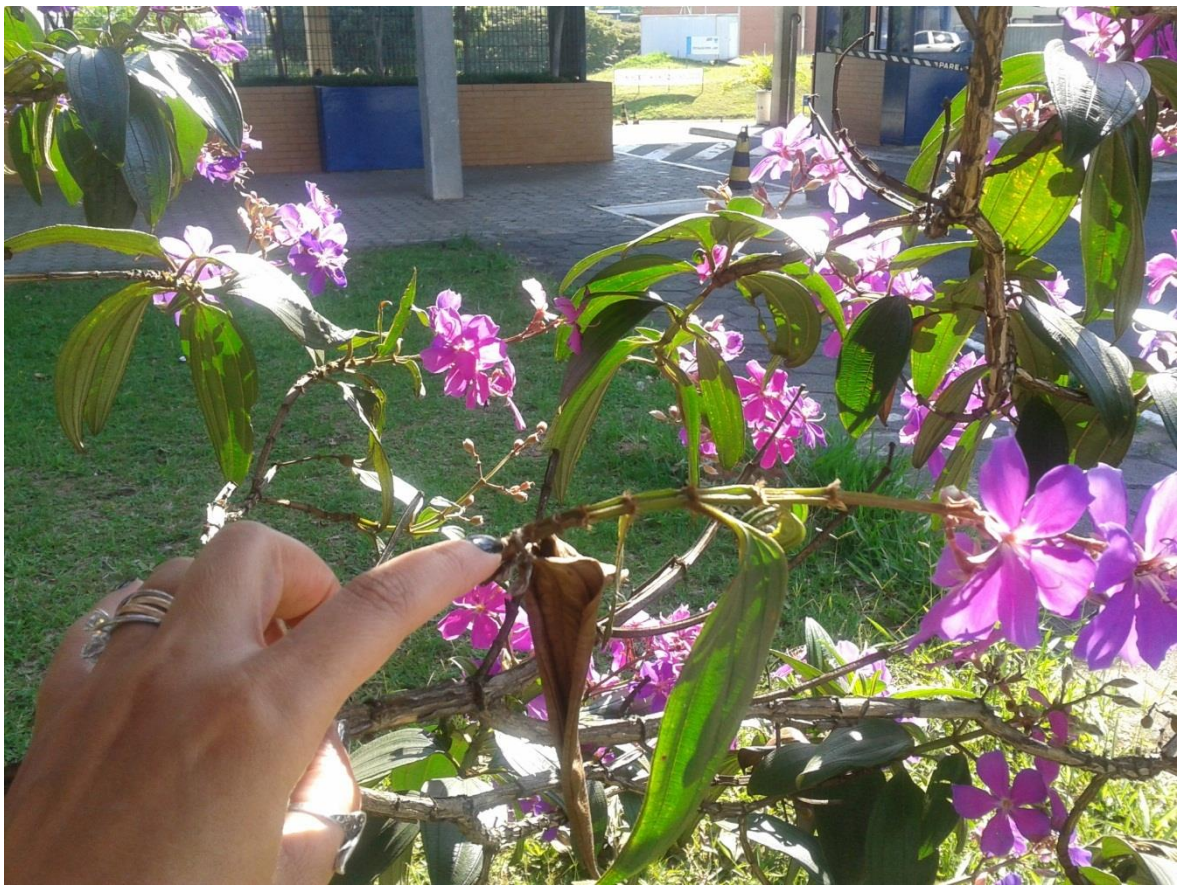


FIGURA 4.2.2 – Imagem indicando a marcação do ramo da árvore de *T. granulosa* do ponto de coleta IPE (Av. Lineu Prestes, 2242- Butantã, São Paulo)

No biomonitoramento ambiental os organismos vivos apresentam caráter diagnóstico da influência à sobrevivência e adaptação ao ambiente, assim os estudos da anatomia e morfologia das folhas podem validar o biomonitor apresentando microscopicamente as adaptações no ambiente urbanizado.

4.2.2 Análise anatômica e morfológica

Para análise anatômica em microscopia ótica, as folhas foram separadas em regiões apical (A), mediana (M) e basal (B).

As seções transversais foram realizadas à mão livre, corados com Safranina 1% por 20 min., lavados com etanol 50% e depois com azul de Astra 1% por 20 min. O material foi analisado e os registros fotográficos obtidos com auxílio do fotomicroscópio Leica DMLB e sistema de digitalização de imagens (IM 50) (ZAMPIERI et al., 2013).

Em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), foram utilizadas amostras da região apical (A), mediana (M) e basal (B) das folhas, sendo o material desidratado em estufa a 60 ºC por 20 dias, e submetido a ponto crítico com gás carbônico (CPD 030, Balzer). As amostras foram montadas nos suportes metálicos de alumínio (*stubs*) após o ponto crítico, foram metalizadas com ouro (SILVEIRA, 1989).

Para a análise morfológica as amostras foram fixadas em FAA 50 (formaldeído, ácido acético glacial e etanol a 50% - JOHANSEN, 1940), e após 48 h, armazenadas em etanol 70%.

Para cada ponto de coleta, foram analisados em média três árvores, dos quais foram coletadas três folhas para obtenção dos dados quantitativos de comprimento total e a largura da folha na região mediana por meio de paquímetro digital (Mitutoyo). Para determinar o número de tricomas, estômatos e células da epiderme por mm² foram realizadas as dissociações da epiderme foliar. Os procedimentos foram realizados a partir de amostras maceradas de acordo com a técnica descrita por Strittmatter (1973).

Após dissociação da epiderme, as regiões das faces adaxial (AD) e abaxial (AB) foram separadas, coradas com azul de Astra 1% e Safranina 1% (KRAUS et al., 1998), e posteriormente montadas com glicerina 50% (JOHANSEN, 1940). Para cada folha foram analisadas as regiões apical (A), mediana (M) e basal (B), sendo em cada região dez áreas de 1 mm² (ZAMPIERI et al., 2013), com auxílio do microscópio Zeiss Standard 25 e o *software* Zeiss KS 100 3.0. Aos dados obtidos nas análises foram aplicados teste estatístico de Análise de Variância (ANOVA) seguido pelo teste *t Student* com o mínimo de diferença significativa (LSD). Os

testes estatísticos foram aplicados ao nível de confiança de 99 e 95%, ou seja, $p < 0,01$ e $p < 0,05$, respectivamente.

A validação de uma espécie como biomonitor de deposição seca deve representar as concentrações do poluente de interesse numa escala compatível, considerando as suas frações de tamanho em escala de representatividade. No caso das emissões veiculares que contribuem com 2 t/ano de MP para a atmosfera o tamanho da partícula é significativamente importante devido aos seus efeitos a saúde humana. Assim, a categorização do MP permite identificar e quantificar o tamanho das partículas depositadas sobre as folhas de *T. granulosa*, que fornecerão indícios da origem das emissões.

4.3 Categorização e distribuição do MP nas folhas da árvore de T. granulosa (Desr.) Cong. (Melastomataceae)

Na categorização do MP utilizou a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Energia de Dispersão de raios-x (MEV-EDX) (Hitachi TM 3000-TABLETOP), utilizando amostras da região apical (A), mediana (M) e basal (B) das folhas, sendo primeiramente embaladas individualmente em saquinhos atóxicos e desidratadas em estufa (FANEM 320F) a 40 ºC por 10-20 dias, da Coleta 1 realizada nos pontos em São Carlos (SCB), Cubatão (CUB) e na Capital (IBT, IPE, JAB, PRA2 e APA) (TAB. 4.1.1).

Após o período de desidratação, as amostras foram fixadas nos suportes metálicos de alumínio (*stubs*) e metalizadas com ouro (SILVEIRA, 1989) ou carbono quando necessário. Para cada folha foram analisadas duas regiões com dimensões de $1cm^2$ $região^{-1}$ (A, M e B), considerando as faces adaxial (AD) e abaxial (AB) (FIG. 4.3.1). Para manter a veracidade dos resultados as fotomicrografias foram capturadas com as mesmas ampliações, de 600x (FIG. 4.3.2).

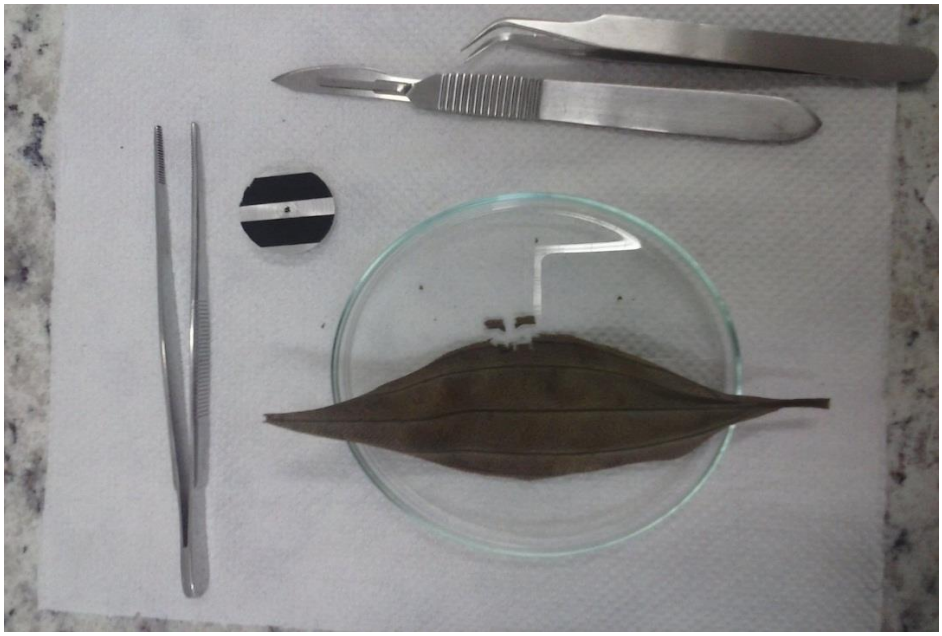
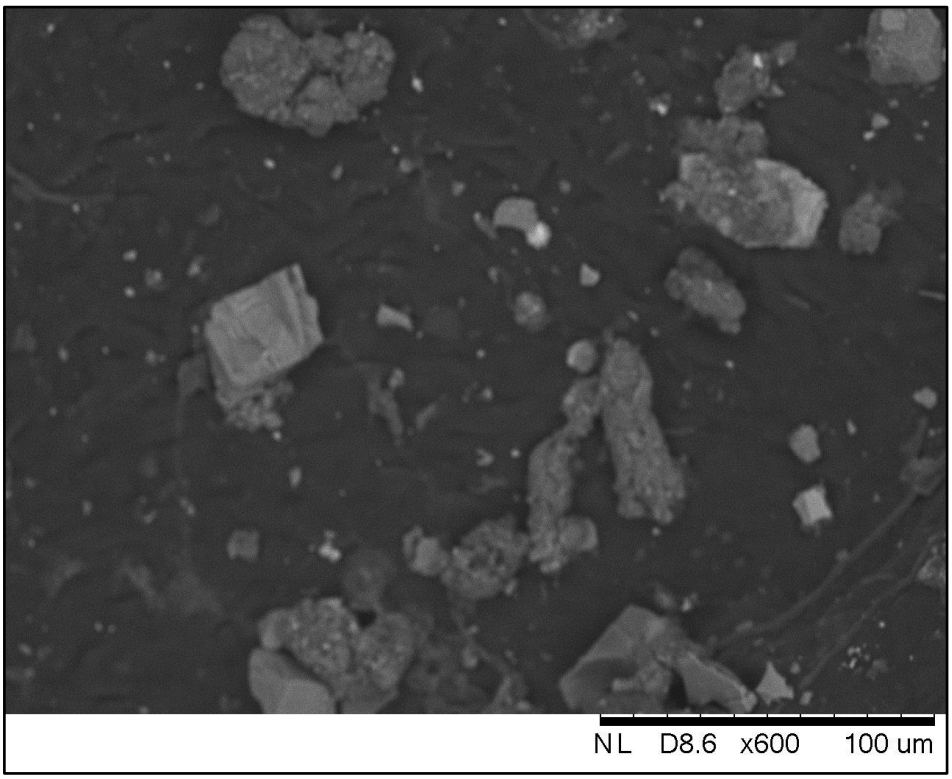


FIGURA 4.3.1 – Imagem da amostra foliar e utensílios utilizados na preparação da amostra para Microscopia Eletrônica de Varredura



Aumento de 600x; Barra=100 µm

FIGURA 4.3.2 – Imagem do Material Particulado (MP) em Microscopia Eletrônica de Varredura, adsorvido na amostra foliar de *T. granulosa* para determinação do diâmetro das partículas

As análises das imagens e a contagem do número de MP foi realizada de acordo com a norma E1382 – 97 (ASTM, 2010) no software ImageJ 1.44p com Java 1.6.0 (FIG. 4.3.3). Os resultados relativos ao MP foram distribuídos de acordo com os intervalos do diâmetro em: <2,5 µm, 2,5-10 µm, 10-50 µm, 50-100 µm e >100 µm (ZAMPIERI et al., 2013).

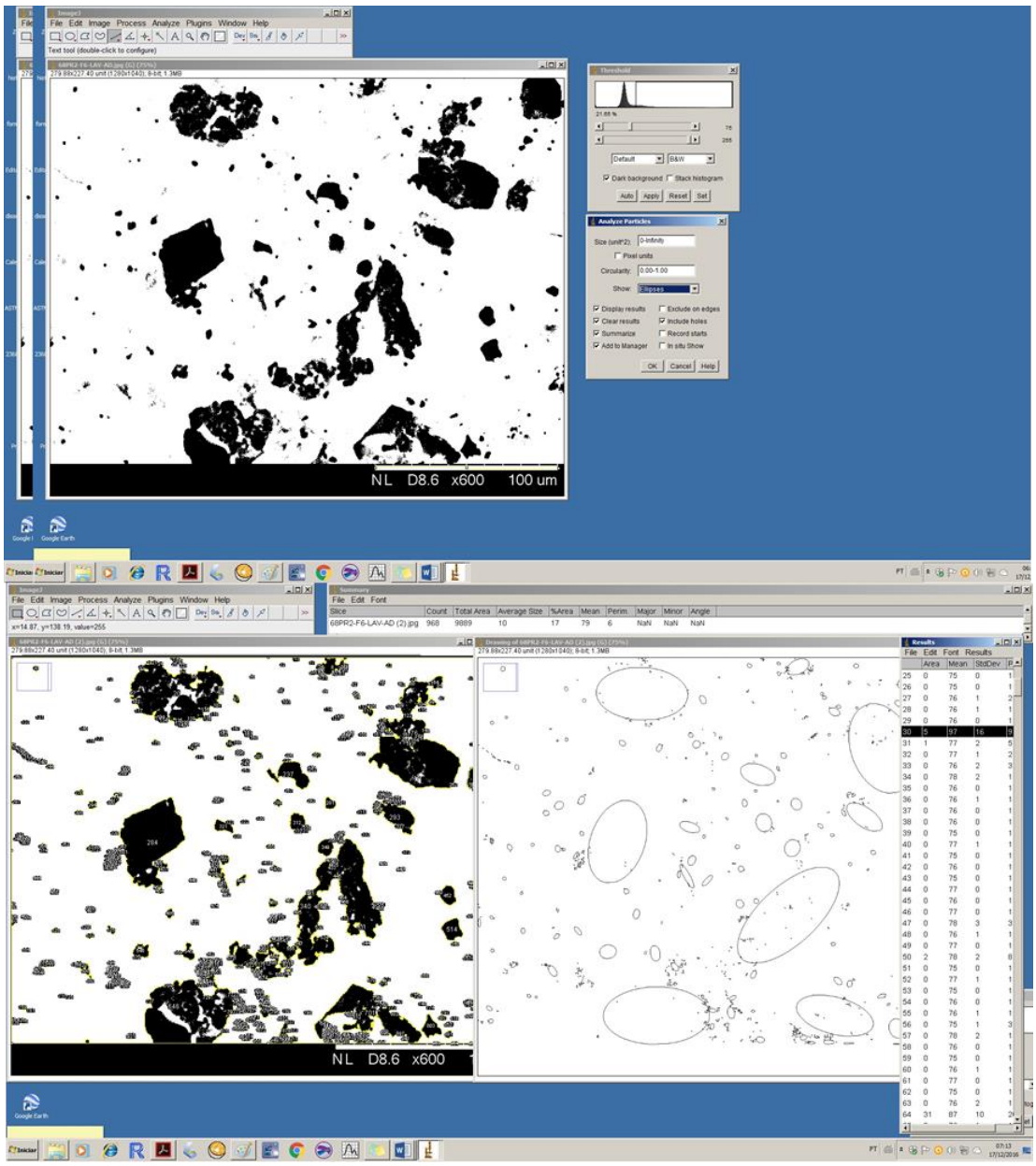
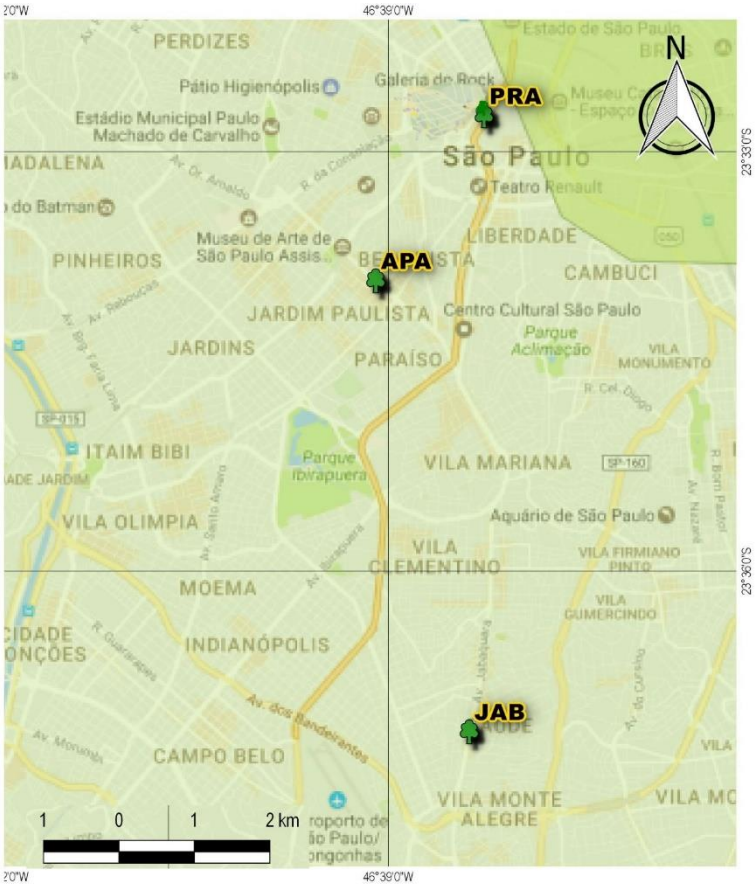


FIGURA 4.3.3 – Imagem da área de trabalho utilizando o software *ImageJ* com ênfase na verificação, delimitação da área das partículas e o número de partículas por mm², na amostra foliar de *T. granulosa*

Dê acordo com os resultados obtidos nesta etapa do trabalho, categorização do MP, foi necessário a investigação de protocolo para remoção MP ou deposição seca adsorvida nas estruturas pilosas das folhas de *T. granulosa*, sem que houvesse a ruptura da epiderme foliar para exsudação imediata de metais que a planta absorveu do solo.

4.4 Protocolo do processo de remoção da deposição seca nas folhas de T. granulosa (Desr.) Cong. Melastomataceae

Para este protocolo utilizou a Coleta 3 (FIG.4.4.1) com as amostras foliares dos pontos PRA, JAB e APA (ver TAB. 4.1.1).



JAB (Av. Jabaquara,1682-Saúde, São Paulo-SP.); APA (Av. Paulista, 960-Jardim Paulista, São Paulo-SP.); PRA (Praça Ramos de Azevedo, Vale do Anhangabaú, São Paulo-SP.)

FIGURA 4.4.1 - Imagem cartográfica dos pontos da Coleta 3

As amostras de folhas foram identificadas e mensuradas quanto ao seu comprimento e largura. Cada folha foi dividida longitudinalmente em relação à venação central (FIG. 4.4.2).

Barra = 1cm

FIGURA 4.4.2 - Imagem da amostra foliar de *Tibouchina granulosa*, apresentando a divisão longitudinal, sobre a venação central

As amostras foram acondicionadas em saquinhos de papel atóxicos para secagem em temperatura ambiente (22 ºC) por 20 dias, para posterior análise. Foi considerada uma metade da folha para retida da deposição (LAV) e a outra metade como controle (NLAV).

A deposição seca com o MP foi removida das folhas com cada um dos reagentes analíticos listados na TAB. 4.4.1, e banho ultrassônico (Mod. Thorton T14, INPEC Eletronic) por 1 hora.

O MP adsorvido nas amostras LAV e NLAV foi analisado por MEV (Hitachi TM3000 Tabletop) (ZAMPIERI et al., 2013).

TABELA 4.4.1 - Lista de reagentes analíticos utilizados na remoção da deposição seca nas folhas de *T. granulosa*

Amostra/Ramo	Número da folha	Solução	Reagentes	Volume ou massa
PRA2	11	A	Água Mill-Q	200 mL
	10	B	Detergente comum/Água Milli-Q	4 mL/200 mL
	09	C	Água Régia (30 mL HCl; 10 ml HNO_3)/Água Milli-Q	5 mL/100 mL
	08	D	EDTA 0,01 mol/L	200 mL
	07	E	EXTRAN®/Água Milli-Q	5 mL/200 mL
	06	F	TERG-A-ENZYME®/Água Milli-Q	4 g/200 mL
	05	G	ALCONOX®/Água Milli-Q	4 g/200 mL
	14	H	Metanol p.a./Água Milli-Q	100 mL/50mL
	13	I	Acetona p.a./Água Milli-Q	100 mL/50mL
JAB	11	A	Água Mill-Q	200 mL
	10	B	Detergente comum/Água Milli-Q	4 mL/200 mL
	09	C	Água Régia (30 mL HCl; 10 mL HNO_3)/Água Milli-Q	5 mL/100 mL
	08	D	EDTA 0,01 mol/L	200 mL
	07	E	EXTRAN®/Água Milli-Q	5 mL/200 mL
	06	F	TERG-A-ENZYME®/Água Milli-Q	4 g/200 mL
	05	G	ALCONOX®/Água Milli-Q	4 g/200 mL
	04	H	Metanol p.a./Água Milli-Q	100 mL/50mL
	03	I	Acetona p.a./Água Milli-Q	100 mL/50mL
APA	11	A	Água Mill-Q	200 mL
	10	B	Detergente comum/Água Milli-Q	4 mL/200 mL
	09	C	Água Régia (30 mL HCl; 10 mL HNO_3)/Água Milli-Q	5 mL/100 mL
	08	D	EDTA 0,01 mol/L	200 mL
	07	E	EXTRAN®/Água Milli-Q	5 mL/200 mL
	06	F	TERG-A-ENZYME®/Água Milli-Q	4 g/200 mL
	05	G	ALCONOX®/Água Milli-Q	4 g/200 mL
	04	H	Metanol p.a./Água Milli-Q	100 mL/50mL
	03	I	Acetona p.a./Água Milli-Q	100 mL/50mL

JAB (Av. Jabaquara,1682-Saúde, São Paulo-SP.); APA (Av. Paulista, 960-Jardim Paulista, São Paulo-SP.); PRA (Praça Ramos de Azevedo, Vale do Anhangabaú, São Paulo-SP.)

Para as amostras LAV, após a remoção do MP com o reagentes analíticos e posterior secagem, as folhas foram separadas sistematicamente na porção apical (A).

Em cada amostra LAV e NLAV foi analisada a superfície foliar dimensionada em 1 cm^2 pontos de $coleta^{-1}$, considerando as faces adaxial (AD) e abaxial (AB). No caso das amostras NLAV, sem o procedimento de lavagem para comparação com o procedimento de lavagem.

As regiões, sem umidade, foram fixadas em *stubs* de alumínio com fita de carbono dupla face. As fotomicrografias foram capturadas com ampliações de 600x (ZAMPIERI et al., 2013), para manter a veracidade dos resultados.

A análise das imagens e categorização das partículas foi realizada de acordo com a norma E1382 – 97 (ASTM, 2010) com software 1.44p *ImageJ* com Java 1.6.0 (OTTELÉ et al., 2010).

A classificação do tamanho das partículas foi realizada com auxílio do software EXCELL (MICROSOFT, 2016), considerando o tamanho do MP nos intervalos de <2,5 µm; 2,5-10,0 µm; 10,0-50,0 µm; >100 µm. Para o cálculo da porcentagem de remoção do MP das superfícies foliares, AD e AB foi utilizada a equação:

$$\%\, remoção = 100 - \left\{\frac{\left(\sum_{i=1}^{n} LAV_1 \times 100\right)}{\sum_{i=1}^{n} NLAV_1}\right\} \qquad \text{(Eq. 12)}$$

Onde:

- $\sum_{i=1}^{n} LAV_1$ é a somatória do número de MP, após o procedimento de lavagem, considerando o intervalo do tamanho;

- $\sum_{i=1}^{n} NLAV_1$ é a somatória do número de MP, sem o procedimento de lavagem, considerando o intervalo do tamanho.

De acordo com os resultados obtidos nesta parte dos estudos, o próximo item objetivou o desenvolvimento de procedimentos experimentais utilizando o

reagente analítico para análise de elementos ultra traços, em amostras ambientais. Para isso, foram realizadas duas metodologias analíticas que visaram a seletividade das espécies químicas, empregando as estratégias de não separação e a separação química com resina catiônica no intuito de isolar os interferentes da matriz. Para tanto, foram utilizadas duas coletas bianuais com todos os pontos da RMSP).

4.5 Determinação dos elementos, presentes na deposição das amostras foliares de T. granulosa (Desr.) Cong. Melastomataceae

Após as coletas realizadas a altura de até 2 m acima da calçada (Veja item 4.1) em 2012 (Coleta 2) e 2014 (Coleta 4) dos ramos, as folhas foram separadas dos nós, digitalizadas em multifuncional (EPSON-L455), para determinação da área foliar.

A relevância do parâmetro área foliar é de um indicativo do crescimento e desenvolvimento de plantas em estudos nas áreas de agronômicas (ADAMI et al., 2007; ALVES et al., 2008; SOUZA & AMARAL 2015; WOODGATE et al., 2016), e poucos estudos (RAI, 2015) para o biomonitoramento. Portanto, sendo de grande relevância nesta pesquisa para a determinação da concentração dos elementos/m² de folha em que o MP oriundo de ações antrópicas e dos desgastes dos catalisadores veiculares, que de alguma forma depositam sobre as folhas expostas passivamente ao ambiente.

As folhas foram mensuradas quanto ao comprimento, largura e massa seca, digitalizadas em multifuncional (EPSON-L455), para determinação da área foliar. Na multifuncional, foi adicionada barra métrica, para relacionar a área da folha com o pixel. A área foliar foi calculada utilizando as imagens digitalizadas e o software 1.44p *ImageJ* com Java 1.6.0., previamente verificado quando a sua calibração de acordo com a relação área/pixel (FIG. 4.5.1) de acordo com a norma E1382 – 97 (ASTM, 2010).

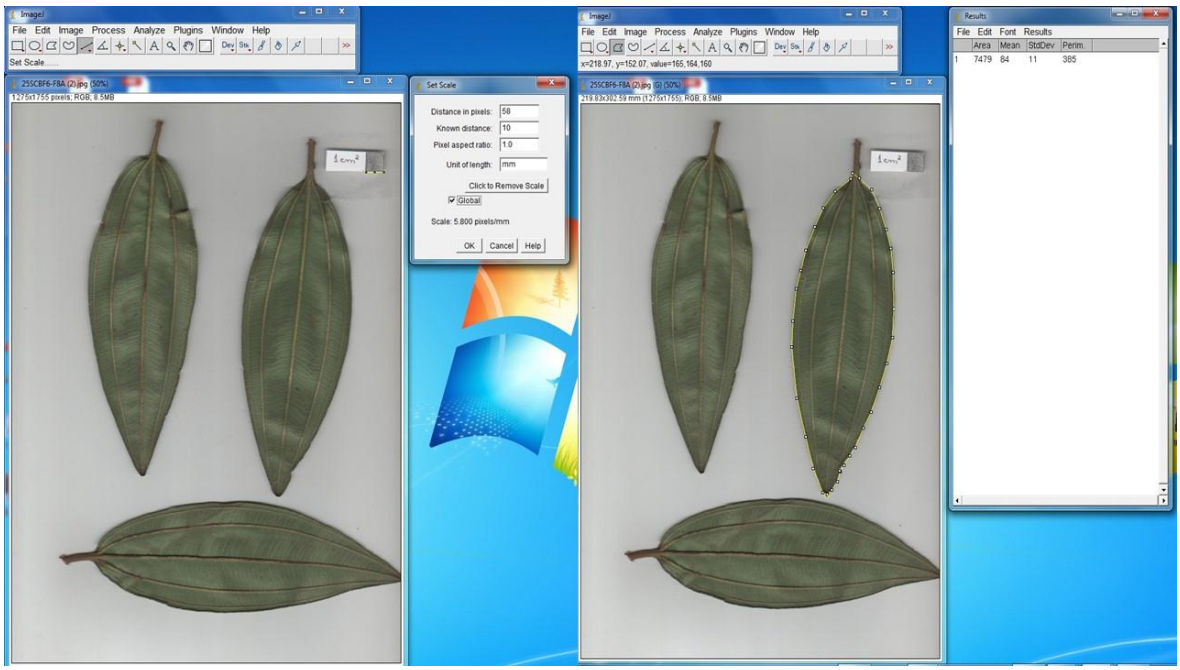


FIGURA 4.5.1 – Imagem da área de trabalho utilizando o software *ImageJ* para verificação e medição da área da folha

As folhas foram acondicionadas individualmente em saquinhos atóxicos, e estes foram dispostos dentro da Estufa com temperatura controlada de 40 ºC por 120 h (FIG. 4.5.2).

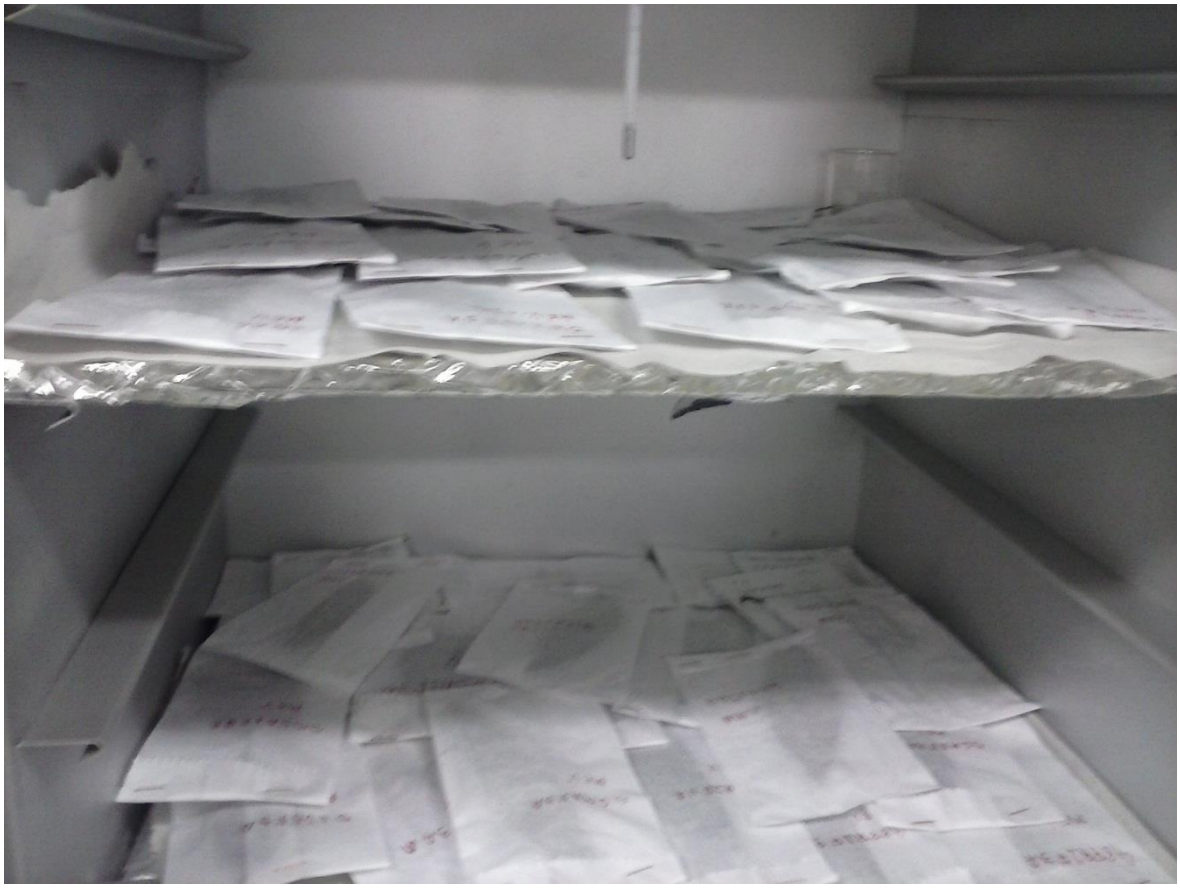


FIGURA 4.5.2 - Imagem dos saquinhos com as folhas de *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cong. Melastomataceae, para determinação da perda de umidade

Para a determinação da perda de umidade foi utilizada a equação 13.

$$\%\ da\ perda\ de\ umidade = 100 - \left(\frac{\text{Massa seca} \times 100}{\text{Massa fresca}}\right) \qquad \text{Eq. (13)}$$

4.5.1 Lixiviação das folhas

Nos testes preliminares e de remoção do MP, foi constatado que a lixiviação utilizando água régia dissolve os EGPs e não rompe a epiderme das folhas. Assim as folhas inteiras foram colocadas dentro de um béquer de polietileno com 15 mL água régia ($HCl:NO_3$; 3:1) preparada no momento. Os ácidos de grau analítico (Suprapuro, Merck, Alemanha) foram destilados anteriormente, antes de suas utilizações. Os béqueres foram depositados no banho ultrassônico por 60 min.

A mistura lixiviada foi transferida para tubo cônico, identificado, tomando-se o cuidado de transferir somente a parte líquida. Os tubos foram centrifugados por 10 min. O sobrenadante foi transferido para os béqueres de polietileno previamente descontaminado com solução de EXTRAN® 5% por no mínimo 2 h, água de Milli-Q por três vezes e ácido nítrico 35% por 24 h.

Em placa aquecedora, levou-se a secura, quase que total, da solução sobrenadante. No béquer, com os resíduos da secura, em temperatura ambiente adicionou-se 15 mL (em massa) de HCl 0,5 M, e reservou-se para análise.

4.5.2 Determinação do volume de resina e tempo de recolhimento do eluente

4.5.2.1 Tratamento da resina catiônica

Em frasco com tampa, foi acondicionado 100 g de resina catiônica DOWEX 200-400 mesh (SIGMA). Adicionou água de Milli-Q, o suficiente para cobertura da resina. A troca da água foi realizada periodicamente a cada 8 h, até que a água permanecesse límpida. O fraco com a resina em água límpida foi depositado no banho ultrassônico por 30 min.

A água foi retirada e acrescentou a solução de HCl 3 M e HF 0,1 M (v:v) e levou novamente ao banho ultrassônico por 30 min (SPADA et al., 2012).

O sobrenadante foi descartado e acrescentou HCl 4 M, permanecendo em repouso por 20 min., o sobrenadante foi descartado, este procedimento foi repetido por seis vezes. Acrescentou água de Milli-Q, permanecendo em repouso por 20 min., o sobrenadante foi descartado e o procedimento foi realizado por duas vezes. A resina limpa foi reservada para posterior montagem nas colunas cromatográficas.

4.5.2.2 Avaliação dos EGPs e interferentes de acordo com volume de resina e do tempo de recolhimento do eluente

Para a estimativa do volume de resina para a separação química dos interferentes e que se adequasse aos objetivos de determinação dos elementos

ultra traços Pd, Pt e Rh realizou-se três experimentos independentes, com variação do volume de resina e tempo de recolhimento do eluente com as soluções padrão dos elementos.

Para a construção da curva de eluição, foi utilizada solução multi elementar contendo 1,0 ng mL^{-1} de Cu, Hf, Pd, Pt, Rb, Rh, Sr ou Zn preparada a partir de soluções diluídas 100 ng mL^{-1} provenientes das soluções padrão estoques concentradas de 1000 µg mL^{-1} (SPEX CertiPrep).

Nas colunas Poly-Prep BioRad® de 12 mL (2 mL de leito e 10 mL reservatório), foi acrescida a resina catiônica DOWEX 200-400 mesh (SIGMA), previamente limpa, nas quantidades de 2,0 mL, 2,5 mL ou 3,0 mL.

Um volume de 10 mL da solução multi dos elementos Pd, Pt e Rh foi adicionado à coluna (percolado), para a análise dos íons de Pd (104, 105, 106 e 108), Pt (194, 195 e 196) e Rh (103). A cada 2 mL o eluente foi recolhido em tubos cônicos identificados em T2, T3, T4, T5 e T6. Para o *background* da coluna (T1), foi acrescido 2 mL de HCl 0,5 M (sem a solução multi) e para a retirada dos íons restantes na resina adicionou-se 2 mL de HCl 0,5 M (T7).

4.5.3 Validação da metodologia

Para validação da metodologia foi avaliado o material de referência certificados (MRC) *Auto Used Catalyst*-2557.

Para cada alíquota do MRC, foi determinada a perda de umidade de acordo com o descrito na carta de certificação. As alíquotas foram lixiviadas como descrito no item 4.5.1 para as amostras.

A resina limpa (2,5 mL) (DOWEX 200-400 mesh-SIGMA) foi depositada em coluna cromatográfica (Poly-Prep BioRad®) de 12 ml, sendo 2 mL de leito e 10 mL reservatório.

A resina foi condicionada com 10 mL de HCl 0,5 M e o eluente foi recolhido em um tubo cônico de polietileno nomeado como *background* da coluna. Em seguida, o tubo do background foi substituído por outro tubo.

Acrescentou-se 5 mL do MRC preparado anteriormente e o eluente foi recolhido no segundo tubo a uma taxa de fluxo de 1 mL min^{-1}. Em seguida foi adicionado 2 mL de HCl 0,5 M para limpeza e retirada dos íons restantes na coluna e o eluente foi recolhido no mesmo tubo.

Uma solução de índio (In) 1,0 ng g^{-1} foi utilizada como padrão interno para otimizar os parâmetros instrumentais do ICP-MS (NexION300-PerkinElmer).

A precisão dos resultados (TAB. 4.5.1) foi avaliada por meio do desvio padrão relativo dado pela equação:

$$DPR\% = \frac{DP}{M} x100 \qquad \text{Eq. (14)}$$

Onde:

DPR = desvio padrão relativo em porcentagem;

DP = desvio padrão das “n” determinações;

M = média aritmética das “n” determinações.

Os resultados das recuperações analíticas para o MRC, obtidas experimentalmente, estão descritos na TAB. 4.5.1 e, foram obtidos por meio da equação:

$$R\ (\%) = \frac{Valor\ observado}{Valor\ esperado} \times 100 \qquad \text{Eq. (15)}$$

TABELA 4.5.1 – Valores da Recuperação obtidos experimentalmente no MRC *Used Auto Catalyst*-2557

MCR	Elemento	Valor esperado* (mg/kg)	Valor observado (mg/kg) (n=3)**	DPR*** (%) (n=3)	Recuperação (%) (n=3)
Used Auto Catalyst-2557 (NIST)	Pd	233,2 ± 1,9	236 ± 29	12	101
	Pt	1.131 ± 11	1.095 ± 49	5	97
	Rh	135,1 ± 1,9	135 ± 7	5	100

* Valor do certificado; ** n-Número de duplicatas; *** Desvio Padrão Relativo

4.5.4 Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação foram obtidos experimentalmente de acordo com a Norma DOQ-CGCRE-008-004 do INMETRO (2011). Os brancos foram lixiviados como descrito no item 4.5.1 para as amostras. A separação química foi realizada com resina de troca catiônica, como descrito no item 4.5.2.2.

Para o limite de detecção, a norma recomendada o mínimo de 7 replicatas para a determinação do LD, no caso foram analisadas 7 alíquotas, assim 7-1 = 6 graus de liberdade da matriz do branco da amostra com adição da menor concentração aceitável do analito (0,2 ng g^{-1} de Pd, Pt e Rh).

Para os graus de liberdade, o valor de *t* unilateral, para 99% de confiança é 3,143. O LD será igual a 3,143 vezes o desvio padrão amostral (INMETRO, 2011), com utilização da equação:

$$LD = \bar{X} + t_{(n-1,1-\alpha)} \times s \qquad \text{Eq. (16)}$$

Onde:

- $\bar{X}$ = média dos valores dos brancos da amostra;

- *t* = distribuição de *Student*, dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança;

- s = desvio-padrão amostral dos brancos da amostra.

Portanto, os limites de detecção obtidos experimentalmente estão apresentados na TAB. 4.5.2

TABELA 4.5.2 – Limites de detecção (LD) em ng g^{-1}, valores obtidos experimentalmente

Amostra	**Pd (ng g^{-1})**	**Pt (ng g^{-1})**	**Rh (ng g^{-1})**
Branco-LD-1	0,0009	0,0005	0,00003
Branco-LD-2	0,0008	0,0005	0,00008
Branco-LD-3	0,0008	0,0006	0,00004
Branco-LD-4	0,0009	0,0010	0,00000
Branco-LD-5	0,0008	0,0002	0,00000
Branco-LD-6	0,0009	0,0010	0,00030
Branco-LD-7	0,0008	0,0001	0,00001
Média	**0,0008**	**0,0005**	**0,00003**
Desvio padrão (s)	**0,00003**	**0,0004**	**0,0001**
LD (ng g^{-1})	**0,0001**	**0,001**	**0,0003**

Para o Limite de Quantificação (LQ), a mesma norma, indica que devem ser analisados os brancos e, a média deve ser multiplicada por 6 vezes o desvio padrão.

Portanto, os limites de quantificação obtidos experimentalmente estão apresentados na TAB. 4.5.3

TABELA 4.5.3 – Limites de Quantificação (LQ) em ng g^{-1}, valores obtidos experimentalmente

Amostra	Pd (ng g^{-1})	Pt (ng g^{-1})	Rh (ng g^{-1})
Branco-LQ-1	0,0009	0,0005	0,00003
Branco-LQ-2	0,0008	0,0005	0,00008
Branco-LQ-3	0,0008	0,0006	0,00004
Branco-LQ-4	0,0009	0,0002	0,00000
Branco-LQ-5	0,0008	0,0001	0,00000
Branco-LQ-6	0,0009	0,0001	0,00030
Branco-LQ-7	0,0008	0,0008	0,00001
Média	**0,00084**	**0,0005**	**0,00003**
Desvio padrão (s)	**0,00004**	**0,0002**	**0,0001**
LQ (ng g^{-1})	**0,001**	**0,002**	**0,0006**

4.5.5 Estimativa das incertezas

A incerteza pode surgir de várias fontes que podem ser categorizadas, e de forma simples, esta categorização pode ser reduzida a duas categorias como a incerteza de amostragem e a incerteza analítica (ISO-GUM, 1995). Estas duas incertezas contribuem para a incerteza de medição que é dada pela seguinte equação:

$$u_{medição}{}^2 = u_{amostragem}{}^2 + u_{analítica}{}^2 \qquad \text{(Eq. 17)}$$

Onde:

$u_{medição}$ é a incerteza da medição;

$u_{amostragem}$ é a incerteza da amostragem;

$u_{analítica}$ é a incerteza analítica.

4.5.5.1 Incerteza da analítica

A incerteza analítica envolveu vários procedimentos para identificação e quantificação das fontes de incerteza e foi realizado como descrito no item 3.3.1.

4.5.5.2 Incerteza da Amostragem

Neste estudo, a representação da população amostrada (árvores de *T. granulosa*) distribuídas na RMSP (Diadema, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul, São Paulo e Mauá) foi caracterizada pelo ponto de coleta JAB (FIG. 4.5.5), isto é, um ponto de coleta específico como representante do espaço amostral (Todos os pontos de coleta) para determinação da Incerteza da Amostragem Ambiental.

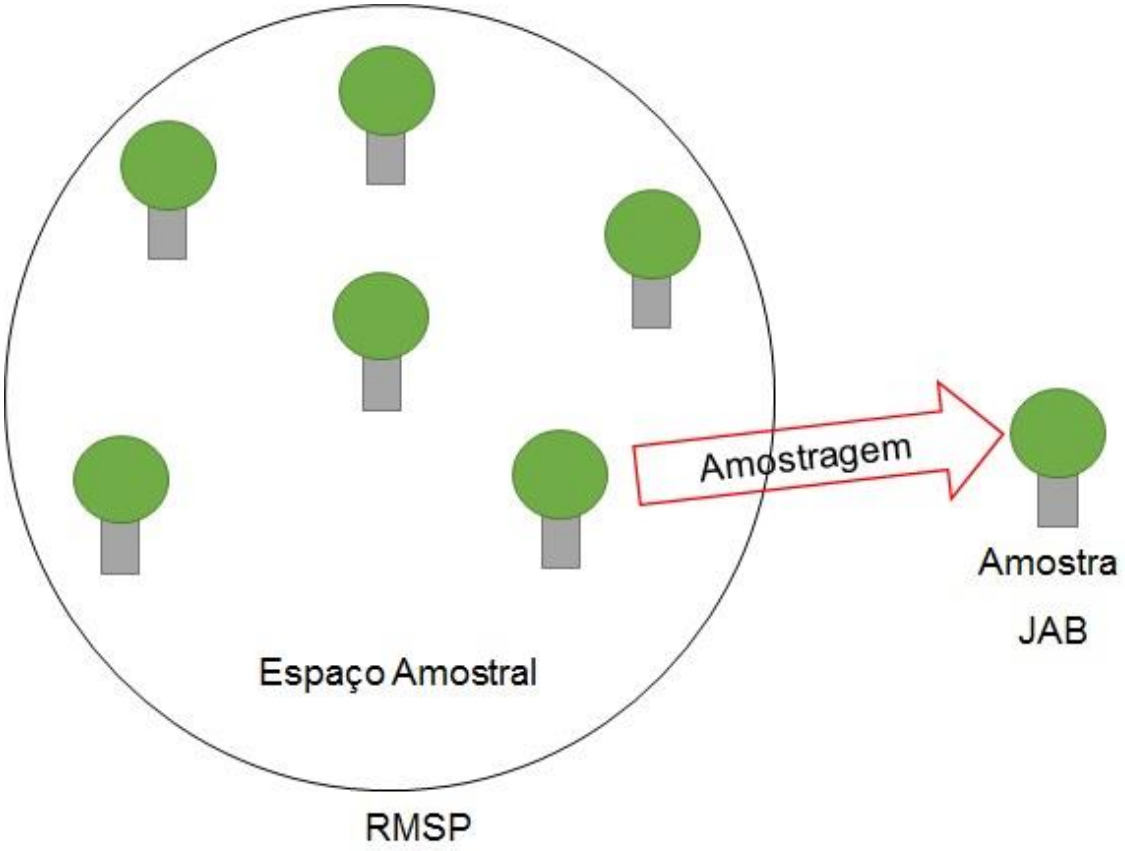


FIGURA 4.5.5 – Esquema representativo do espaço amostral, com indicação do ponto de coleta JAB

No ponto de coleta JAB (Av. Jabaquara,1682-Saúde, São Paulo-SP. Zona Sul-Área comercial e residencial. Local com intenso trafego de veículos leves e pesados. Com coordenadas 23°37’08,57”S; 46°38’22,18”O) coletou 8 ramos superiores (R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 e R8), que foram os alvos de amostragem tendo sido coletadas duas folhas de cada um (duplicatas) nas quais foram, respectivamente, realizadas análises dos EGPs (Pd, Pt e Rh). As estimativas de incerteza da medição, incluindo a incerteza da amostragem foram feitas por meio do cálculo do Desvio Padrão Relativo, considerado incerteza padrão (GRON et al., 2007; RAMSEY e ELLIOT, 2007) para cada elemento. Assim, os ramos foram coletados com até 25 cm de comprimento, em diferentes posições formando um ângulo de 90º, no quadrante noroeste, voltados para o lado da avenida (Veja esquema representativo, FIG. 4.5.6). O R1 estava paralelo ao fluxo de veículos consequentemente suas folhas estavam transversais ao fluxo. Já o R9 estava paralelo ao fluxo e suas folhas paralelas ao fluxo de veículos.

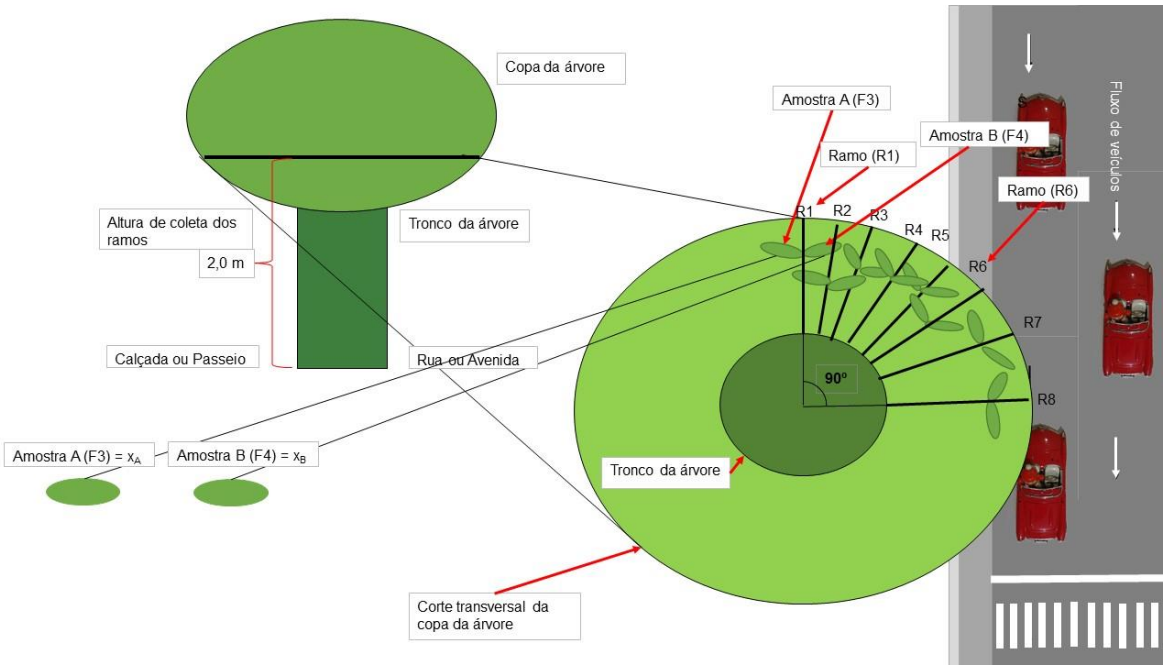


FIGURA 4.5.6 – Esquema representativo da posição dos ramos para cálculo da incerteza ambiental

A incerteza da amostragem foi baseada no modelo empírico replicado em um nível (GRON et al., 2007; HAMSEY e ELLIOT, 2007). Neste modelo, o

princípio básico do *design* é duplicado (Amostra A-F3 (x_A) e Amostra B-F4 (x_B) (FIG. 4.5.6)) em diferentes posições de amostragem no ponto de coleta (JAB), para estimar o erro aleatório de medida, com pelo menos 8 vezes para cada cálculo (R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 e R8).

O valor absoluto da diferença D_i, é calculado para cada conjunto de duplicatas de acordo com a equação:

$$D_i = |x_{iA} + x_{iB}| \quad \text{(Eq. 18)}$$

A média $\bar{x}$ de duas medidas em cada duplicata é calculada de acordo com a equação:

$$\bar{x_i} = \frac{x_{iA}+x_{iB}}{2} \quad \text{(Eq. 19)}$$

A diferença relativa d_i, é calculada pela diferença entre D_i, e a média do conjunto de duplicatas, de acordo com a equação:

$$d_i = \frac{D_i}{\bar{x_i}} \quad \text{(Eq. 20)}$$

A média da diferença relativa $\bar{d}$, é calculada pela diferença do somatório da diferença relativa e os *n* números de duplicatas, de acordo com a equação:

$$\bar{d} = \frac{\sum d_i}{n} \quad \text{(Eq. 21)}$$

O desvio padrão relativo, DPR, da medição é calculado utilizando o fator estatístico 1,128 para analises em duplicatas, de acordo com a equação:

$$DRP = \frac{\bar{d} \times 100}{1{,}128}\% \quad \text{(Eq. 22)}$$

Aos dados obtidos nas análises foram aplicados teste estatístico de Análise de Variância (ANOVA) seguido pelo teste *t Student* com o mínimo de diferença significativa (LSD). Os testes estatísticos foram aplicados ao nível de confiança de 99 e 95%, ou seja, $p < 0{,}01$ e $p < 0{,}05$, respectivamente.

4.5.6 Determinação dos EGPs nas amostras foliares

Após a realização de todos os itens anteriores, as amostras foliares do segundo nó dos ramos, coletadas nos anos de 2012 e 2014 foram avaliadas quanto as concentrações dos EGPs presentes na deposição seca. A lixiviação foi utilizada para a retirada da deposição seca, como descrito no item 4.5.1, pois a epiderme foliar da *T. granulosa* não foi rompida pela ação química da água régia com o tempo de 60 min., em banho ultrassônico. Após a lixiviação as soluções foram separadas quimicamente, em coluna cromatográfica, para assegurar que os íons interferentes permanecessem retidos. Assim, as colunas cromatográficas foram preparadas com resina limpa (2,5 mL) (FIG. 4.5.7).

FIGURA 4.5.7 – Imagem da preparação das colunas com resina de troca catiônica

A resina foi condicionada com 10 mL de HCl 0,5 M e o eluente foi recolhido em tubo cônico de polietileno nomeado como *background* da coluna. Em seguida, o tubo do *background* foi substituído por outro tubo. Acrescentou-se 5 mL das amostras preparada anteriormente e o eluente foi recolhido no segundo tubo a taxa de fluxo de 1 mL min^{-1}. Em seguida foi adicionado 2 mL de HCl 0,5 M para limpeza e retirada dos íons restantes na coluna e o eluente foi recolhido no mesmo

tubo. A solução de índio (In) 1,0 ng g^{-1} foi utilizada como padrão interno para otimizar os parâmetros instrumentais do ICP-MS (NexION300-PerkinElmer).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das folhas da árvore de T. granulosa

5.1.1 Determinação do tempo de permanência das folhas nos ramos

A verificação do tempo de permanência a partir de novas folhas produzidas, próximos aos ápices, apresentou diferenças no tempo de abscisão foliar nas árvores (IPE), de *T. granulosa*. As folhas do tipo A (distais), as que se desenvolvem nos ramos mais altos, apresentaram tempo de permanência variando de 20 a 24 semanas. E as folhas do tipo B (proximais), as que se desenvolvem nos ramos mais baixos, apresentaram tempo de permanência de 14 a 16 semanas. Também pode ser verificado que em média, ocorre o desenvolvimento de um entrenó a cada mês, donde ocorre a protrusão das gemas laterais foliares (ZAMPIERI et al., 2013).

A *T. granulosa* é uma planta perene ou semi-decídua. O padrão de desenvolvimento e crescimento das folhas é uma característica importante para a avaliação do estado da espécie e sua gestão para o biomonitoramento espacial e regional. Para a caracterização de *Tibouchina* como biomonitor, foi verificado o tempo de permanência das folhas nos ramos (galhos), pois estas mesmo sendo dependentes de fatores ambientais, como clima, condições de solo e disponibilidade de nutrientes (FRANÇA et al., 2008) permaneceram nos ramos por até 24 semanas. Os resultados mostraram que as amostras estavam dentro do padrão de desenvolvimento, no caso o crescimento que pode estar relacionado com a disponibilidade de minerais e água no solo (MALAVOLTA, 1974).

Outro fato relevante é que, em média, ocorre o desenvolvimento de um entrenó a cada mês, de onde ocorre a protrusão das gemas laterais foliares. Com estes resultados, tem-se que as folhas do segundo nó (de cima para baixo) já estão nos ramos por 2 meses, assim como as folhas do terceiro nó por 3 meses, e assim sucessivamente para as folhas dos demais nós. Portanto, a avaliação temporal pode ser realizada de acordo com o nó em que se encontra a folha (FIG. 5.1.1),

neste estudo utilizou-se as folhas do segundo nó, o que equivale escrever a avaliação temporal de 2 meses.

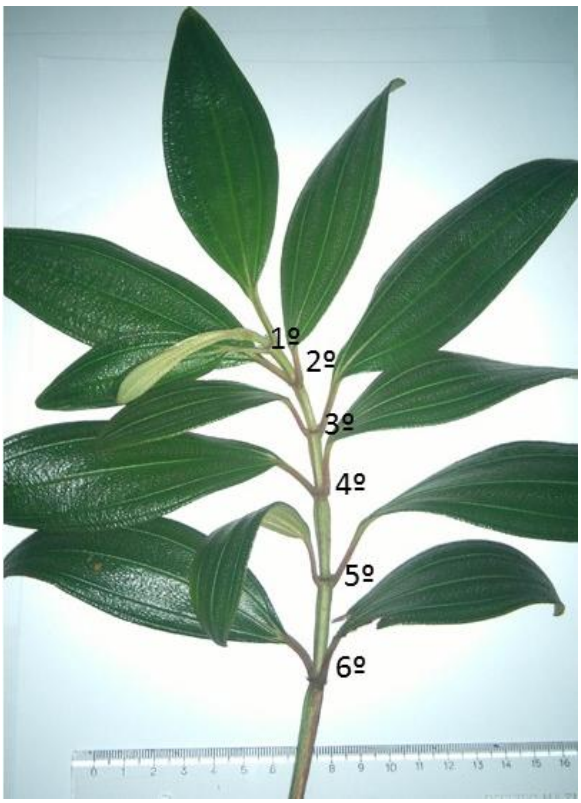
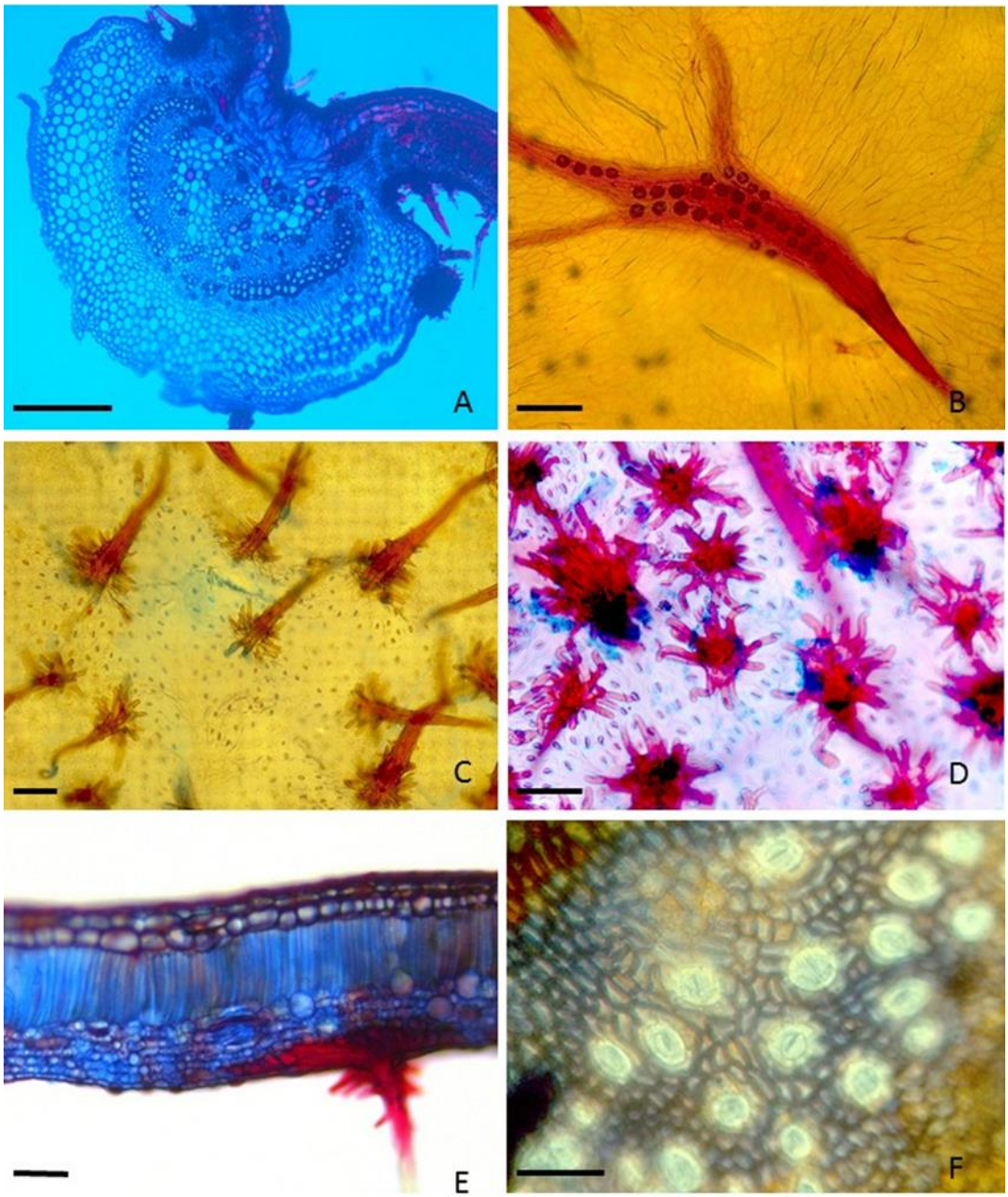


FIGURA 5.1.1 – Imagem fotográfica do ramo de *T. granulosa*, com indicação cardinal dos nós

5.1.2 Análise anatômica e morfológica

A *T. granulosa* apresenta filotaxia oposta cruzada, simples, a superfície foliar é lisa e pilosa, as folhas são coriáceas com a superfície adaxial sulcada e abaxial convexa. A venação é curvinérvea supra-basal (FIG. 5.1.2A).



Venação principal (A); Tricoma adpresso-escabro na face adaxial (B); Tricoma com base ramificada na face abaxial (C e D); Mesofilo dorsiventral (E); Estômatos na face adaxial (F). Barra = 100 µm

FIGURA 5.1.2 - Seção transversal e dissociação da epiderme das folhas de *T. granulosa* (Fonte: ZAMPIERI, et al., 2013)

Na face adaxial há presença de tricomas adpresso-escabro (FIG. 5.1.2B) e tricomas glandulares. Na face abaxial encontram-se tricomas com a base

ramificada (FIG. 5.1.2C e 5.1.2D), tricomas glandulares (TAB. 5.1.1) e os tricomas estrigosos. Na FIG. 5.1.2E, observa-se que as duas faces foliares são revestidas por cutícula delgada (ZAMPIERI et al., 2013).

As estruturas da epiderme foliar da *T. granulosa* apresentaram diferenças significativas quanto ao número de estômatos e tricomas ramificados (face adaxial) por mm² nas regiões A, M e B (TAB. 5.1.1). Na análise comparativa entre os valores das médias de estômatos nas regiões A e M, não houve diferenças em relação às folhas das árvores coletadas na cidade de São Paulo, mas, há diferenças entre índice estomático das amostras com as amostras de São Carlos (ZAMPIERI et al., 2013). Este fato ocorre devido as necessidades fisiológicas das plantas, quanto mais estressante for ambiente maior será o número de estômatos para suprir as necessidades de sobrevivência.

A folha é hipoestomática, sendo observado um conjunto de estômatos na face adaxial (FIG. 5.1.2F) sob os tricomas adpresso-escabro em toda a borda foliar. Na região da nervura central, o sistema vascular apresenta forma de arco aberto (FIG. 5.1.2A). A epiderme é uniestratificada nas faces abaxial e adaxial, a hipoderme é formada por três camadas de células (FIG. 5.1.2E). Na hipoderme são encontrados esclerênquima e células idioblásticas contendo drusas. Mesofilo dorsiventral com parênquima paliçádico unisseriado (ZAMPIERI et al., 2013).

Os caracteres anatômicos foliares mais relevantes da *T. granulosa* são os tricomas, tendo sido observados diferentes tipos como escabro-adpresso e glandular (face adaxial) e, tricomas com a base estrelada, estrigosos e glandulares (face abaxial). Esta diversidade morfológica de tricomas já foi descrita por Metcalfe e Chalk (1950) em outros representantes da família Melastomataceae. Este caráter recebe especial atenção, pois folhas com tricomas podem apresentar dez vezes mais acúmulo de metais do que as glabras (MARKERT, 1993).

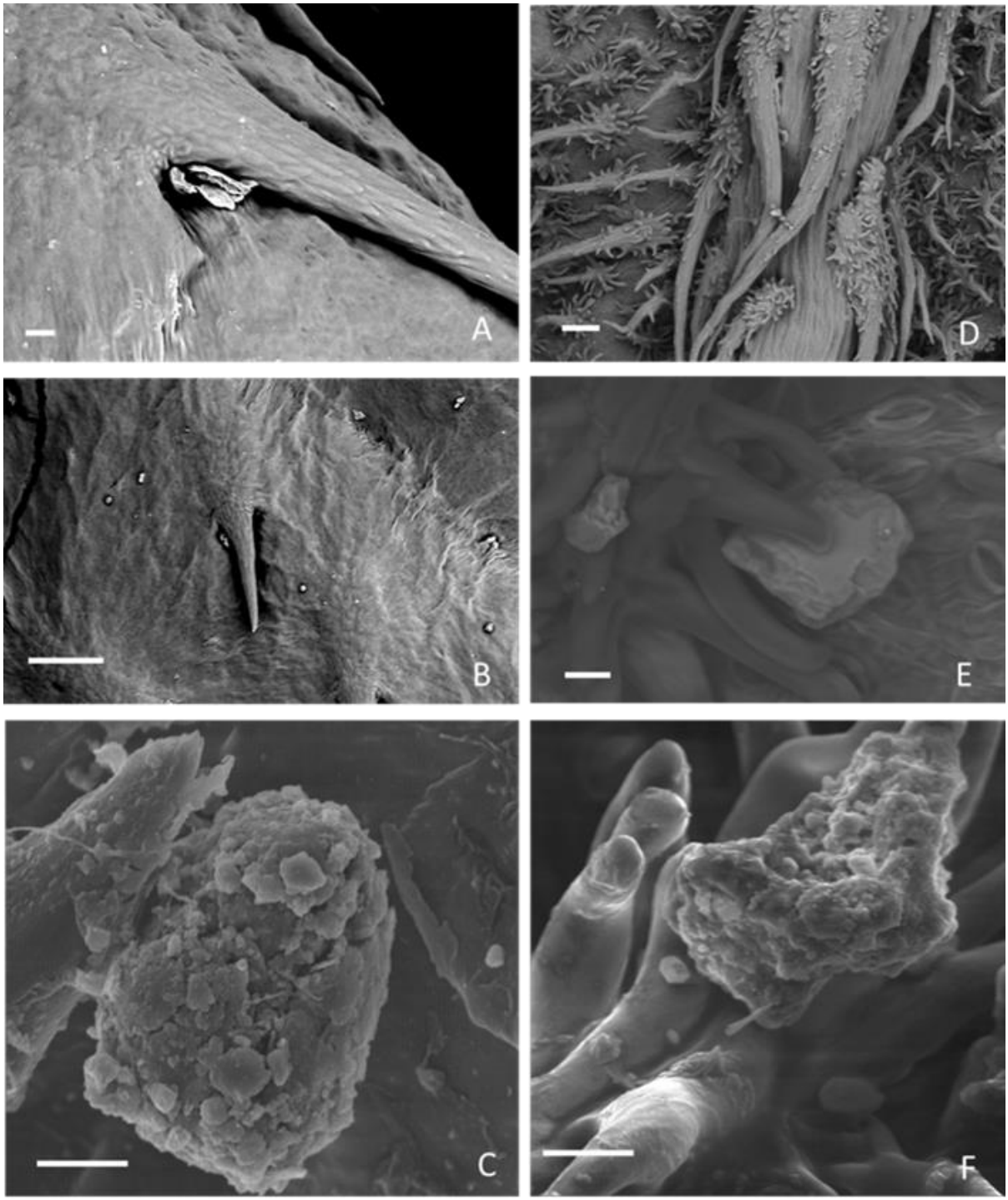
TABELA 5.1.1 - Densidade média (± desvio padrão) das estruturas anatômicas presentes na epiderme das amostras de folhas de *T. granulosa* coletada em diferentes cidades no Estado de São Paulo, Brasil

Face da folha	Cidade*	Região da folha					
		Apical	Mediana	Basal	Apical	Mediana	Basal
		Número de tricomas glandulares por 1 mm^2			Número de tricomas adpresso-escabro por 1 mm^2		
Adaxial	IBT	5 ±1 ^{A}	5 ± 1 ^{A}	5 ± 1 ^{A}	2 ± 1 ^{A}	2 ± 1 ^{A}	2 ± 1 ^{A}
	DPA	5 ± 1 ^{A}	5 ± 1 ^{A}	5 ± 1 ^{A}	3 ± 1 ^{A}	3 ± 1 ^{A}	3 ± 1 ^{A}
	PRA	3 ± 1 ^{B}	4 ± 1 ^{A}	4 ± 1 ^{AB}	2 ± 1 ^{BC}	2 ± 1 ^{AB}	2 ± 1 ^{AB}
	JAB	2 ± 1 ^{BC}	3 ± 1 ^{A}	3 ± 1 ^{A}	2 ± 1 ^{BD}	2 ± 1 ^{B}	2 ± 1 ^{B}
	ISE	4 ± 1 ^{ABC}	4 ± 1 ^{A}	5 ± 1 ^{B}	3 ± 1 ^{AC}	3 ± 1 ^{AC}	2 ± 1 ^{AB}
	SCB	3 ± 1 ^{B}	4 ± 1 ^{A}	3 ± 1 ^{B}	2 ± 1 ^{BD}	2 ± 1 ^{BC}	2 ± 1 ^{B}
	SCS	5 ± 2 ^{A}	3 ± 1 ^{A}	4 ± 2 ^{B}	3 ± 1 ^{A}	2 ± 1 ^{AC}	2 ± 1 ^{AB}
		Número de estômatos por 1 mm^2			Número de tricomas ramificados por 1 mm^2		
Abaxial	IBT	167 ± 26 ^{a}	191 ± 57 ^{a}	156 ± 27 ^{a}	20 ± 12 ^{d}	20 ± 15 ^{d}	18 ± 10 ^{d}
	DPA	137 ± 21 ^{a}	190 ± 53 ^{a}	147 ± 26 ^{a}	25 ± 9 ^{bd}	27 ± 3 ^{bc}	27 ± 4 ^{bc}
	PRA	170 ± 14 ^{a}	156 ± 26 ^{a}	148 ± 23 ^{a}	25 ± 3 ^{bd}	27 ± 3 ^{bc}	28 ± 3 ^{b}
	JAB	162 ± 53 ^{a}	169 ± 55 ^{a}	169 ± 55 ^{a}	33 ± 11^{abd}	34 ± 12 ^{bc}	32 ± 12 ^{a}
	ISE	184 ± 6 ^{a}	220 ± 39 ^{a}	126 ± 24 ^{b}	40 ± 6 ^{a}	40 ± 5 ^{a}	27 ± 4 ^{b}
	SCB	101 ± 28 ^{b}	111 ± 22 ^{b}	114 ± 23 ^{b}	23 ± 8 ^{bd}	24 ± 3 ^{d}	18 ± 8 ^{cd}
	SCS	102 ± 13 ^{b}	130 ± 34 ^{b}	112 ± 17 ^{b}	31 ± 1 ^{c}	33 ± 7 ^{c}	21 ± 3 ^{cd}

Letras maiúsculas sobrescritas desiguais (face adaxial) e minúsculas (face abaxial) indicam diferenças significativas entre as cidades de estudo (LSD Student's *t* test; $p < 0.05$). IBT (Av. Miguel Stefano, 3687, São Paulo-SP); DPA (Praça Darcy Penteado, s/n, São Paulo-SP); PRA (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); ISE (Rua Itapecerica da Serra, 62, São Paulo-SP); SCB-SCS (Rodovia Washington Luiz, s/n-São Carlos-SP) *Para verificar as características das árvores e das localidades veja a TAB. 4.1.1. (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013)

O índice estomático apresentou diferenças significativas entre as amostras coletadas nas localidades da cidade de São Paulo em relação às amostras de São Carlos. No caso das amostras de São Paulo o número de estômatos foi maior, e que estes são indicativos de manutenção fisiológica de entrada e de saída de ar no interior da folha e, quanto maior o número, maior a necessidade da planta no processo de troca gasosa. Por outro lado, as mudanças estruturais observáveis muitas vezes estão ligadas ao decréscimo na taxa de transpiração e na fotossíntese, que pode ser reduzida, entre outros fatores, devido à desagregação das ceras epicuticulares, que chegam a obliterar os estômatos impedindo as trocas gasosas (ALVES et al., 2001).

Nas imagens em MEV pode ser observado o material particulado distribuído sobre a epiderme nas faces abaxial e adaxial das amostras (FIG. 5.1.3A, B e C). As maiores concentrações de partículas estão próximas aos tricomas adpresso-escabro e gandulares na face adaxial. Já na face abaxial as partículas estão adsorvidas aos tricomas estrigosos e os com base estrelada (FIG. 5.1.3D, E e F) e dispersas nas lacunas entremeadas de tricomas (ZAMPIERI et al., 2013).



Material particulado na face adaxial (A, B e C); Material Particulado na face abaxial (D, E e F). Barra = 100 µm

FIGURA 5.1.3 – Imagem da fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletada na localidade JAB (Av. Jabaquara, 1682) na cidade São Paulo. (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013)

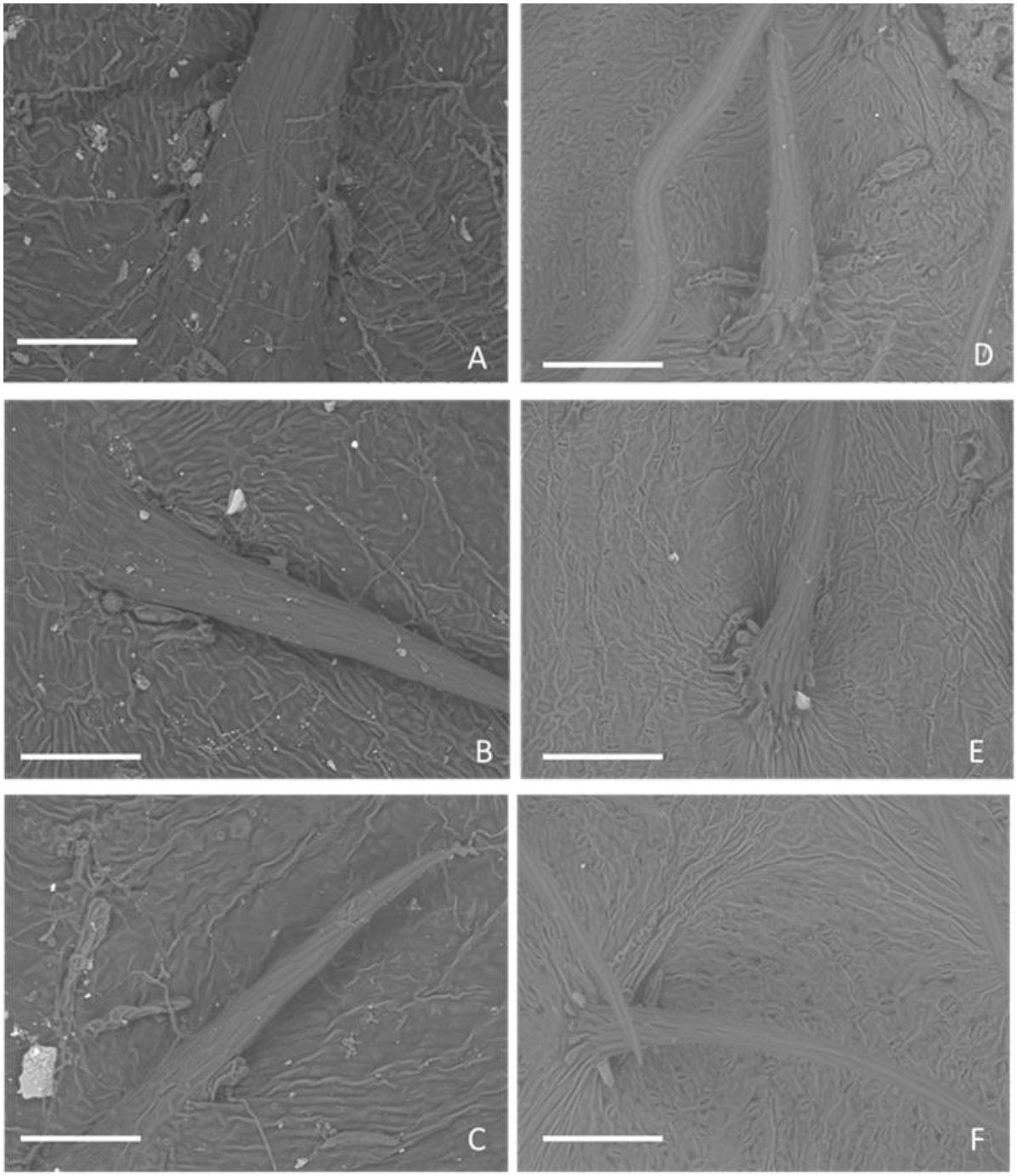
Concluindo esta etapa do trabalho, foi demostrado anatômica e morfologicamente as características estruturais das folhas que auxiliam a adsorção da deposição seca com o MP na espécie *T. granulosa,* assim pode-se validar a espécie como biomonitor em ambientes urbanizados, devido:

- ✓ Ao fácil acesso a espécie;
- ✓ A sua floração semestral auxilia na identificação da espécie;
- ✓ A espécie é semi-decídua, apresentando tempo para o biomonitoramento em até 4 meses consecutivos;
- ✓ A folha apresenta cinco tipos de tricomas, que auxiliam na adsorção das partículas da deposição seca;
- ✓ A sua distribuição como planta ornamental em ruas e avenidas dos grandes centros urbanos do Brasil.

5.2 Distribuição e Categorização do MP nas folhas da árvore de T. granulosa

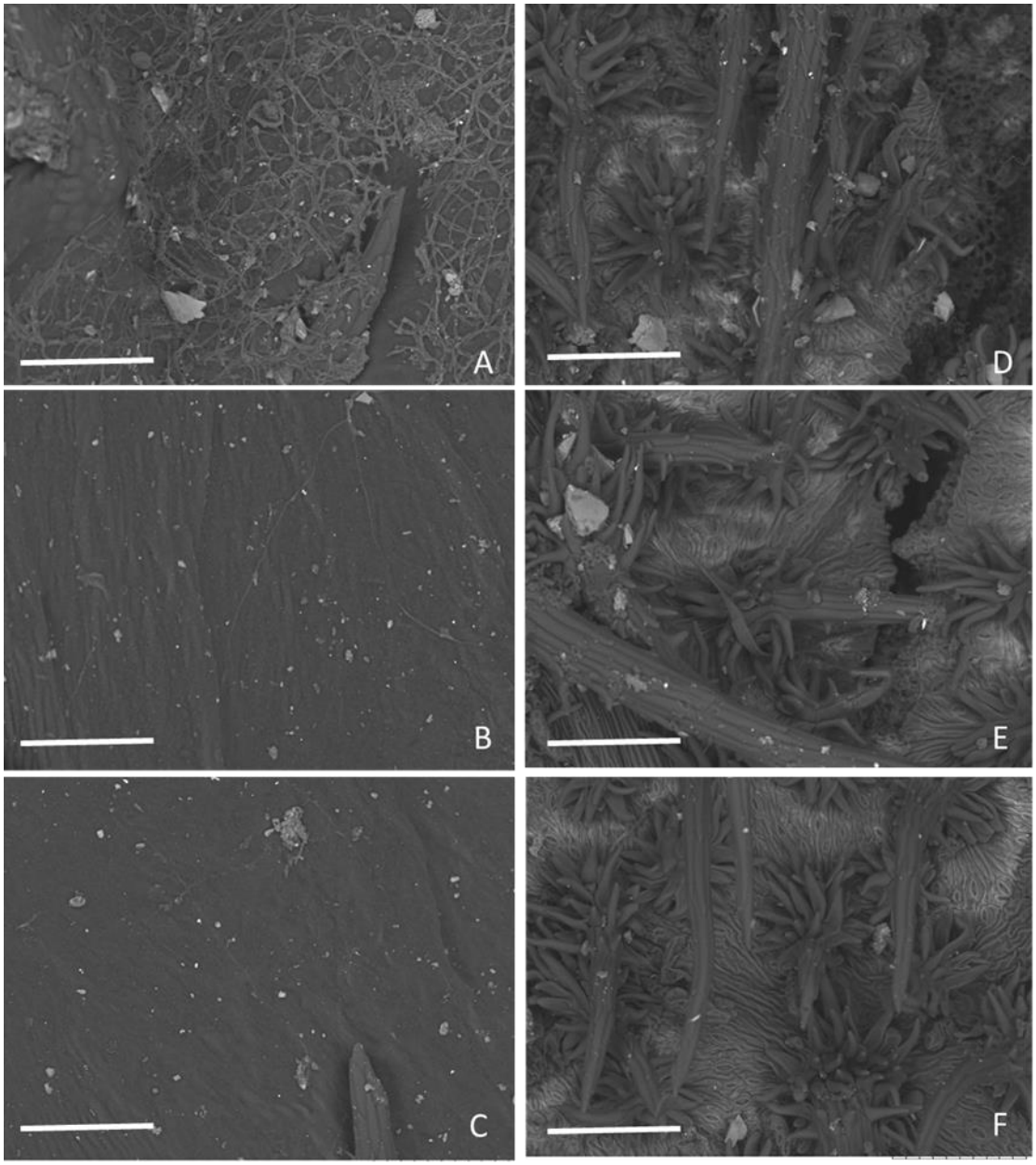
Na FIG. 5.2.1, estão apresentadas as imagens analisadas nas regiões A (Apical), M (Mediana) e B (Basal) das folhas nas faces abaxial (AB) e adaxial (AD). As amostras foram consideradas como controle das amostragens, pois apresentaram os menores índices de MP (Zampieri et al., 2013) e estão localizas no Jardim Botânico de São Paulo (IBT), no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga, bairro da Água Funda, resquício da Mata Atlântica.

Os resultados das análises das imagens em MEV, nas amostragens realizadas em diferentes localidades, mostraram a abundância do MP nas faces adaxial e abaxial (FIG. 5.2.2-5.2.6).



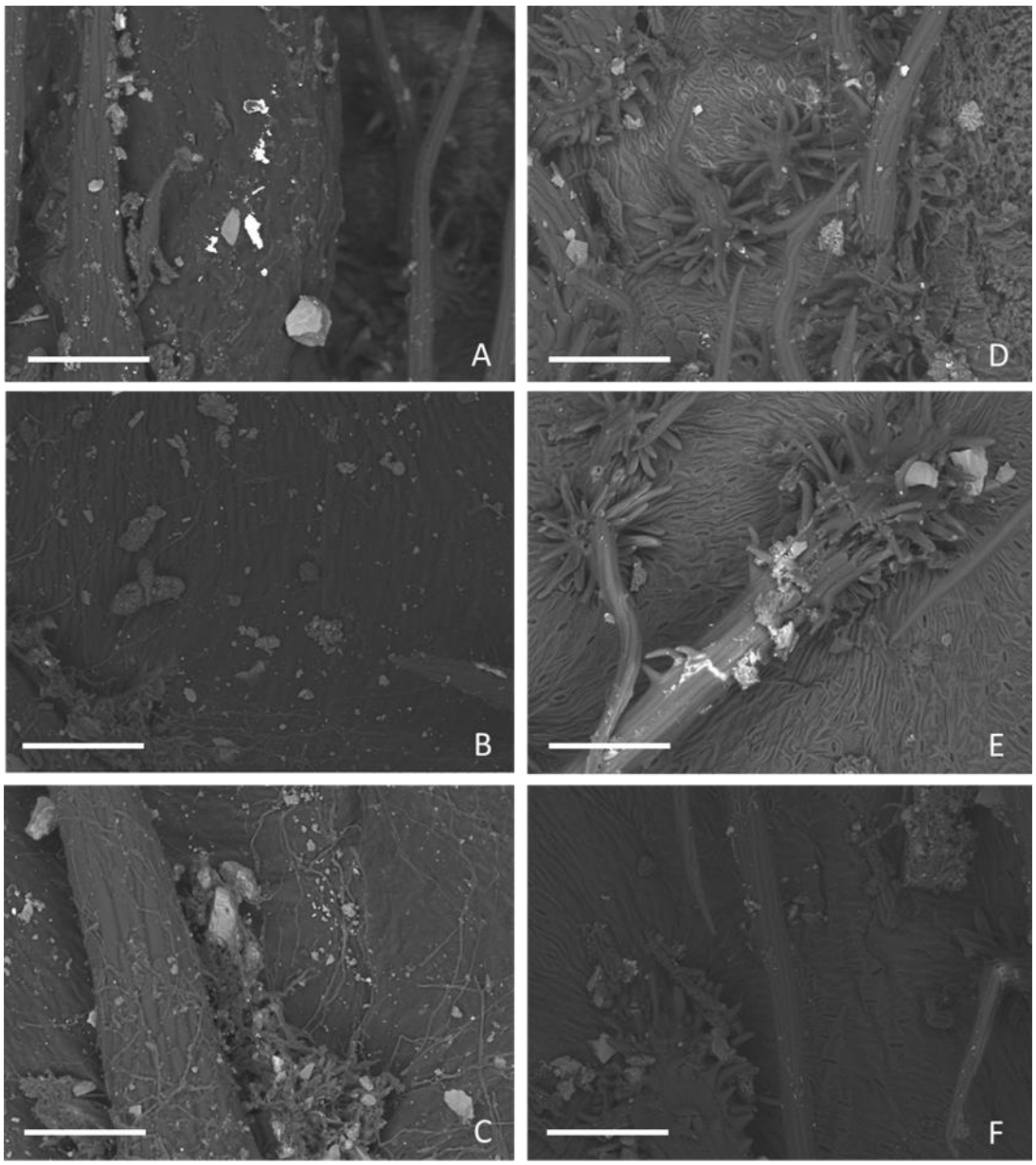
Face adaxial (A, B e C); Face abaxial (D, E e F); Barra = 100 µm; (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013)

FIGURA 5.2.1 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletadas na localidade IBT (Av. Miguel Stefano, 3687, São Paulo-SP) na cidade São Paulo apresentando o material particulado



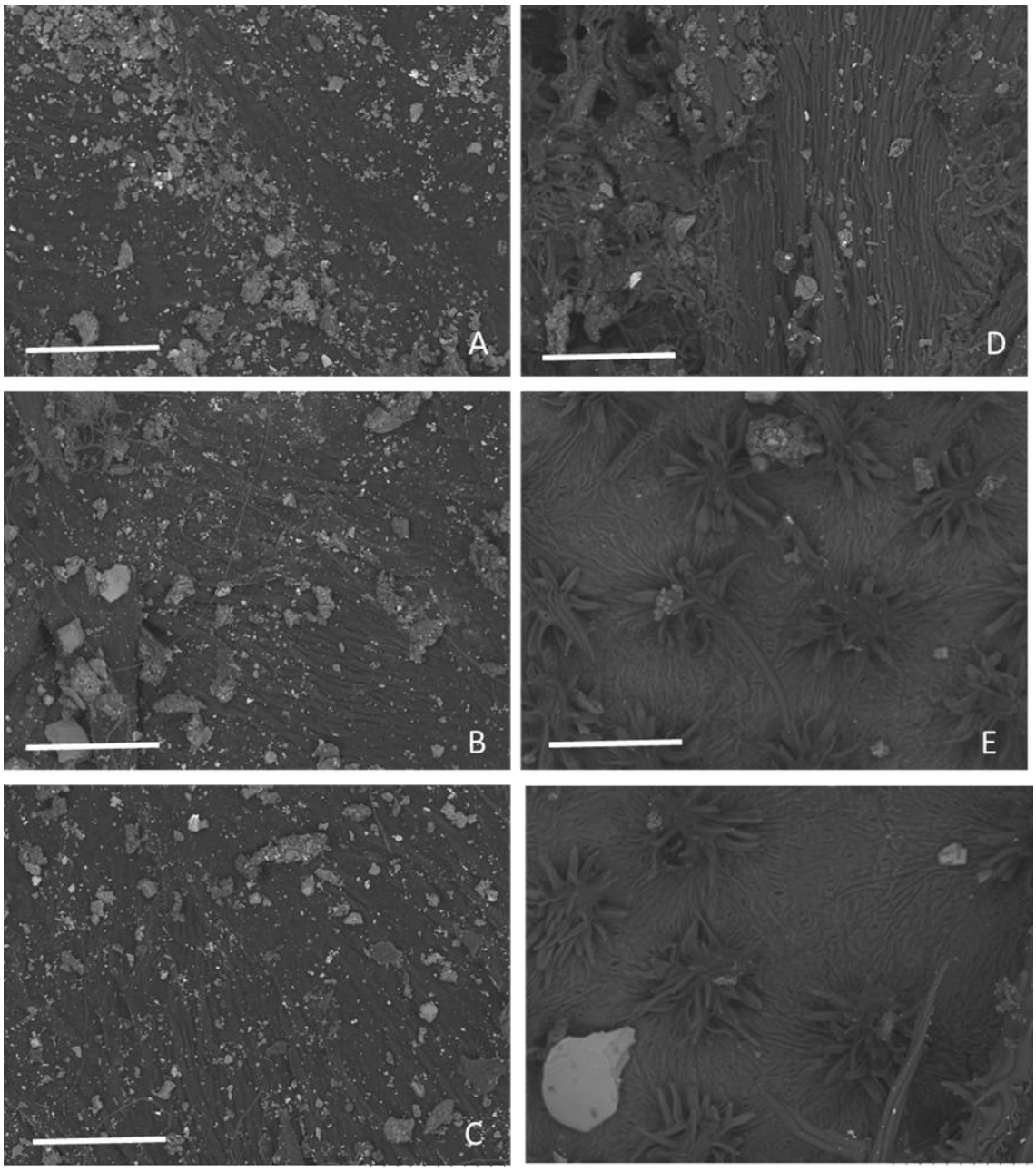
Face adaxial (A, B e C); Face abaxial (D, E e F); Barra = 100 µm; (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013)

FIGURA 5.2.2 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletada na localidade IPE (Av. Lineu Prestes, 2242) na cidade São Paulo



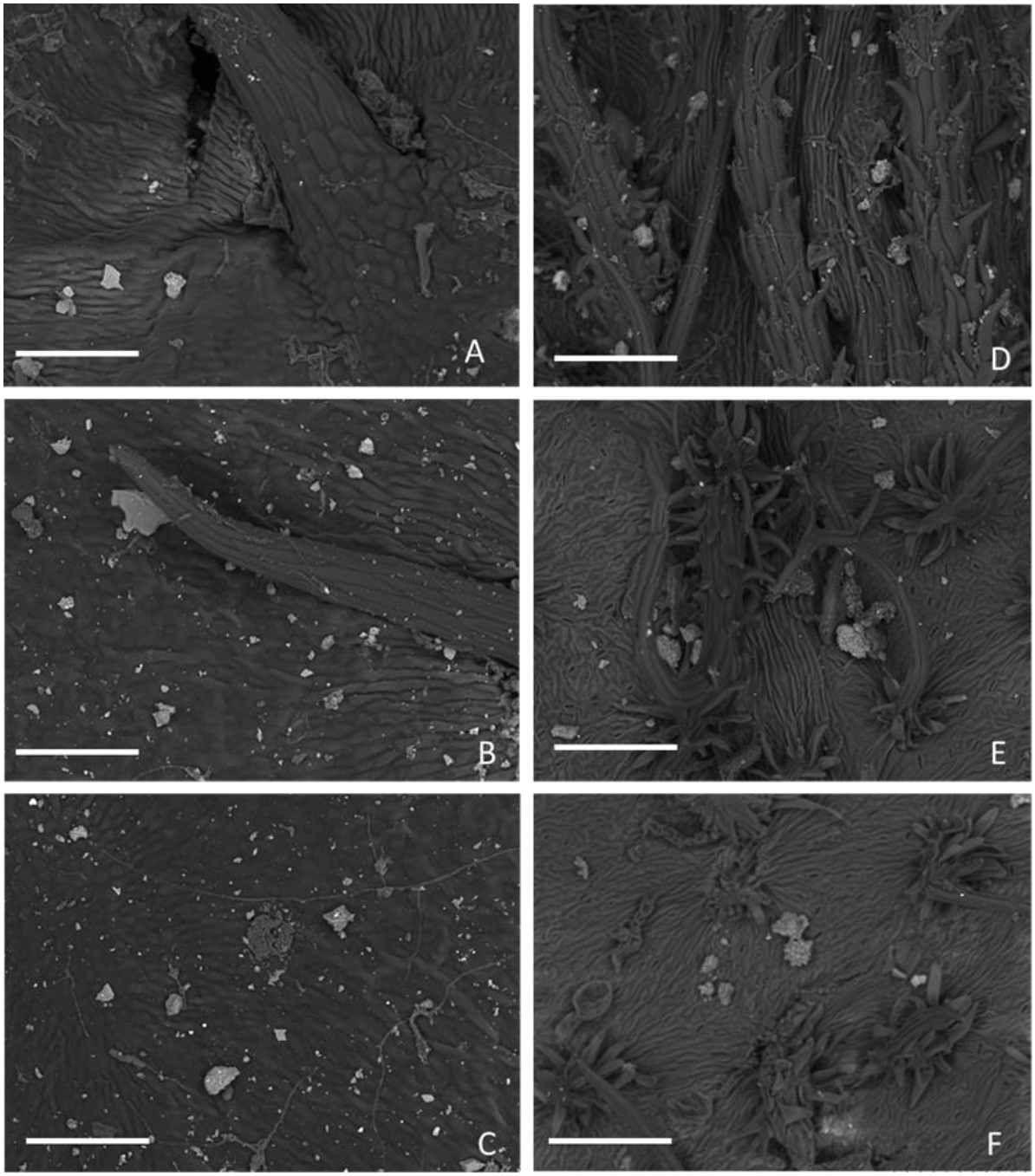
Face adaxial (A, B e C); Face abaxial (D, E e F); Barra = 100 µm; (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013)

FIGURA 5.2.3 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletada na localidade PRA1 (Praça Ramos de Azevedo, s/n) na cidade São Paulo



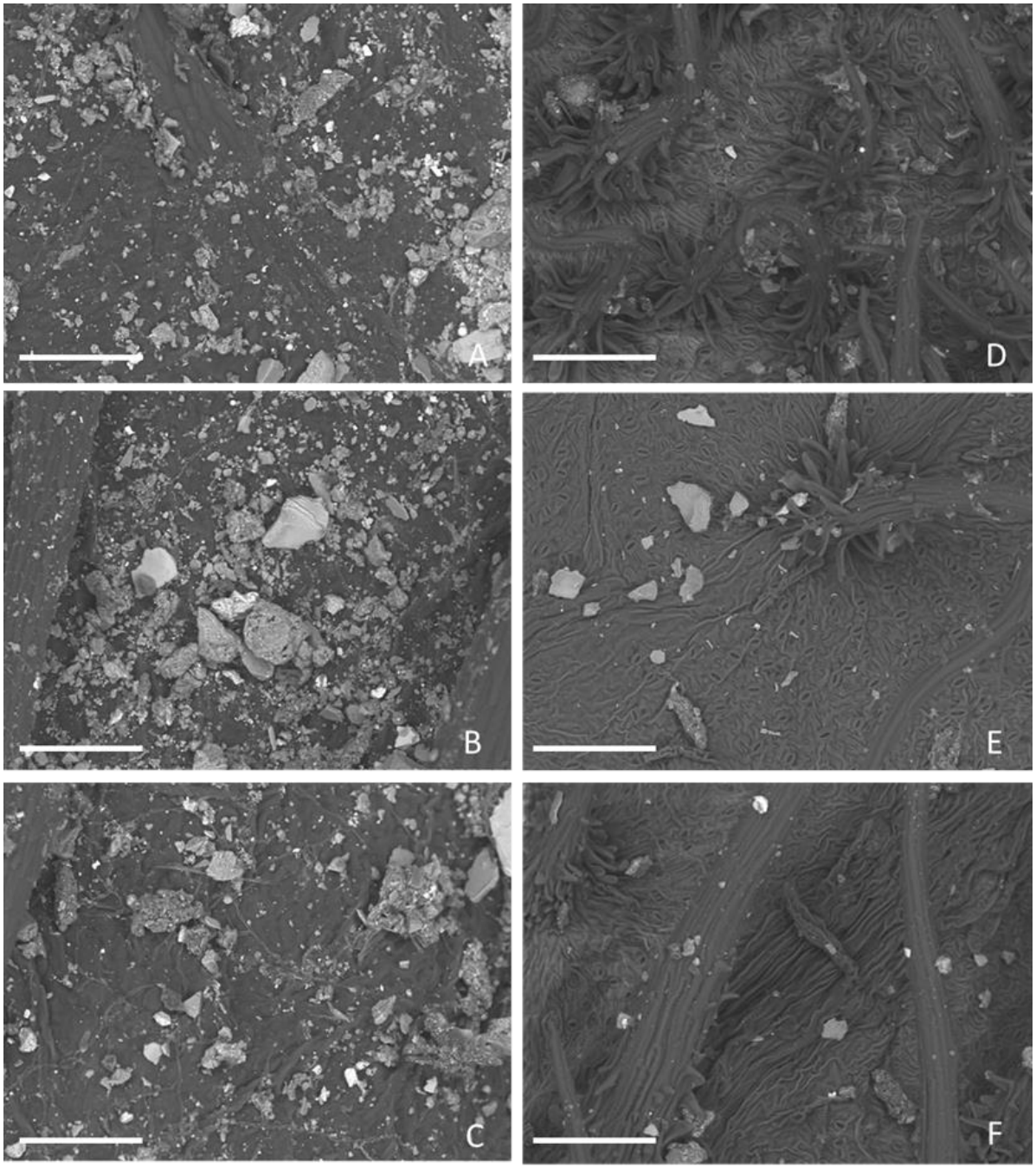
Face adaxial (A, B e C); Face abaxial (D, E e F); Barra = 100 µm; (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013)

FIGURA 5.2.4 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletada na localidade APA (Av. Paulista, 960) na cidade São Paulo



Face adaxial (A, B e C); Face abaxial (D, E e F); Barra = 100 µm; (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013)

FIGURA 5.2.5 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletada na localidade SCB (Rodovia Washington Luiz, s/n) na cidade São Carlos-SP



Face adaxial (A, B e C); Face abaxial (D, E e F); Barra = 100 µm; (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013)

FIGURA 5.2.6 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* coletada na localidade CUB (Av. 9 de abril, 1910) na cidade Cubatão-SP

Na FIG. 5.2.7 estão apresentadas imagens das folhas com ênfase nas posições em que permanecem nos ramos da árvore. As imagens das FIG 5.2.7A-

5.2.7B apresentam gotículas de sereno que auxiliam a carrear o MP. Na FIG.5.2.7C (IBT) e FIG. 5.2.7-D (JAB) estão apresentadas as imagens das folhas com vista para a face abaxial. Na amostra JAB nota-se as regiões mais escuras que é a deposição seca.

Barra=1 cm

FIGURA 5.2.7 – Imagens das folhas nos ramos das árvores de *T. granulosa*

A distribuição do número de partículas, por 0,1 mm², nas amostras de folhas das localidades amostradas IBT, IPE, JAB, PRA, APA, SCB e CUB estão apresentados nas TAB. 5.2.1-5.2.2. Considerando todas as amostras e todos os pontos avaliados, as regiões apicais das folhas foram as que apresentaram maior número de MP adsorvido, sendo a diferença de 15% e13% para as regiões mediana e basal, respectivamente.

As amostras foliares dos pontos de coleta APA e CUB apresentaram maior número de partículas com tamanho < 2,5 µm, sendo 4,5 vezes mais partículas sobre a face adaxial, em contraste com a face abaxial da folha (ZAMPIERI et al., 2013).

TABELA 5.2.1 - Distribuição do número de partículas por 0,1 mm^2 nas faces adaxial e abaxial na porção apical das amostras de folhas de *T. granulosa* coletadas em diferentes localidades no Estado de São Paulo, Brasil

Localidade*	Tamanho do Material Particulado (µm)									
	< 2,5		2,5 - 10		10 - 50		50 - 100		> 100	
	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial
IBT	82	9	35	4	6	12	1	1	1	1
IPE	375	116	90	51	24	15	2	1	4	3
JAB	520	313	88	276	24	117	2	27	3	31
PRA	645	995	205	403	77	128	8	12	11	10
APA	1239	579	548	173	244	57	28	6	29	5
SCB	457	49	152	13	82	6	22	1	9	2
CUB	600	398	631	301	295	161	41	15	115	17

IBT (Av. Miguel Stefano, 3687, São Paulo-SP); IPE (Av. Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); PRA (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP; SCB (Rodovia Washington Luiz, s/n-São Carlos-SP); CUB (Av. 9 de Abril, 1910). * Para verificar as características das árvores e das localidades veja a TAB. 4.1.1 (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013)

TABELA 5.2.2 - Distribuição do número de partículas por 0,1 mm^2 nas faces adaxial e abaxial na porção mediana das amostras de folhas de *T. granulosa* coletadas em diferentes localidades no Estado de São Paulo, Brasil

Localidade*	Tamanho do Material Particulado (µm)									
	< 2,5		2,5 - 10		10 - 50		50 - 100		> 100	
	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial
IBT	64	5	4	2	2	1	2	1	1	1
IPE	149	62	99	40	26	20	2	2	1	1
JAB	567	309	153	114	46	89	5	18	2	23
PRA	375	774	142	198	53	85	6	9	1	3
APA	1577	56	458	36	123	9	12	2	10	1
SCB	350	274	105	103	53	90	9	13	3	29
CUB	1155	297	473	173	220	94	47	13	40	52

IBT (Av. Miguel Stefano, 3687, São Paulo-SP); IPE (Av. Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); PRA (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP; SCB (Rodovia Washington Luiz, s/n-São Carlos-SP); CUB (Av. 9 de Abril, 1910). * Para verificar as localidades veja a TAB. 4.1.1 (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013)

TABELA 5.2.3 - Distribuição do número de partículas por 0,1 mm^2 nas faces adaxial e abaxial na porção basal das amostras de folhas de *T. granulosa* coletadas em diferentes localidades no Estado de São Paulo, Brasil

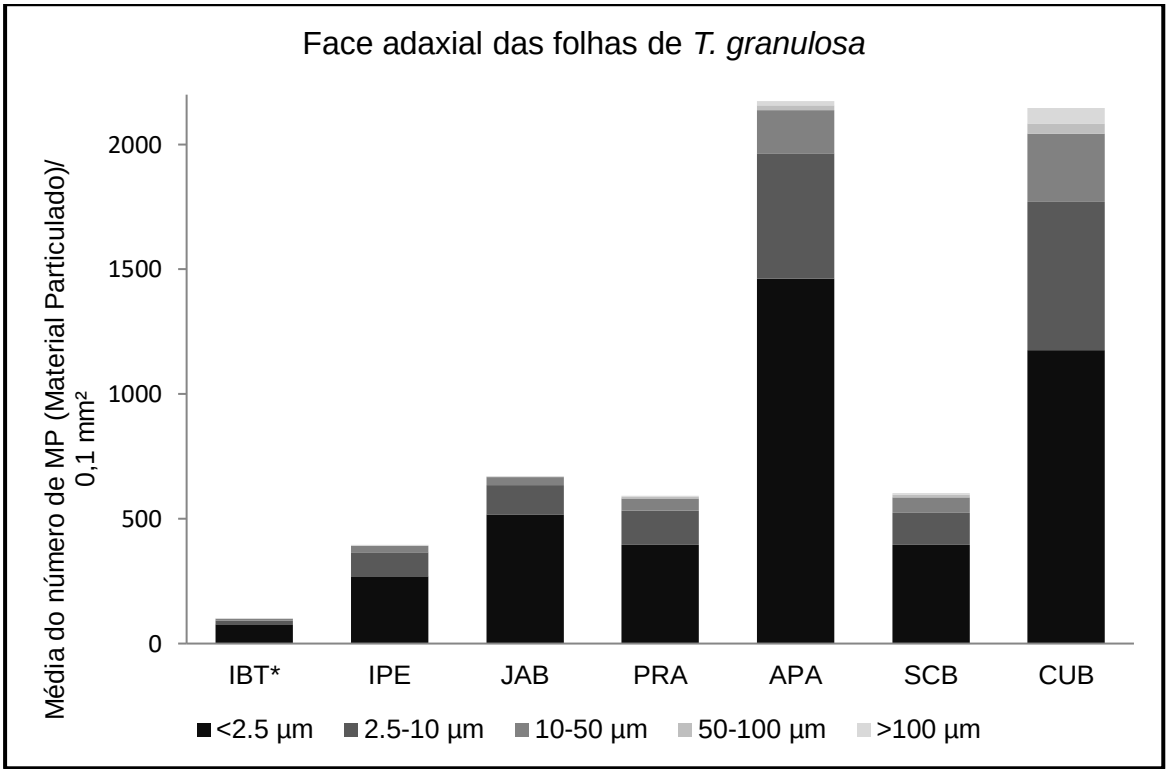
Localidade*	Tamanho do Material Particulado (µm)									
	< 2,5		2,5 - 10		10 - 50		50 - 100		> 100	
	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial
IBT	82	5	11	1	7	2	1	2	2	1
IPE	282	162	99	48	30	33	2	2	1	1
JAB	468	14	110	16	25	7	2	1	2	1
PRA	168	659	61	162	21	92	2	5	2	20
APA	1572	31	500	1	151	4	16	2	13	1
SCB	380	222	125	82	52	70	4	13	3	13
CUB	1770	559	685	210	300	93	39	9	29	4

IBT (Av. Miguel Stefano, 3687, São Paulo-SP); IPE (Av. Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); PRA (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP; SCB (Rodovia Washington Luiz, s/n-São Carlos-SP); CUB (Av. 9 de Abril, 1910). * Para verificar as características das árvores e das localidades veja a TAB. 4.1.1 (ZAMPIERI et al., 2013)

O número médio de partículas por 0,1 mm^2 nas folhas amostradas estão apresentados nas FIG. 5.2.8-5.2.9, nas faces adaxial e abaxial, respectivamente, das amostras IBT, IPE, JAB, PRA, APA, SCB e CUB (ZAMPIERI et al., 2013).

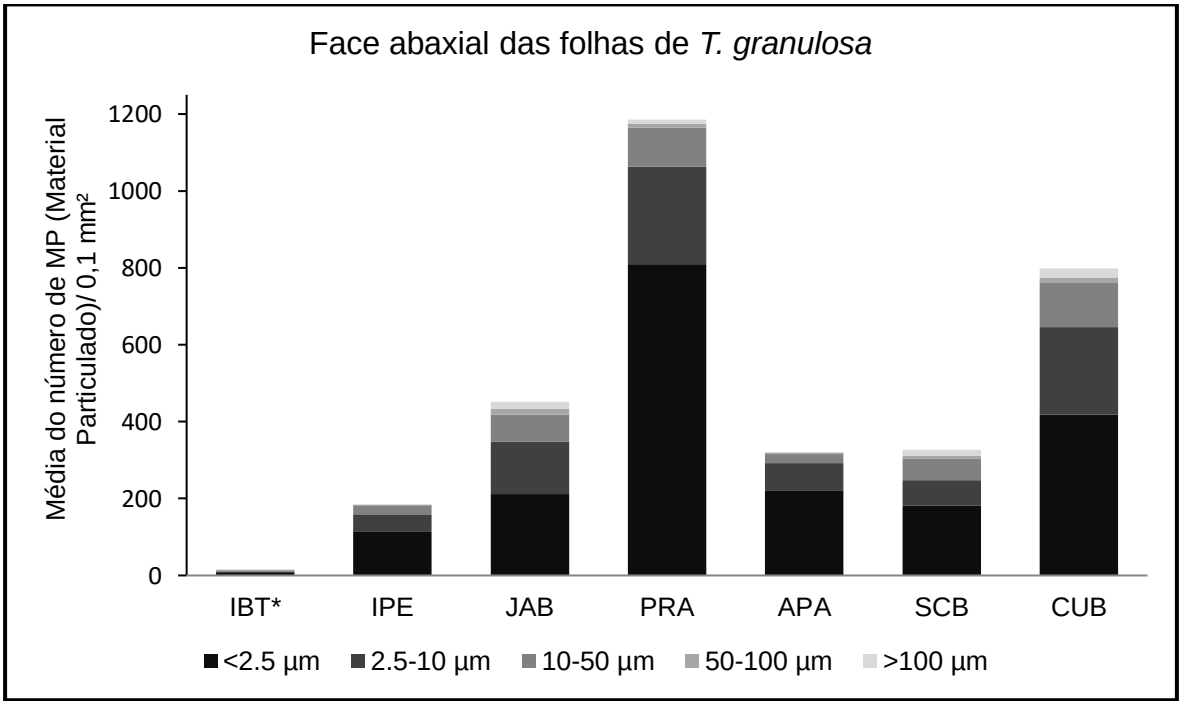
Os resultados das análises das partículas em MEV-EDX mostraram que vários elementos químicos que estão presentes na deposição seca das folhas amostradas como Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Si e Ti (ZAMPIERI et al., 2013).

Nas FIG. 5.2.10-5.2.11 estão apresentadas algumas das partículas analisadas (ZAMPIERI et al., 2013).



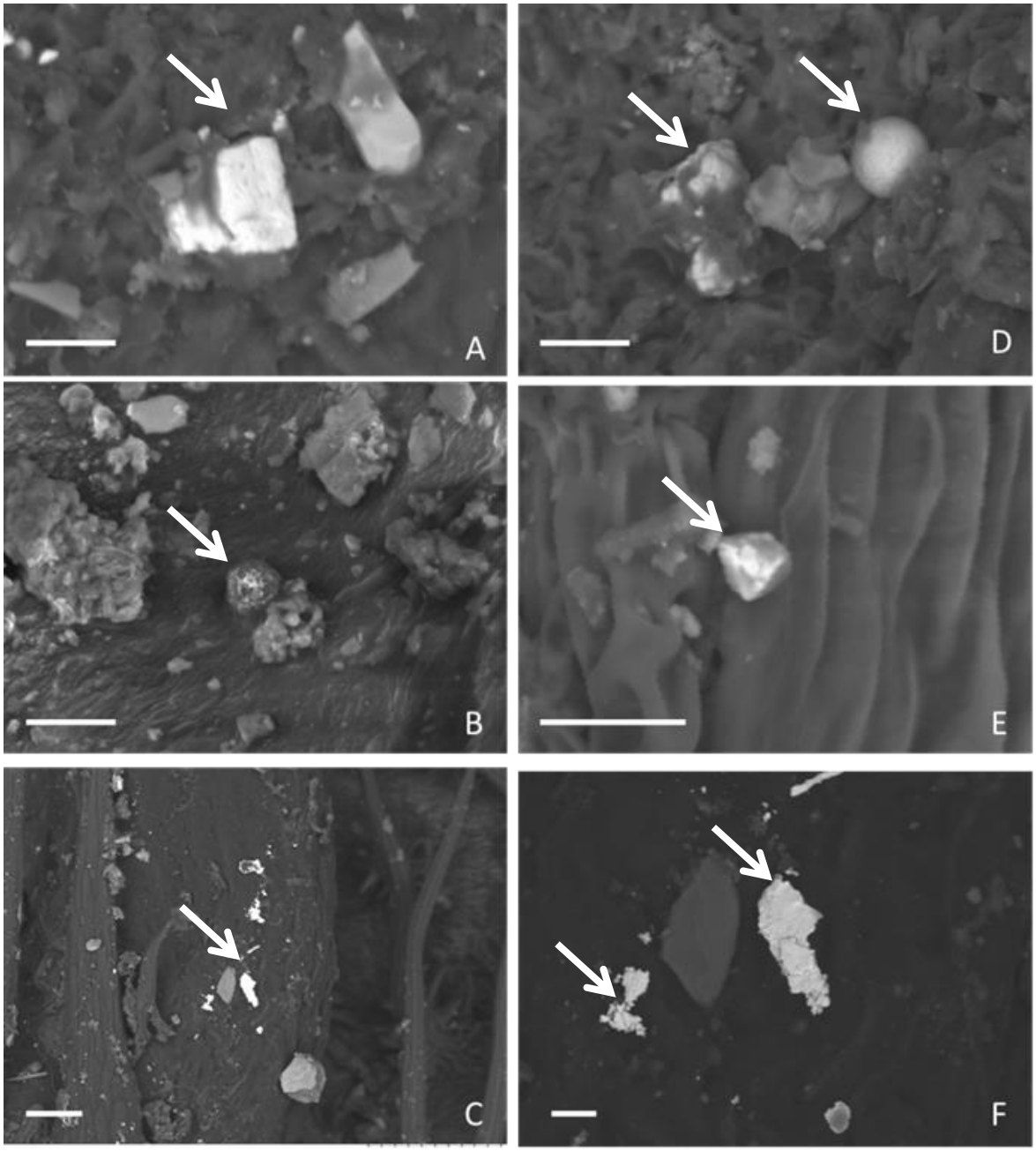
IBT (Av. Miguel Stefano, 3687, São Paulo-SP); IPE (Av. Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); PRA (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP; SCB (Rodovia Washington Luiz, s/n-São Carlos-SP); CUB (Av. 9 de Abril, 1910, Cubatão-SP). * Para verificar as características das árvores e das localidades veja a TAB. 4.1.1 (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013)

FIGURA 5.2.8 - Número total de partículas por 0,1 mm² na face adaxial de *T. granulosa* coletadas nos pontos de coleta IBT, IPE, JAB, PRA, APA, SCB e CUB



IBT (Av. Miguel Stefano, 3687, São Paulo-SP); IPE (Av. Lineu Prestes, 2242, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); PRA (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP; SCB (Rodovia Washington Luiz, s/n-São Carlos-SP); CUB (Av. 9 de Abril, 1910, Cubatão-SP). * Para verificar as características das árvores e das localidades veja a TAB. 4.1.1 (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013)

FIGURA 5.2.9 - Número total de partículas por 0,1 mm² na face abaxial de *T. granulosa* coletadas nos pontos de coleta IBT, IPE, JAB, PRA, APA, SCB e CUB



A-Amostra CUB, (seta) partícula de Ba [(Ba-42,64%), (C-28,63%), (O-19,24%), (S-7,65%), (Si -1,07%), (Al-0,76%)]; B-Amostra IPE (seta) partícula Pb [(Pb-42,27%), (Ti-36,29%), (Si-13 ,01%), (Al-8,43%)]; C-Amostra PRA (seta) partícula Au [(Au-55,91%), (C-24,99%), (S-6,50%)] (Bar de 50 µm), D - Amostra CUB, (seta) partículas K e Fe (respectivamente), E - Amostra PRA (seta) partícula Ti [(Ti-40,40%), (C-23,17%), (Fe-21,13%), (Mn-2,13%)]; F-Amostra PRA (seta) partícula Au. Barra de 10 µm (Fonte: ZAMPIERI et al., 2013)

FIGURA 5.2.10 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das folhas de *T. granulosa* com ênfase na constituição química do material particulado

As folhas de *T. granulosa* agem como um sistema de filtragem, mantendo retidos os EGPs emitidos pelos escapes dos veículos, na FIG. 5.2.11 é apresentada a partícula de catalisador. Os espectros posicionados na região inferior da imagem (FIG. 5.2.11) apresentam as porcentagens atômicas da constituição da partícula depositada sobre a folha.

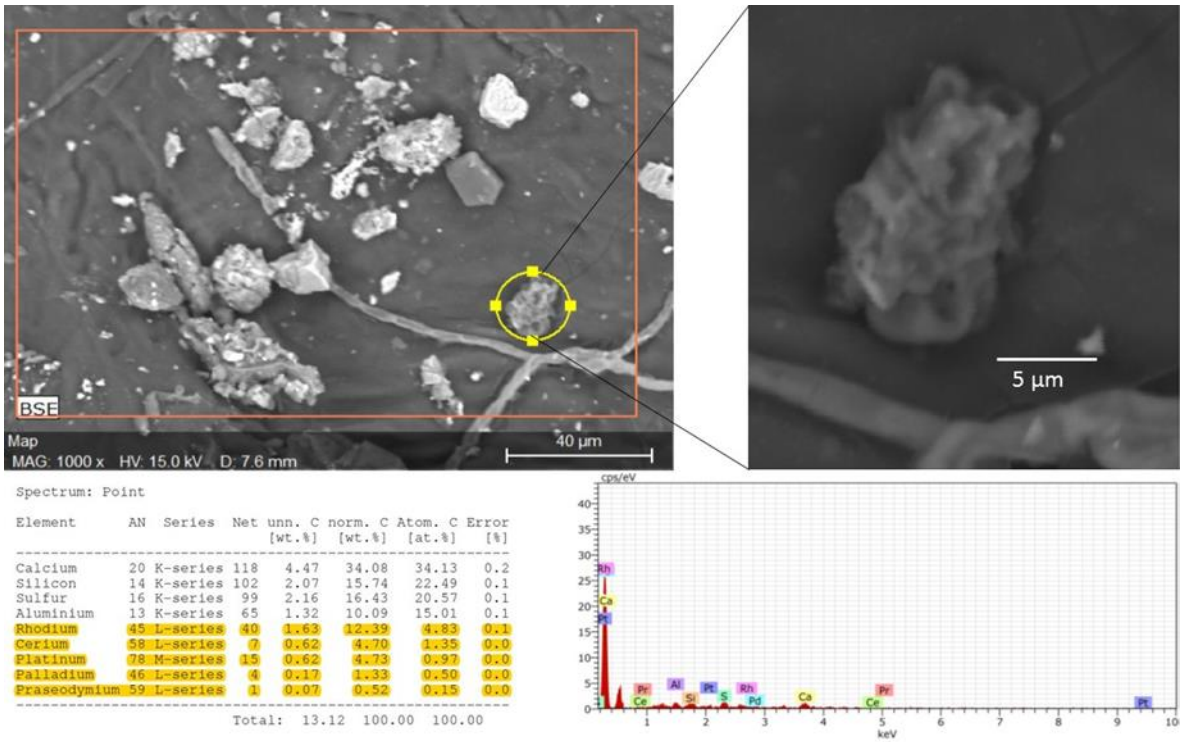


FIGURA 5.2.11 - Microscopia Eletrônica de Varredura com ênfase na partícula de catalisador na superfície foliar de *T. granulosa.* Partícula de catalisador veicular

As folhas de *T. granulosa* coletadas em diferentes regiões do Estado de São Paulo apresentaram diferenças no número de partículas por 0,1 mm^2 relacionando as fontes poluidoras e as fontes naturais.

O $MP_{2,5}$ são partículas provenientes de fontes antrópicas, sendo que mais de 80% das emissões dessas partículas são prejudiciais à saúde e podem vir de tráfego rodoviário (OTTELÉ et al., 2010). A deposição ocorre por meio da combustão incompleta de combustíveis fósseis, do atrito dos componentes mecânicos como freios, catalisador veicular, dos pneus de borracha. Além disso, o

aumento da proporção de diesel em veículos pesados, o tráfego, juntamente com processos industriais e de combustão interna dos veículos que são consideradas as mais importantes fontes de emissão de MP em áreas urbanas (ADAMO et al., 2008).

Devido aos vórtices de ar provocados pelos carros algumas destas partículas podem ser sopradas para o ar novamente e serem adsorvidas nas faces adaxial e abaxial das folhas, como nas amostras APA e PRA2 respectivamente. Estas duas localidades são áreas de intenso tráfego rodoviário e de pedestres.

A amostra foliar APA localizada na Av. Paulista (Cidade de São Paulo) recebe diariamente no sentido Consolação/ Paraíso, 8365 veículos no período de pico da manhã (entre 07h00 e 10h00), e no período de pico da tarde (entre 17h00 e 20h00), 6.825 veículos, enquanto o sentido Paraíso/Consolação apresenta no mesmo período, respectivamente, volume de 11.844 veículos, pico manhã, e 9.730 no pico tarde recebendo em torno de 4200 (veículos hora^{-1}) em horário de pico (BORNSZTEIN e ESPEL, 2011).

Concluindo esta parte do estudo, foi demostrado que a espécie pode ser validada como biomonitor ambiental, pois:

- ✓ As características estruturarias auxiliam a adsorção da deposição passiva do MP;
- ✓ Quando estão expostas ao sereno e a chuvas leves, o MP carreia pela superfície foliar, e as partículas permanecem em maior concentração nos ápices foliares;
- ✓ A presença de tricomas escabro-adpresso e glandular na superfície adaxial das folhas possibilita a adsorção das partículas de tamanho < 2,5 a > 100;
- ✓ A venação proeminente das folhas na face abaxial também permite a captura de partículas, embora a distribuição espacial da deposição seca tenha mostrado uma variação significativa entre as duas superfícies foliares;

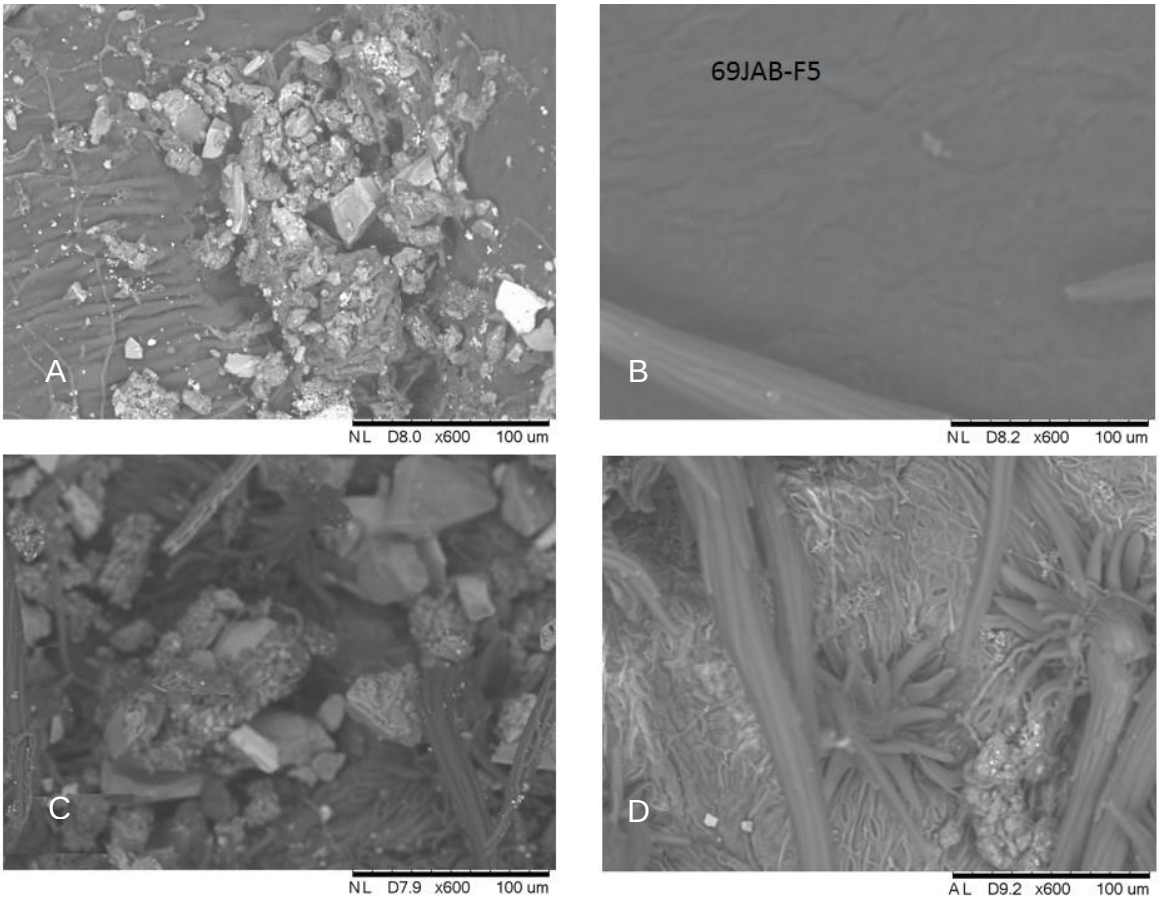
- ✓ As partículas menores foram, geralmente, concentradas na superfície adaxial, devido aos fluxos de ar e ao movimento browniano das partículas ocasionados pelo movimento dos veículos e as correntes naturais de vento.
- ✓ Devido estas características morfoanatomicas as folhas das árvores de *T. granulosa* podem ser utilizadas como captadora de partículas se for colocada próxima à fonte de emissão, mas também pode ser utilizada para reduzir a concentração residual de deposição seca do ar.

5.3. Protocolo do processo de remoção da deposição seca com MP adsorvido nas folhas de T. granulosa

Os resultados do protocolo do processo de remoção da deposição das superfícies foliares abaxial (AB) e adaxial (AD) estão apresentados nas FIG. 5.3.1-5.3.10. Estas imagens apresentam a remoção (LAV) e não remoção (NLAV) da deposição seca para os dois reagentes analíticos mais significativos, o ALCONOX® e a Água régia.

Nas imagens das FIG. 5.3.1-5.3.3 estão apresentadas as amostras dos pontos de coleta JAB, APA e PRA, respectivamente. É visível a remoção da deposição seca nas faces AD e AB das folhas nestas imagens pelo reagente ALCONOX®.

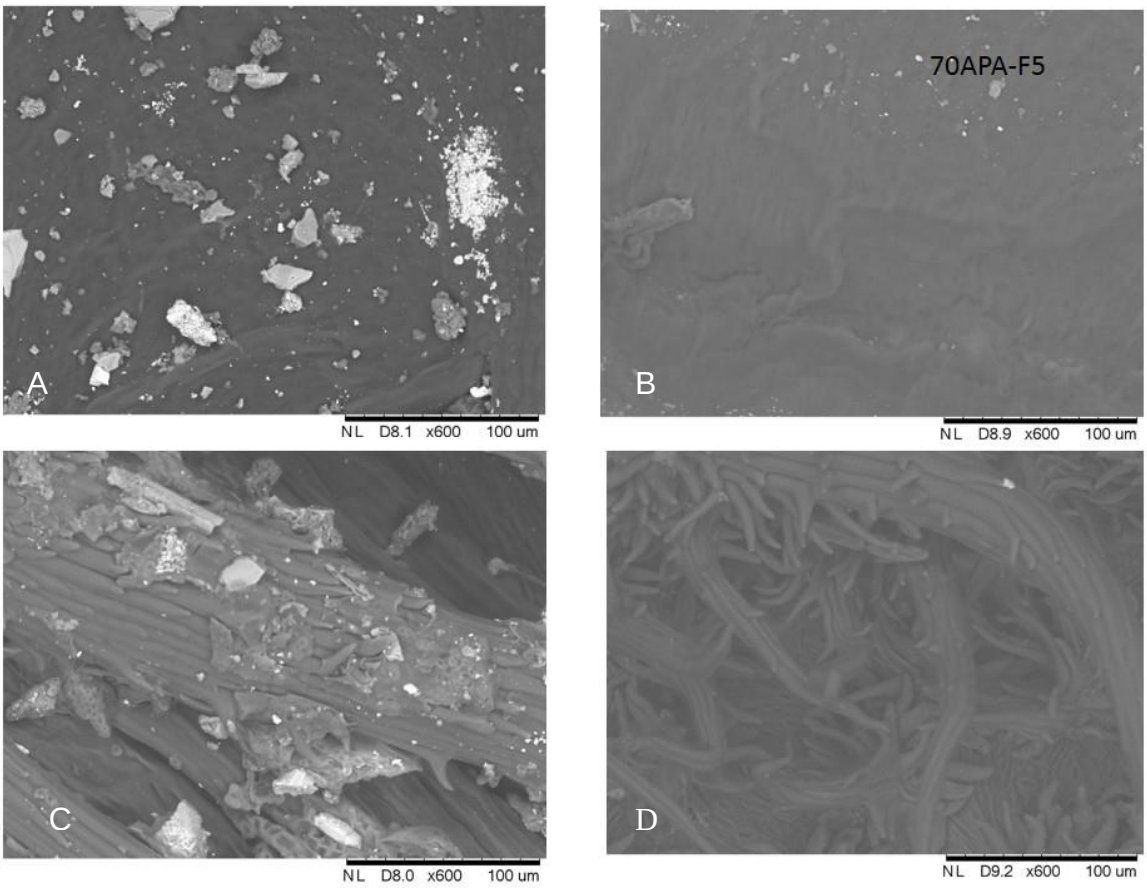
O ALCONOX® é um detergente concentrado, desenvolvido especialmente para uso em laboratório, mas também para outras aplicações e pode ser utilizado manualmente, ou em conjunto com a limpeza ultrassônica, como foi utilizado no procedimento para remoção do MP.



A (NLAV) face adaxial e B (LAV) face adaxial, C (NLAV) face abaxial e D (LAV) face abaxial. Solução G (ALCONOX®); Ponto de coleta JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP)

FIGURA 5.3.1 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras das folhas da amostragem JAB de *T. granulosa*

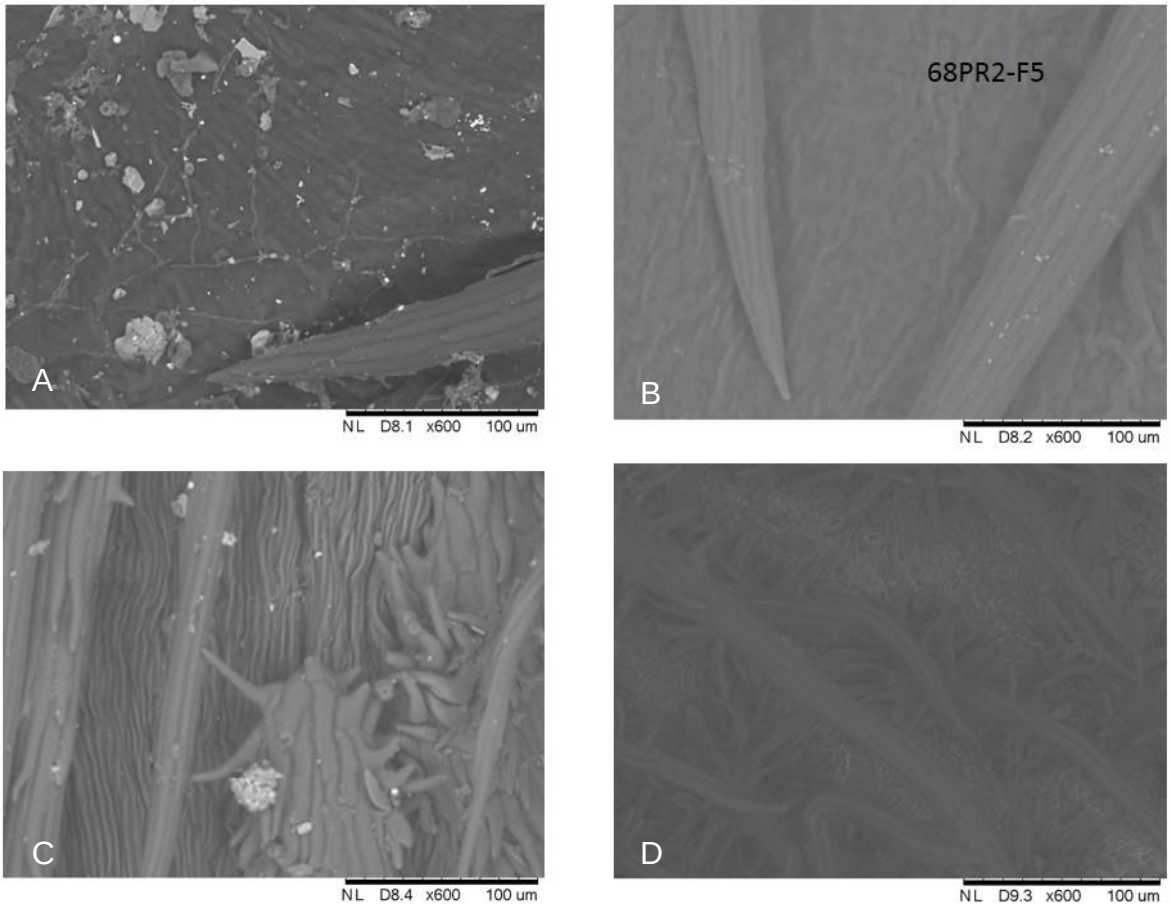
O ALCONOX® foi formulado para "lavagem livre", por exemplo, facilmente lavado em correntes de água de torneira ou destilada com praticamente nenhuma deposição nos materiais, os quais se traduz em quase uma completa ausência de quaisquer resíduos. Sua natureza é iônica e biodegradável, ideal para limpeza dos contaminantes de todas as formas e apresenta alta eficiência para remoção de óleos e graxas. A utilização deste reagente foi relevante, pois as folhas de *T. granulosa* estavam expostas ao ambiente, condicionadas ao alto tráfego veicular.



A (NLAV) face adaxial e B (LAV) face adaxial, C (NLAV) face abaxial e D (LAV) face abaxial; Solução G (ALCONOX®); Ponto de coleta APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

FIGURA 5.3.2 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras das folhas da amostragem APA de *T. granulosa*

O tráfego veicular, considerando os veículos leves e pesados emitem (fumaça/fuligem) gases que apresentam partículas de óleo e graxa devido aos desgastes das peças internas e externas do motor. Estes agentes permanecem no ar depositando sobre as superfícies foliares, aderindo nas partículas e nas folhas dificultando a remoção do MP. Por outro lado, este reagente, o ALCONOX®, apresenta em sua formulação altas concentrações de sódio de 20-30%, o que dificulta a sua utilização na análise química dos elementos, que será abordada posteriormente.

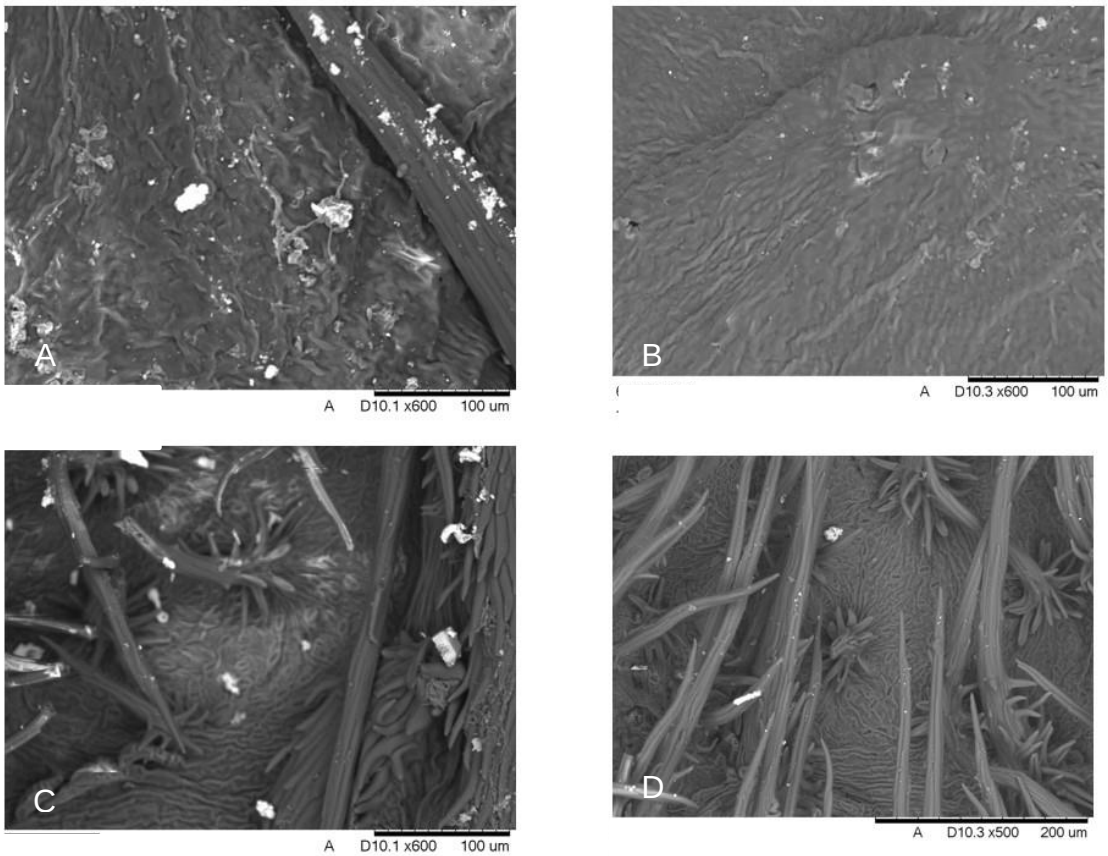


A (NLAV) face adaxial e B (LAV) face adaxial, C (NLAV) face abaxial e D (LAV) face abaxial. Solução G (ALCONOX®); Ponto de coleta PRA (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP)

FIGURA 5.3.3 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras das folhas da amostragem PRA de *T. granulosa*

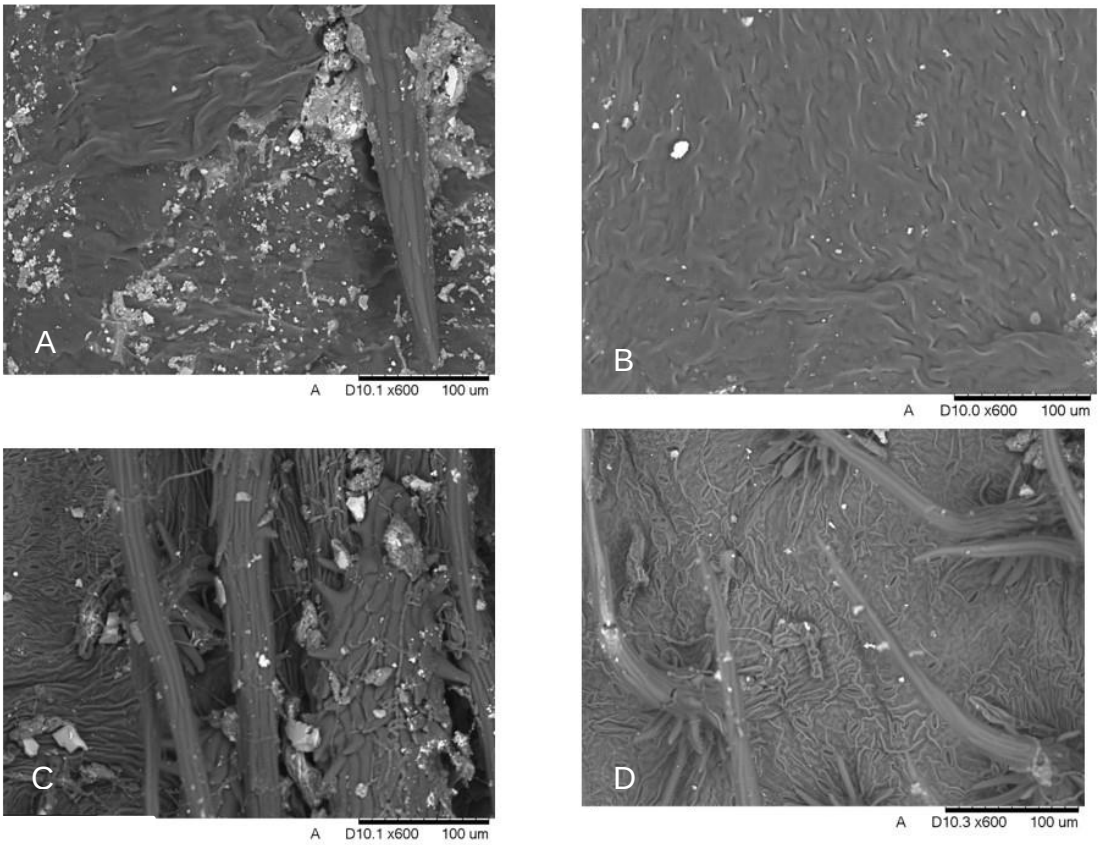
Nas imagens das FIG. 5.3.4-5.3.6 estão apresentadas as amostras dos pontos de coleta JAB, APA e PRA, respectivamente, utilizando o reagente analítico água régia, também pode verificado a remoção da deposição seca nas faces AD e AB das folhas. Este reagente não alterou a epiderme foliar e é utilizado normalmente em laboratórios, sendo de grande relevância para os experimentos para a determinação química dos EGPs, pois nos testes preliminares estes elementos do catalisador veicular foram dissolvidos.

Além disso, água régia é empregada na dissolução de materiais geológicos e amostras ambientais. Independente da técnica de extração, a técnica de detecção utilizada depende das condições do laboratório, não havendo restrições, desde que esteja sendo empregada de maneira correta. Quando as determinações são feitas em ICP-MS, deve-se sempre observar os limites de detecção e quantificação, os possíveis problemas de nebulização devido às diferenças de viscosidade e tensão superficial entre as amostras e as soluções analíticas, além de possíveis interferências espectrais e de ionização, recomendando-se o uso de padrão interno.



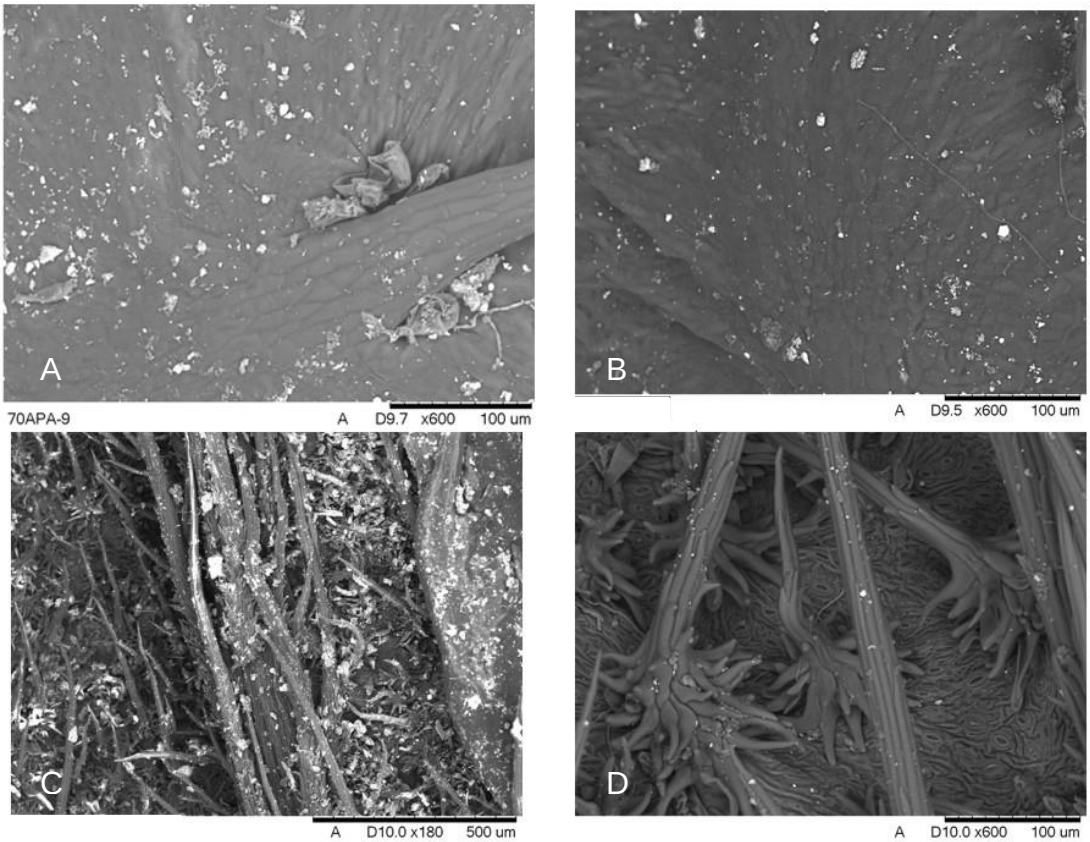
A (NLAV) face adaxial e B (LAV) face adaxial, C (NLAV) face abaxial e D (LAV) face abaxial. Solução C (Água Régia). Ponto de coleta PRA (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP)

FIGURA 5.3.4 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras das folhas do ponto amostragem PRA de *T. granulosa*



A (NLAV) face adaxial e B (LAV) face adaxial, C (NLAV) face abaxial e D (LAV) face abaxial. Solução C (Água Régia). Ponto de coleta JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP)

FIGURA 5.3.5 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras das folhas do ponto de amostragem JAB de *T. granulosa*



A (NLAV) face adaxial e B (LAV) face adaxial, C (NLAV) face abaxial e D (LAV) face abaxial. Solução C (Água Régia); Ponto de coleta APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

FIGURA 5.3.6 - Fotomicrografia em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras das folhas do ponto de amostragem APA de *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cong. (Melastomataceae)

A quantificação do número de MP por diâmetro nas amostras das folhas LAV e NLAV usando estes dois reagentes (ALCONOX e Água Régia), estão apresentados na TAB. 5.3.1, para os demais reagentes veja APÊNDICE A.

TABELA 5.3.1 - Números de partículas por diâmetro utilizando as soluções G (ALCONOX ®) e C (Água Régia) para a remoção do MP, nas faces abaxial e adaxial

Localidade	**Procedimento**	**Tamanho do Material Particulado (µm)**									
		<2,5		2,50-10,0		10,0-50,0		50,0-100,0		>100,0	
		Abaxial	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial	Adaxial	Abaxial	Adaxial
PRA2*	NLAV	860	1588	34	126	19	51	4	12	1	7
	LAV	27	21	7	5	1	1	1	1	1	1
JAB*	NLAV	1392	795	65	104	28	45	1	18	5	14
	LAV	128	21	27	6	13	1	1	1	1	1
APA*	NLAV	772	16920	42	123	16	60	1	12	4	17
	LAV	20	113	2	11	4	1	1	1	1	1
PRA2**	NLAV	527	684	157	220	85	43	7	10	9	4
	LAV	46	74	12	13	3	1	1	1	1	1
JAB**	NLAV	496	1453	159	306	65	131	12	22	14	21
	LAV	30	42	9	8	3	2	1	2	1	1
APA**	NLAV	2406	1293	1575	288	784	106	162	18	162	5
	LAV	44	47	8	9	2	2	1	1	1	1

*Remoção do MP com ALCONOX®; **Remoção do MP com Água Régia; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

A porcentagem de remoção, foi calculada de acordo com a equação 16, do MP depositado sobre as faces abaxial e adaxial das amostras foliares de *T. granulosa*, e estão apresentadas nas TAB. 5.3.2-5.3.3 e de forma ilustrativa nas FIG. 5.3.7-5.3.8.

O número de MP removido das superfícies foliares, variou de acordo com os diferentes reagentes analíticos utilizados. Os mais relevantes, como descrito anteriormente foram o ALCONOX® e a Água régia, que apresentaram valores de remoção para a face abaxial, de 298,4% e 285,0% e para a face adaxial de 288,5% e 284,4%, respectivamente.

TABELA 5.3.2 - Porcentagem de remoção do MP, nas amostras foliares da face abaxial das folhas de *T. granulosa*

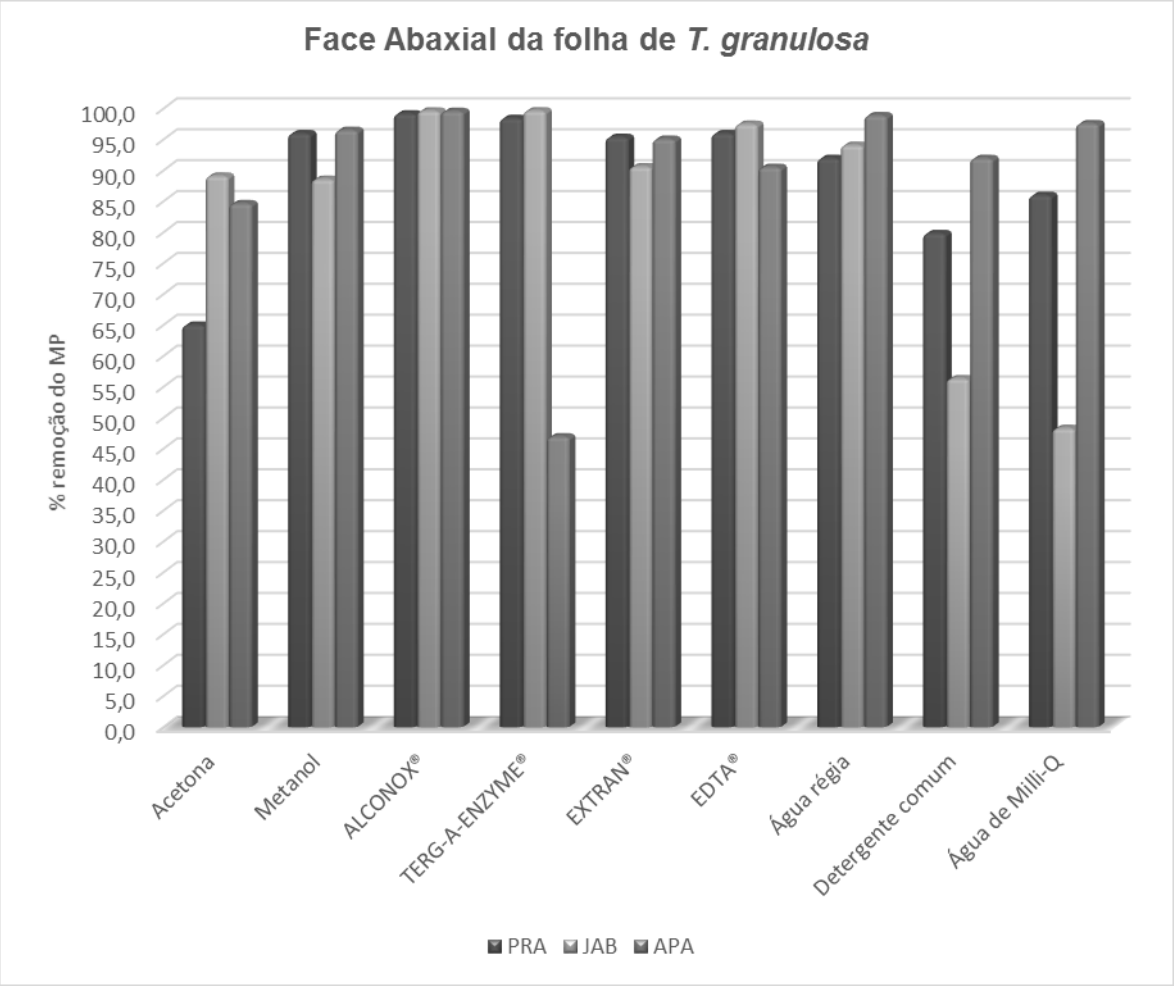
Face Abaxial	**Pontos de Coleta****		
Reagentes*	**PRA (%)**	**JAB (%)**	**APA (%)**
Acetona	65	89	85
Metanol	96	89	96
ALCONOX®	99	100	100
TERG-A-ENZYME®	98	100	47
EXTRAN®	95	91	95
EDTA®	96	97	90
Água régia	97	94	99
Detergente comum	80	56	92
Água de Milli-Q	86	48	98

*Para verificar concentração ver TAB. 4.3.2.; **Para verificar as características das árvores e das localidades do ponto de coleta ver TAB. 4.3.1; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 5.3.3 - Porcentagem de remoção do MP, nas amostras foliares da face adaxial das folhas de *T. granulosa*

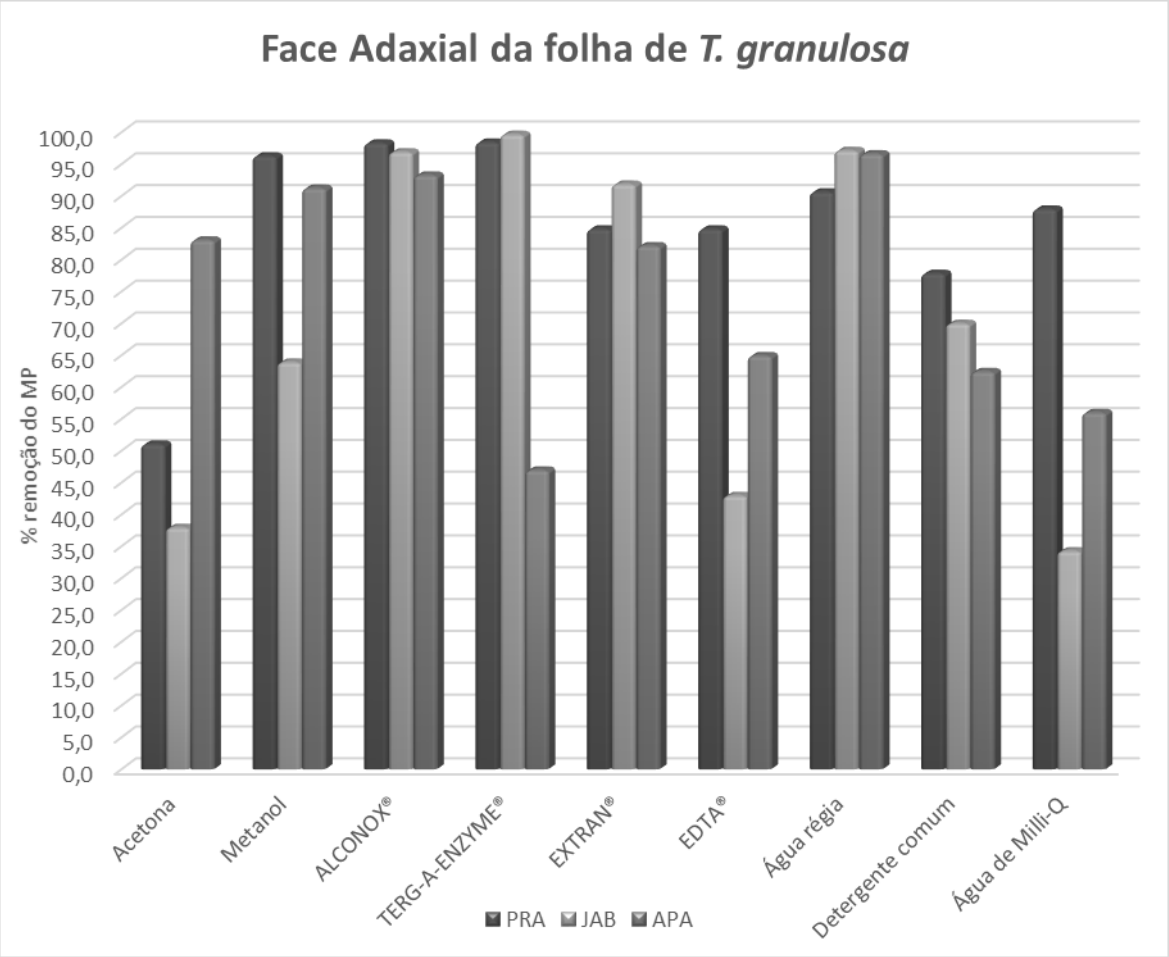
Face adaxial	**Pontos de Coleta****		
Reagente*	**PRA (%)**	**JAB (%)**	**APA (%)**
Acetona	51	38	83
Metanol	96	64	91
ALCONOX®	98	97	93
TERG-A-ENZYME®	98	99	47
EXTRAN®	85	92	82
EDTA®	85	43	65
Água régia	97	97	97
Detergente comum	78	70	62
Água de Milli-Q	88	34	56

*Para verificar concentração ver TAB. 4.3.2.; **Para verificar as características das árvores e das localidades do ponto de coleta ver TAB. 4.3.1; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)



Para verificar as características das árvores e das localidades do ponto de coleta ver TAB. 4.3.1; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

FIGURA 5.3.7 – Porcentagem de remoção do MP, nas amostras foliares da face abaxial das folhas de *T. granulosa*, nos pontos de coleta PRA, JAB e APA



Para verificar as características das árvores e das localidades do ponto de coleta ver TAB. 4.3.1; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

FIGURA 5.3.8 – Porcentagem de remoção do MP, nas amostras foliares da face adaxial das folhas de *T. granulosa*, nos pontos de coleta PRA, JAB e APA.

Concluindo está parte do estudo, no protocolo de lavagem das folhas ou retirada da deposição seca das folhas foi garantida a possibilidade de distinguir os poluentes que depositam e os que são absorvidos pelas raízes e translocados para as folhas.

Os resultados mostraram que a remoção da deposição das folhas com a lavagem com diferentes reagentes foi significativamente diferente das folhas não lavadas e dependeu do nível de deposição como os componentes de óleo combustíveis e graxas nos locais de amostragem oriundo do trafego rodoviário.

Houve deposição aérea substancial nas folhas para os três locais, que foram removidos pelos procedimentos de lavagem. As concentrações de partículas oriundas da deposição seca foram afetadas pela lavagem, o que pode remover diferentes quantidades de poluentes, mas isso variou de acordo com os caracteres físicos e químicos dos poluentes depositados nas folhas.

Nesta parte do estudo o regente de maior relevância foi a Água Régia que além ser um dos melhores reagentes para a retida da deposição seca das folhas foi essencial com oxidante dos metais nobres como os EGPs presentes na deposição.

A análise das concentrações de elementos minerais/metálicos no MP das folhas é frequentemente um problema complexo, pois há contribuição destes elementos (no tecido interno da folha) pela absorção das raízes, poeira resuspendido do solo, pelo fluxo do ar contendo elementos metálicos entre os ramos e fluxo da água durante a precipitação, entre outros. Assim, nesta parte do trabalho foi desenvolvido um protocolo para a retirada do MP depositado sobre as faces das folhas, que não precisa ser realizado para o biomonitoramento ambiental e sim para determinação de nutrientes nas folhas em analises agrícolas. O protocolo de remoção requereu a utilização de um procedimento de lavagem que removesse o MP da superfície, mas que deixasse inalterada a epiderme foliar, assim procedimento de lavagem preencheu os seguintes critérios de acordo com:

- ✓ O protocolo de lavagem remove o MP de forma eficiente;
- ✓ A epiderme da folha permanece inalterada;
- ✓ O protocolo utiliza reagentes de consumo laboratorial e prontamente disponíveis;
- ✓ Não é necessário técnicas ou instrumentos especiais.

5.4 Determinação dos elementos, presentes na deposição em amostras foliares de T. granulosa

5.4.1 Determinação da perda de umidade das folhas

As perdas de umidade das folhas oram calculadas, pois neste trabalho trabalhou-se com a massa seca/m² de área foliar, assim as perdas de umidade nas amostras variaram de 30 a 80%, com média de 55% para a Coleta 2 e 56% para a Coleta 4.

Para a coleta 4 houve maior perda de umidade nas folhas para o ponto de coleta IBT, considerada área de controle.

As folhas de árvores sujeitas ao ambiente urbanizado, como a Cidade de São Paulo, apresentam índices menores de água em seus tecidos devido à perda para manutenção dos processos vitais. Segundo Melo-Junior et al., (2014) o conteúdo de água nas folhas controle, da mesma espécie, apresentam diferenças significativas de folhas expostas a áreas poluídas na Cidade de Joinville-SC.

5.4.2 Avaliação dos EGPs e interferentes de acordo com volume de resina e do tempo de recolhimento do eluente

Nas estimativas da quantidade de resina, os gráficos analíticos (FIG. 5.4.1-5.4.9) foram construídos utilizando os sete valores de contagens por segundo (cps) da resposta instrumental (y) enquadrados no intervalo (x) para cada fração com 2 mL s^{-1} (T).

O eluente apresentou os íons de Pd, Pt e Rh a partir do T2 e T3 para as três quantidades de resina catiônica utilizada, não apresentando diferença muito significativa. Assim, para a decisão do volume adequado de resina utilizou-se as curvas de eluição dos íons interferentes.

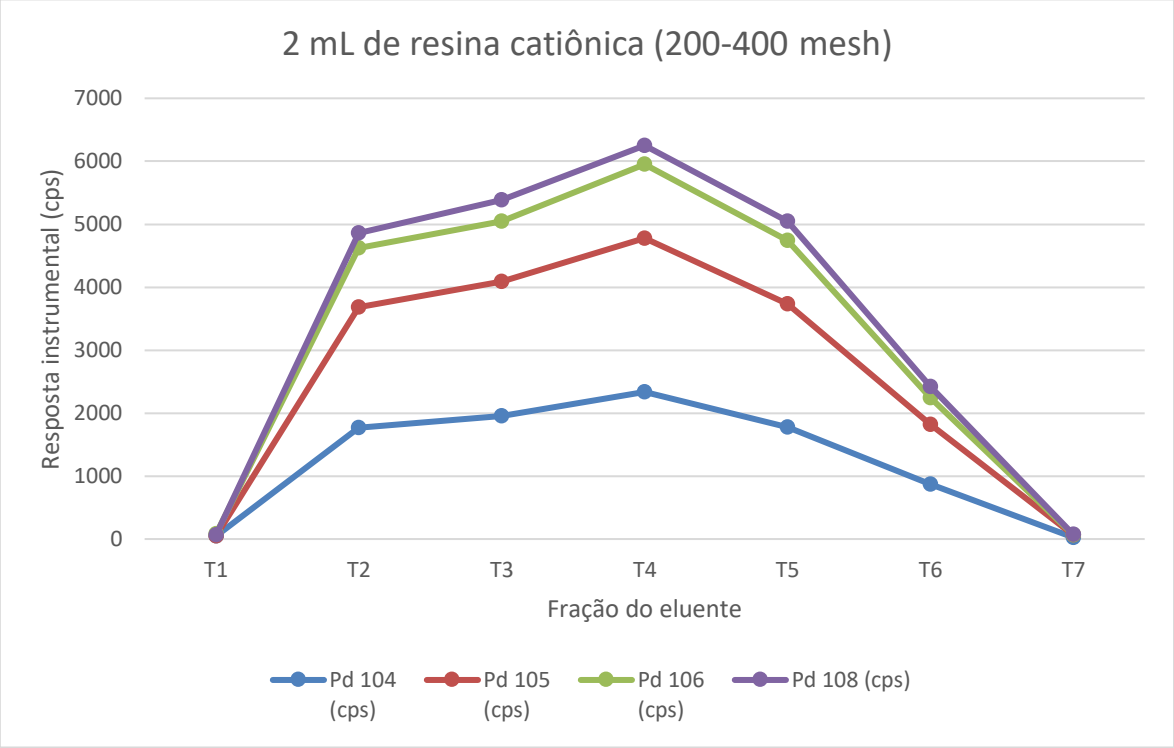


FIGURA 5.4.1 – Curva de eluição do Pd, para 2,0 mL de resina

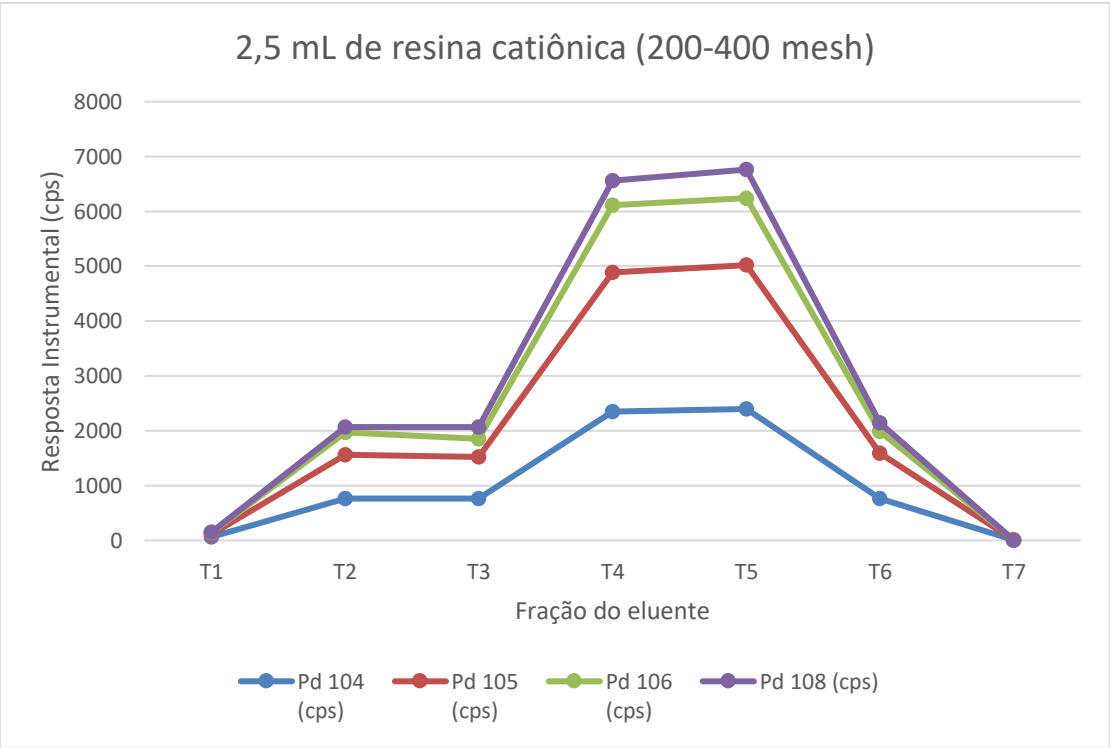


FIGURA 5.4.2 – Curva de eluição do Pd, para 2,5 mL de resina

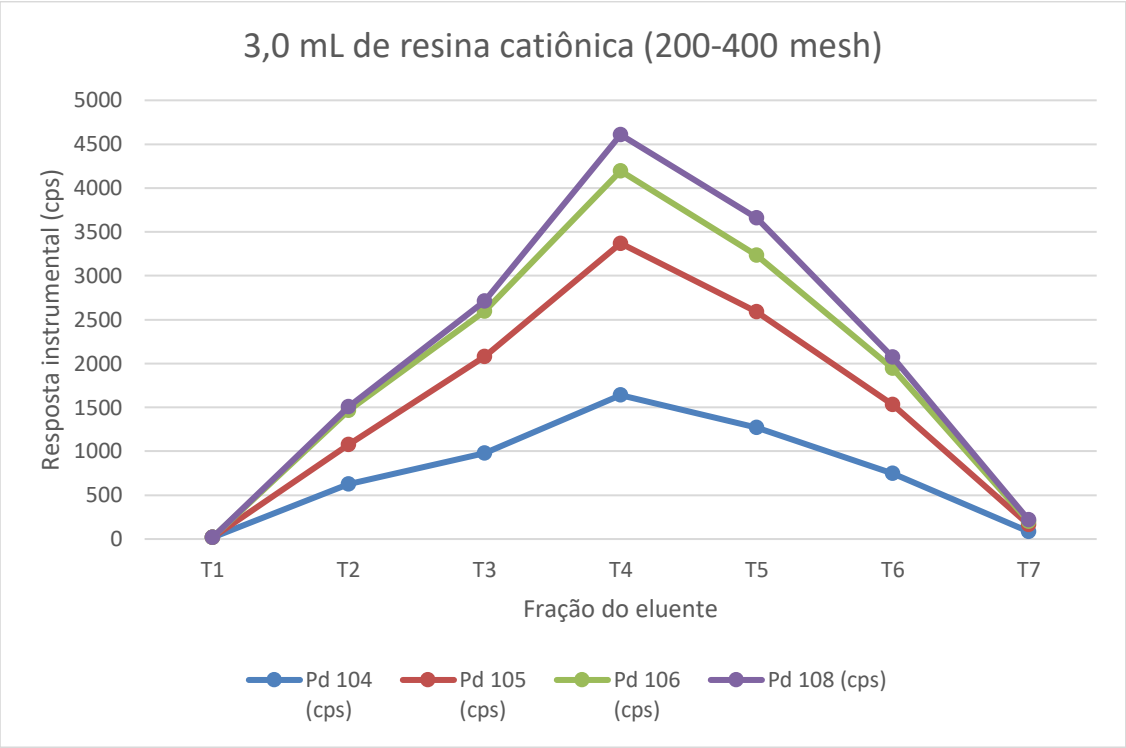


FIGURA 5.4.3 – Curva de eluição do Pd, para 3,5 mL de resina

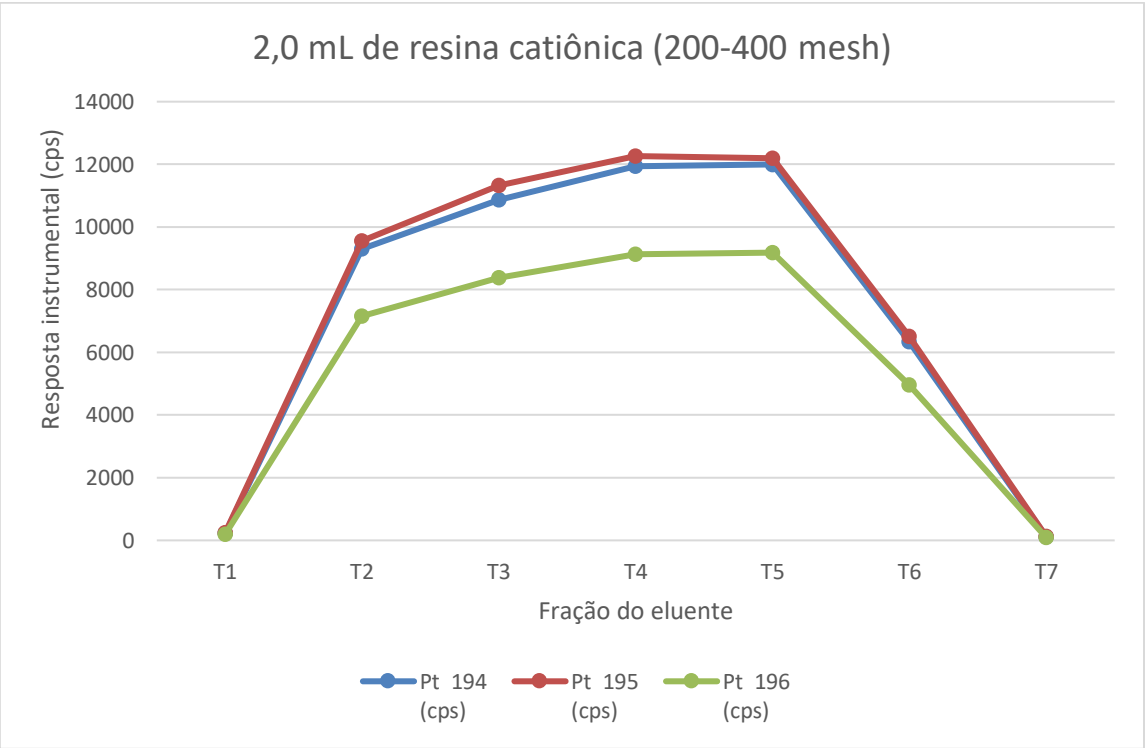


FIGURA 5.4.4 – Curva de eluição da Pt, para 2,0 mL de resina

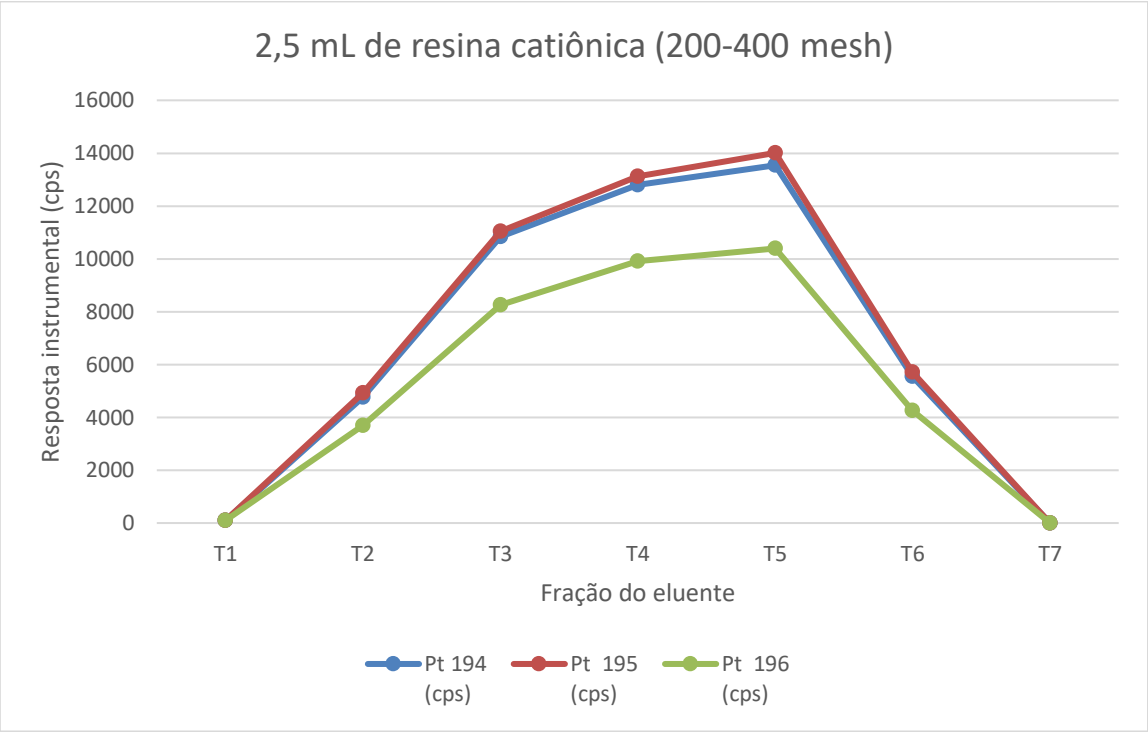


FIGURA 5.4.5 – Curva de eluição da Pt, para 2,5 mL de resina

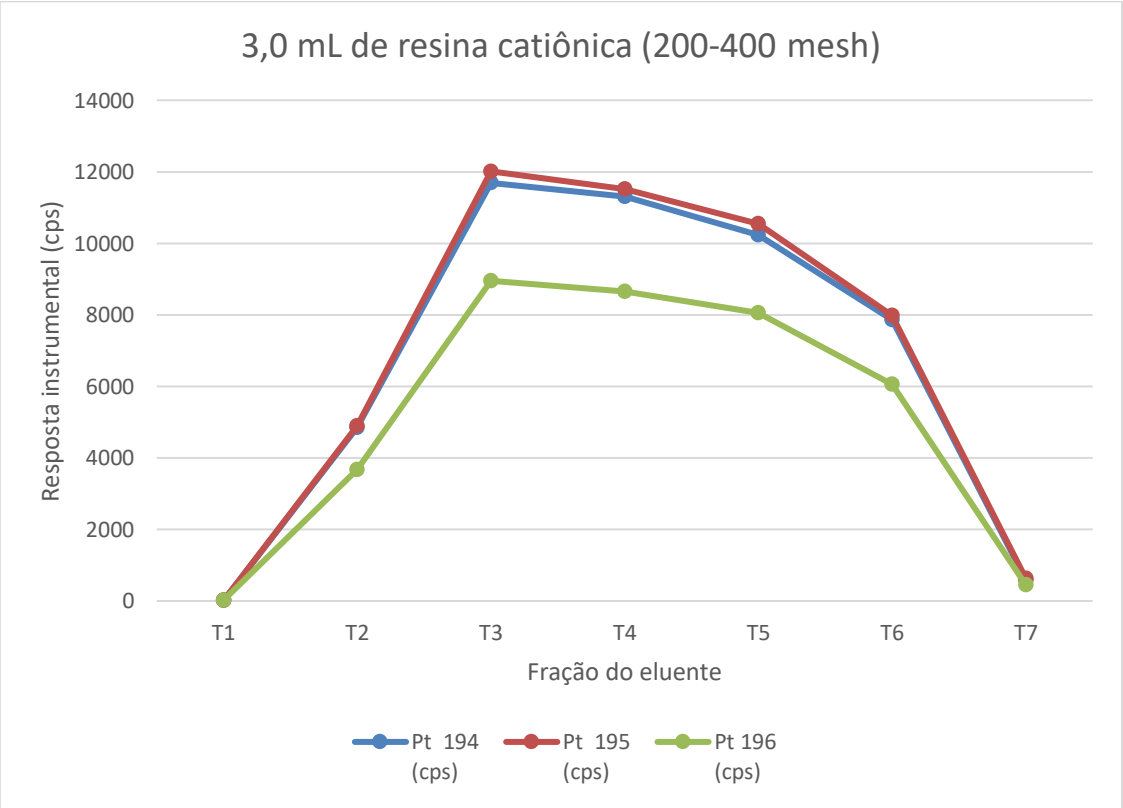


FIGURA 5.4.6 – Curva de eluição da Pt, para 3,0 mL de resina

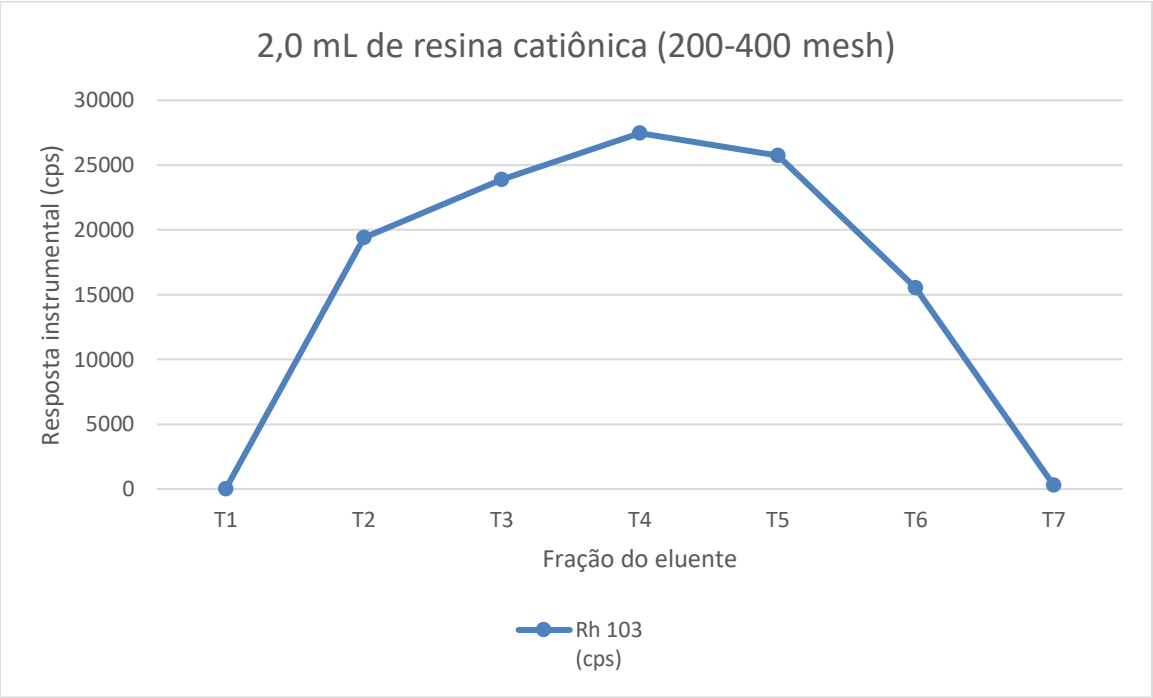


FIGURA 5.4.7 – Curva de eluição do Rh, para 2,0 mL de resina

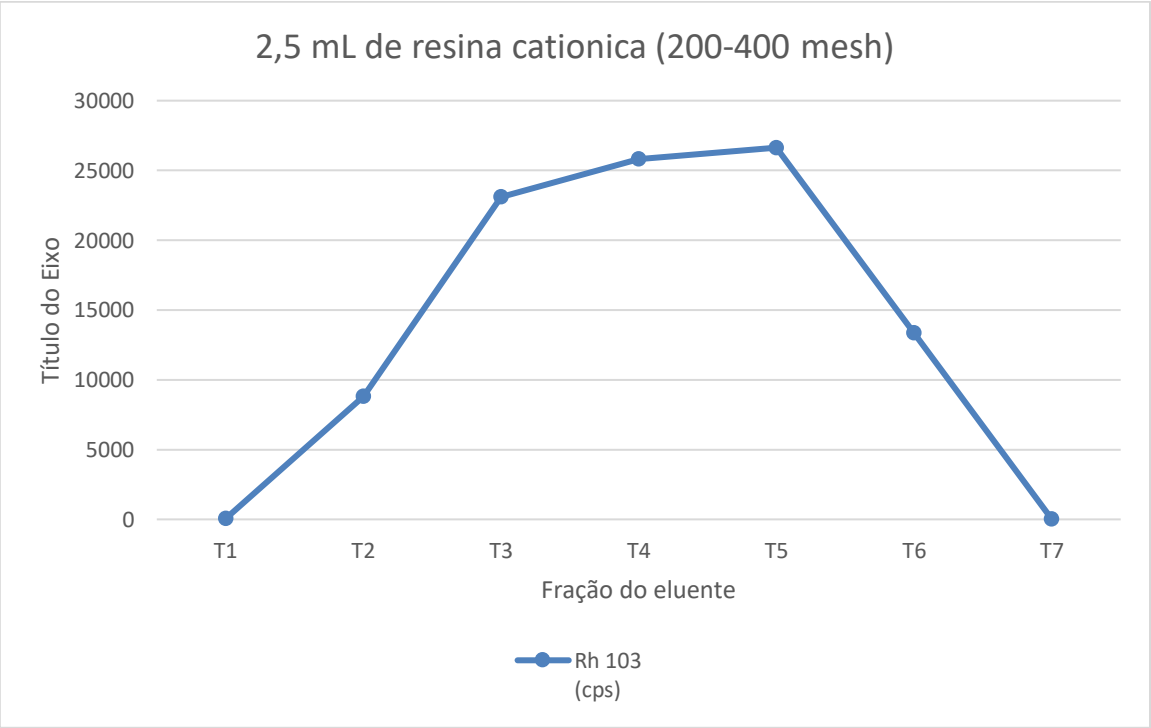


FIGURA 5.4.8 – Curva de eluição para o Rh, 2,5 mL de resina

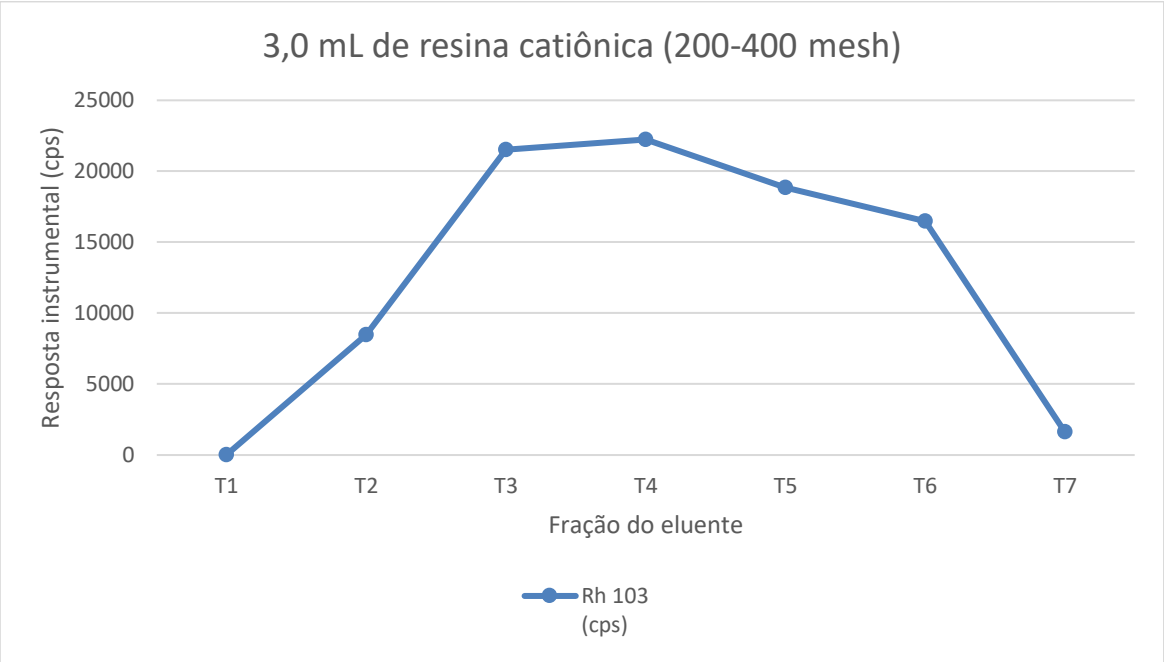


FIGURA 5.4.9 – Curva de eluição do Rh, para 3,0 mL de resina

Para a verificação dos íons interferentes retidos na resina de troca catiônica, foram realizadas as curvas de eluição para os íons ^{63}Cu, ^{65}Cu, ^{66}Zn (FIG. 5.4.10-5.4.11) que combinam com o ^{40}Ar, do gás utilizado no ICP-MS, interferindo com o ^{103}Rh, ^{105}Pd e ^{106}Pd, respectivamente, e o $^{206}Pb^{++}$ que interfere com ^{103}Rh. Portanto, com a apresentação destes dados foi verificado que a partir do T2 os íons ^{63}Cu, ^{65}Cu, ^{66}Zn, permaneceram retidos com quantidade de 2,5 mL de resina.

Os interferentes poliatômicos surgem a partir de óxidos de ^{87}Rb, ^{87}Sr (FIG. 5.4.12-5.4.13), ^{89}Y, ^{90}Zr e ^{179}Hf. Portanto, os compostos interferentes foram removidos quimicamente por separação de troca iônica, utilizando 2,5 mL de resina catiônica. Além disso, foi realizado o estudo dos interferentes poliatômicos, e quando necessário foram aplicadas as seguintes equações:

$$Interferente\ Pt^{194} = -0{,}00205 \times [I\ (Hf^{178}) + I\ (Yb^{176})] \quad \text{(Eq. 23)}$$

$$Interferente\ Pt^{195} = -0{,}00205 \times [I\ (Hf^{179})] \quad \text{(Eq. 24)}$$

$$Interferente\ Pd^{104} = -1{,}091442 \times [I\ (Ru^{101})] - 0{,}00205 \times [I\ (Sr^{88})] \quad \text{(Eq. 25)}$$

$$Interferente\ Pd^{105} = -0{,}003809 \times [I\ (Sr^{88})] \quad \text{(Eq. 26)}$$

$$Interferente\ Rh^{103} = -0{,}00205 \times [I\ (Sr^{87})] \quad \text{(Eq. 27)}$$

Onde: *I* é a intensidade do íon.

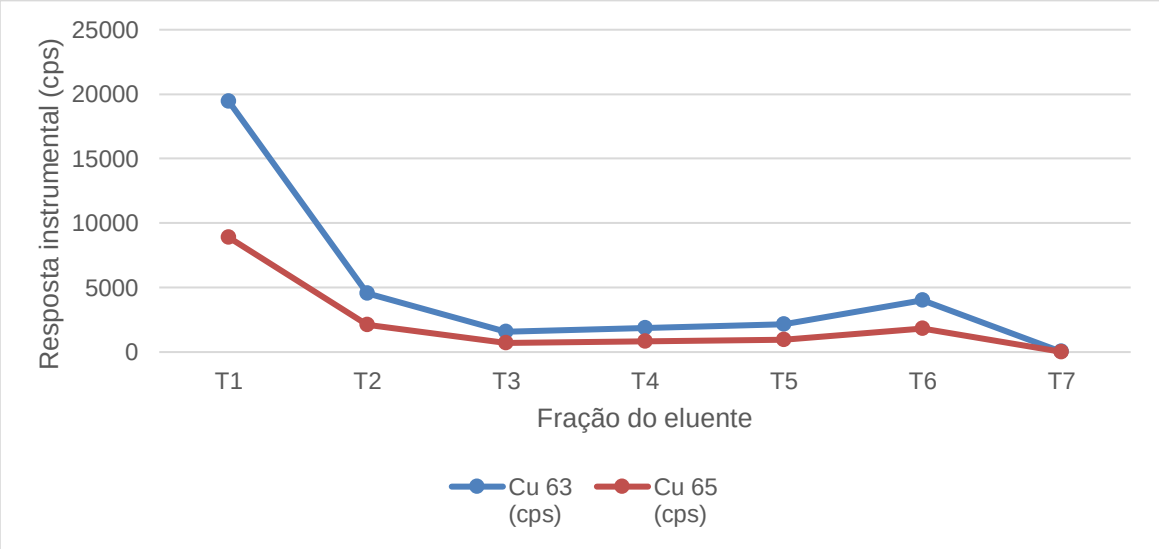


FIGURA 5.4.10 – Curva de eluição do Cu

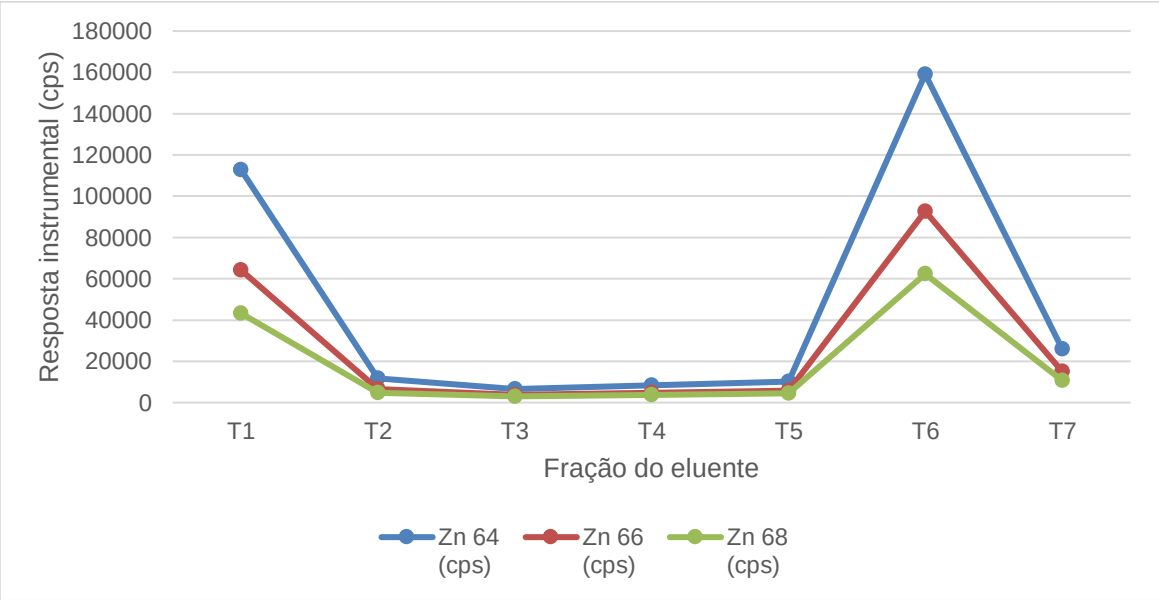


FIGURA 5.4.11 – Curva de eluição do Zn

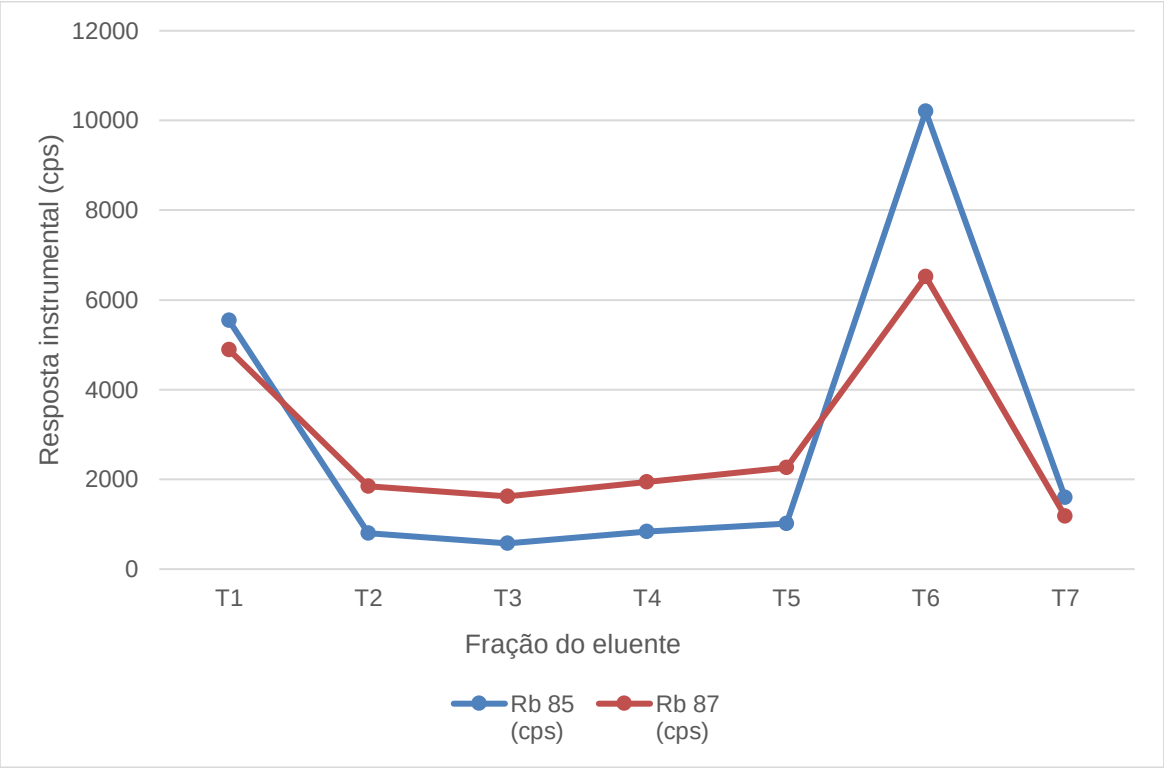


FIGURA 5.4.12 – Curva de eluição do Rb

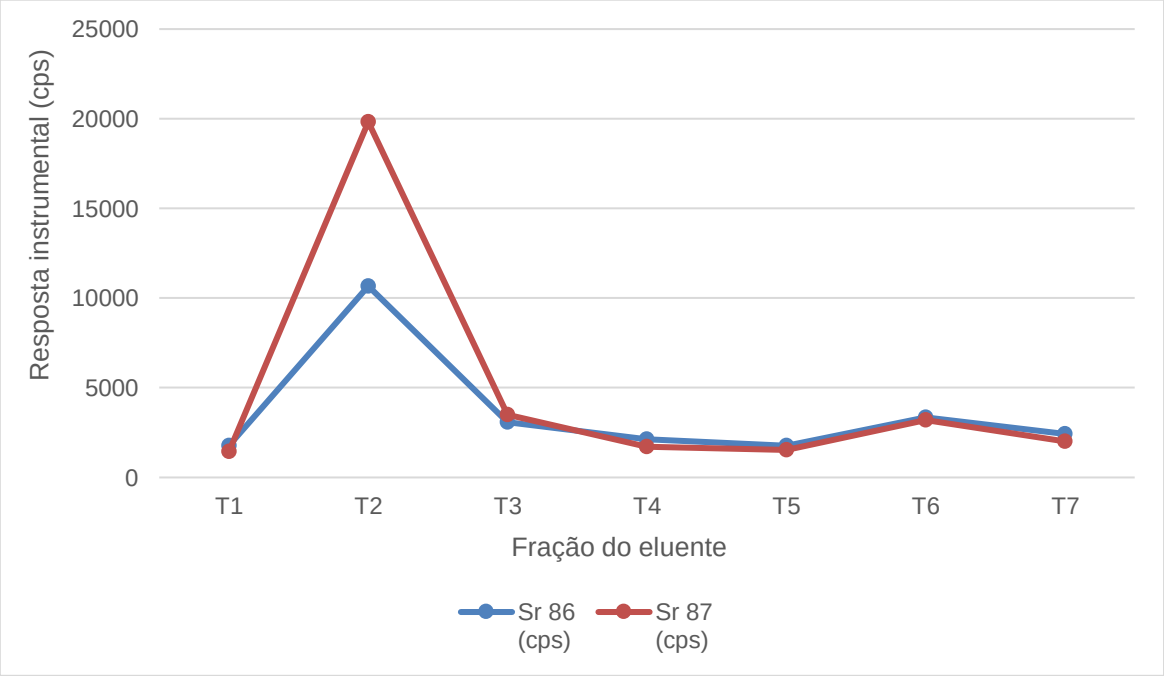


FIGURA 5.4.13 – Curva de eluição do Sr

5.4.3. Estimativa das incertezas dos EGPs

As incertezas relativas dos componentes avaliados para a análise do íon de Pt, estão apresentadas na FIG. 5.4.14. A incerteza na concentração da alíquota analisada, isto é, os pontos da curva da Pt (Concentração obtida no equipamento) foi de $u\frac{(C_0)}{C_0} = 0{,}0151$ e para as suas diluições as incertezas foram de $u\frac{(C_{dil10})}{C_{dil10}} = 0{,}0051$ e $u\frac{(C_{dil100})}{C_{dil100}} = 0{,}0051$. A incerteza da precisão das mensurações foi $u\frac{(P)}{P} = 0{,}0208$. A incerteza da pesagem, em balança analítica foi de $u\frac{(m_f)}{m_f} = 0{,}0001$. A incerteza do padrão interno foi $u\frac{(pad_{interno})}{mpad_{interno}} = 0{,}0011$. A componente relacionada com a recuperação do MRC *Used Auto Catalyst* apresentou incerteza $u\frac{(Rec)}{Rec} = 0{,}0416$, sendo o maior índice. Este fato ocorreu porque foi necessário realizar várias diluições para a mensuração da Pt no MRC que apresenta concentração em mg kg^{-1}.

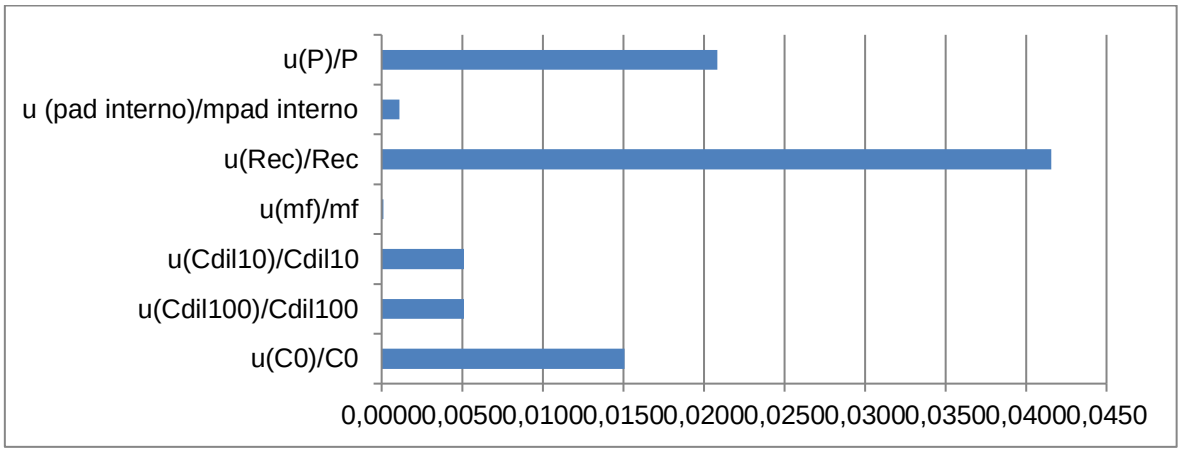


FIGURA 5.4.14 - Incertezas relativas das componentes para a Pt

As incertezas relativas dos componentes avaliados para a análise do íon de Pd, estão apresentadas na FIG. 5.4.15.

A incerteza na concentração da alíquota analisada foi de $u\frac{(C_0)}{C_0} = 0{,}0914$, sendo o maior índice e para as suas diluições as incertezas foram de $u\frac{(C_{dil10})}{C_{dil10}} = 0{,}0051$ e $u\frac{(C_{dil100})}{C_{dil100}} = 0{,}0051$.

A incerteza da precisão das mensurações foi $u\frac{(P)}{P} = 0{,}0038$. A incerteza da pesagem, em balança analítica foi de $u\frac{(m_f)}{m_f} = 0{,}0001$. A incerteza do padrão interno foi $u\frac{(pad_{interno})}{mpad_{interno}} = 0{,}0011$. A componente relacionada com a recuperação do MRC *Used Auto Catalyst* apresentou incerteza $u\frac{(Rec)}{Rec} = 0{,}0706$, sendo o segundo maior índice. Este fato ocorreu porque foi necessário realizar várias diluições para a mensuração da Pd no MRC que apresenta concentração em mg kg^{-1}.

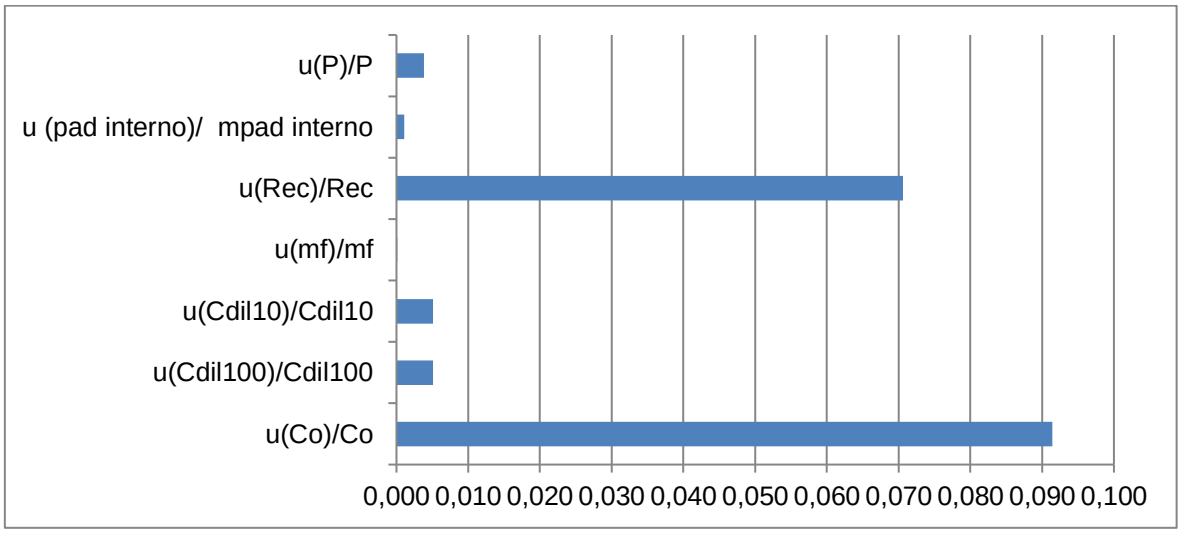


FIGURA 5.4.15 - Incertezas relativas das componentes para o Pd

As incertezas relativas dos componentes avaliados para a análise do íon de Rh, estão apresentadas na FIG. 5.4.16.

A incerteza na concentração da alíquota analisada, isto é, os pontos da curva da Rh foi de $u\frac{(C_0)}{C_0} = 0{,}0189$ e para as suas diluições as incertezas foram de $u\frac{(C_{dil10})}{C_{dil10}} = 0{,}0051$ e $u\frac{(C_{dil100})}{C_{dil100}} = 0{,}0051$. A incerteza da precisão das mensurações foi $u\frac{(P)}{P} = 0{,}0240$. A incerteza da pesagem, em balança analítica foi de $u\frac{(m_f)}{m_f} = 0{,}0001$. A incerteza do padrão interno foi $u\frac{(pad_{interno})}{mpad_{interno}} = 0{,}0011$. A componente relacionada com a recuperação do MRC *Used Auto Catalyst* apresentou incerteza $u\frac{(Rec)}{Rec} = 0{,}0420$, sendo um dos maiores índices. Este fato ocorreu porque foi necessário realizar várias diluições para a mensuração da Rh no MRC que apresenta concentração em mg kg^{-1}.

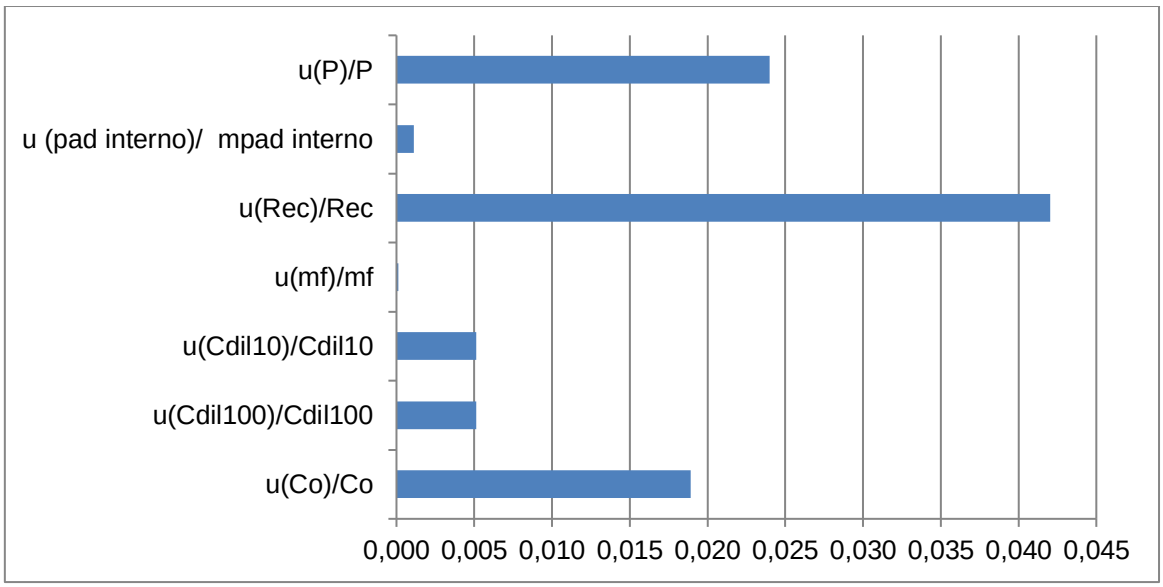


FIGURA 5.4.16 - Incertezas relativas das componentes para o Rh

Portanto, as incertezas analíticas totais dos EGPs se apresentam com valores de $u_{CPt} = 4{,}5\%$ para a Pt, $u_{CPd} = 11{,}6\%$ para o Pd e para o Rh $u_{CRh} = 4{,}7\%$. Os pequenos valores das linearidades das incertezas mostraram a confiabilidade das medições destes três elementos, por esta razão foi essencial estimar as

incertezas decorrentes de todas as partes do processo de medição para realizar as medições nas amostras foliares. Assim, a avaliação sobre se as contribuições de cada um dos elementos para a incerteza foram aceitáveis só podem ser realizadas com o conhecimento da incerteza originada no restante do procedimento de medição com a estimativa da incerteza da amostragem.

Nas estimativas das incertezas de amostragem as concentrações dos EGPs variaram de acordo com a posição de coleta do ramo na árvore. As folhas dos ramos próximas ao ângulo de 0º apresentaram maiores níveis de EGPs. Isso ocorre, pois nestes ângulos as folhas dos ramos formam anteparos para o fluxo da corrente de poluentes dos escapes dos veículos que circulam pelas avenidas.

Quando os veículos estão parados formam bolsões de gases e particulados, quando da partida do veículo ocorre a movimentação destes, criando o fluxo que é paralelo aos ramos que estão na posição de 0º com as folhas transversalmente expostas.

Na FIG. 5.4.17 é apresentado o gráfico da correlação polinomial entre as concentrações dos EGPs nas folhas do segundo nó em relação a posição dos ramos. Observa-se que nas posições centrais, dentro do ângulo de 90º das coletas, os valores mensurados dos EGPs são inferiores a posição do ângulo 0º. Estes detalhes podem ser explicados pela Incerteza da Amostragem, que a posição em que as folhas são coletas podem apresentarem resultados que pode interferir nas tomadas de decisões processuais e normalização de regras.

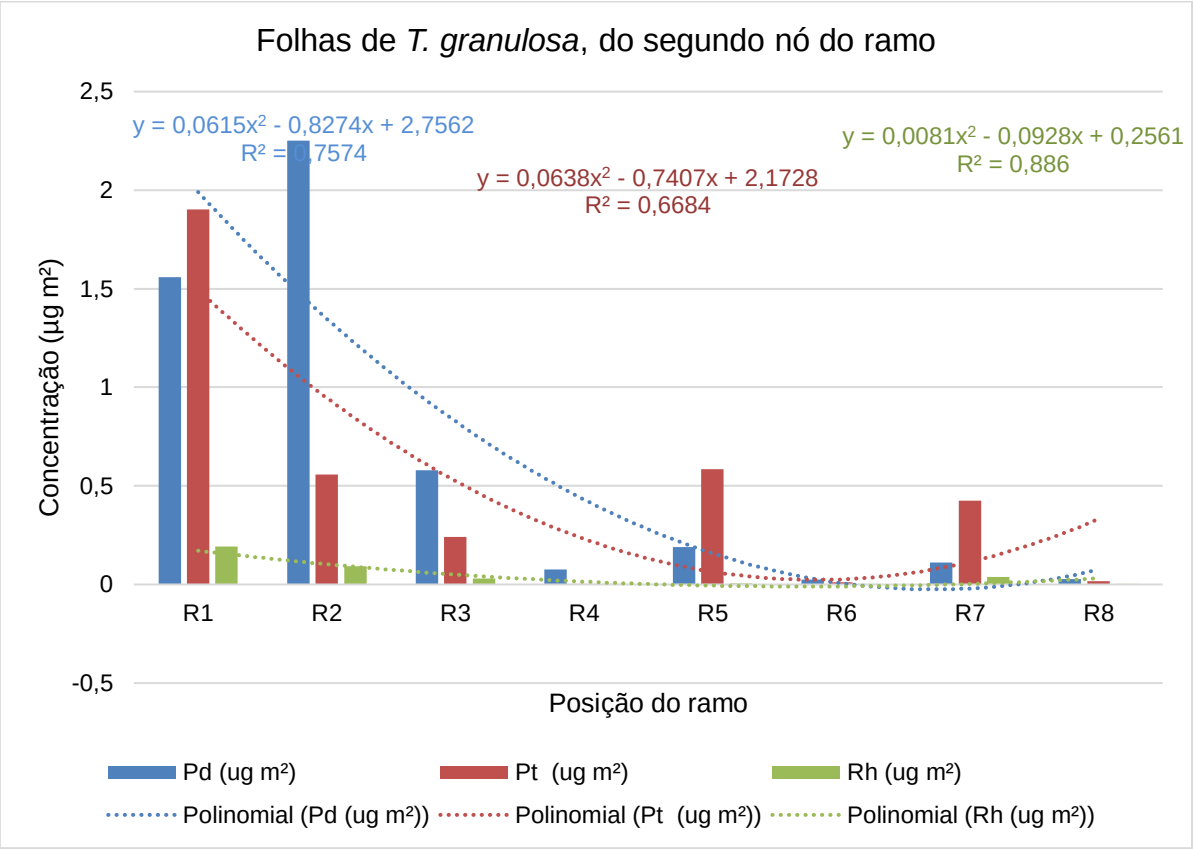


FIGURA 5.4.17 – Valores dos EGPs nas folhas do segundo nó, em relação as posições dos ramos, do ponto de coleta JAB

Utilizando o modelo descrito por Gron et al., (2007) e Ramsey e Hellison (2007), as incertezas de amostragem apresentaram valores de 57% para o Pd, 24% para a Pt e 27% para o Rh (TAB. 5.4.3-5.4.5).

Na ANOVA os resultados não apresentaram diferenças significativas entre os valores obtido nas concentrações dos EGPs depositados sobre as amostras de folhas A (x_{iA}) e B (x_{iB}), mas apresentaram diferenças nas posições em que os ramos estavam localizados na árvore.

A contribuição da incerteza da amostragem foi avaliada por meio das medidas obtidas a partir dos dois parâmetros inter-relacionados os EGPs e a posição nos ramos em que as folhas foram coletadas.

TABELA 5.4.3 – Concentrações em duplicata para o Pd (µg m^{-2}) em folhas de *T. granulosa*, para as amostras de ramos coletados em 8 posições dentro do ângulo de 0º a 90º da árvore do ponto de coleta JAB*

Ramos (n=8)	Amostra A	Amostra B	Valor absoluto da diferença entre as amostras A e B	Média entre as amostras A e B	Diferença relativa
	x_{iA} (µg m^{-2})	x_{iB}(µg m^{-2})	$D_i = \left\| x_{A1} - x_{A2} \right\|$ (µg m^{-2})	$\bar{x_i} = \frac{x_A + x_B}{2}$ (µg m^{-2})	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x_i}}$
**R1(0º)	2,1303	2,2511	0,1208	2,1907	0,0551
R2(≈13º)	0,1625	1,5592	1,3967	0,8609	1,6225
R3(≈26º)	0,0675	0,5806	0,5131	0,3241	1,5834
R4(≈39º)	0,0667	0,0752	0,0085	0,0710	0,1198
R5(≈51º)	0,1247	0,1886	0,0639	0,1567	0,4079
R6(≈64º)	0,0386	0,0238	0,0148	0,0312	0,4744
R7(≈77º)	0,0821	0,1106	0,0285	0,0964	0,2958
R8(90º)	0,0149	0,0277	0,0128	0,0213	0,6009
Média da diferença relativa			$\bar{d} = \sum \frac{d_i}{n} = \frac{5,2}{8} = 0,65$		
Desvio padrão relativo da medição			$DPR = \frac{\bar{d} \times 100}{*** \, 1,128} = \frac{0,65 \times 100}{1,128} = 57\%$		

*JAB-Av. Jabaquara,1682-Saúde, São Paulo-SP. Zona Sul-Área comercial e residencial; **R-Posição do ramo no momento da coleta; ***Fator estatístico para análise em duplicatas (GRON et al., 2007; MONTGOMERY, 2009)

TABELA 5.4.4 - Concentrações em duplicata para o Pt (µg m^{-2}) em folhas de *T. granulosa*, para as amostras de ramos coletados em 8 posições dentro do ângulo de 0º a 90º da árvore do ponto de coleta JAB*

Ramos (n=8)	Amostra A	Amostra B	Valor absoluto da diferença entre as amostras A e B	Média entre as amostras A e B	Diferença relativa
	x_{iA}(µg m²)	x_{iB} (µg m²)	$D_i = \left\| x_{A1} - x_{A2} \right\|$ (µg m²)	$\bar{x_i} = \frac{x_A + x_B}{2}$(µg m²)	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x_i}}$
R1(0º)	0,5818	0,5564	0,0254	0,5691	0,0446
R2(≈13º)	1,3070	1,9021	0,5951	1,6046	0,3709
R3(≈26º)	0,1742	0,2403	0,0661	0,2073	0,3189
R4(≈39º)	0,0038	0,0029	0,0009	0,0034	0,2687
R5(≈51º)	0,2264	0,5835	0,3571	0,4050	0,8818
R6(≈64º)	0,0108	0,0102	0,0006	0,0105	0,0571
R7(≈77º)	0,4003	0,4253	0,0250	0,4128	0,0606
R8(90º)	0,0135	0,0156	0,0021	0,0146	0,1443
Média da diferença relativa			$\bar{d} = \sum \frac{d_i}{n} = \frac{2,1}{8} = 0,27$		
Desvio padrão relativo da medição			$DPR = \frac{\bar{d} \times 100}{*** 1,128} = \frac{0,27 \times 100}{1,128} = 24\%$		

*JAB-Av. Jabaquara,1682-Saúde, São Paulo-SP. Zona Sul-Área comercial e residencial; **R-Posição do ramo no momento da coleta; ***Fator estatístico para análise em duplicatas (GRON et al., 2007; MONTGOMERY, 2009)

TABELA 5.4.5 - Concentrações em duplicata para o Rh (µg m^{-2}) em folhas de *T. granulosa*, para as amostras de ramos coletados em 8 posições dentro do ângulo de 0º a 90º da árvore do ponto de coleta JAB*

Ramos (n=8)	Amostra A	Amostra B	Valor absoluto da diferença entre as amostras A e B	Média entre as amostras A e B	Diferença relativa
	x_{iA}(µg m²)	x_{iB} (µg m²)	$D_i = \left\| x_{A1} - x_{A2} \right\|$ (µg m²)	$\bar{x_i} = \frac{x_A + x_B}{2}$ (µg m²)	$d_i = \frac{D_i}{\bar{x_i}}$
R1(0º)	0,0920	0,0921	0,0001	0,0921	0,0011
R2(≈13º)	0,1272	0,1912	0,0640	0,1592	0,4020
R3(≈26º)	0,0180	0,0290	0,0110	0,0235	0,4681
R4(≈39º)	0,0005	0,0004	0,0001	0,0005	0,2222
R5(≈51º)	0,0023	0,0052	0,0029	0,0038	0,7733
R6(≈64º)	0,0009	0,0008	0,0001	0,0009	0,1176
R7(≈77º)	0,0396	0,0385	0,0011	0,0391	0,0282
R8(90º)	0,0009	0,0013	0,0004	0,0011	0,3636
Média da diferença relativa			$\bar{d} = \sum \frac{d_i}{n} = \frac{2,4}{8} = 0,30$		
Desvio padrão relativo da medição			$DPR = \frac{\bar{d} \times 100}{1,128} = \frac{0,30 \times 100}{1,128} = 27\%$		

*JAB-Av. Jabaquara,1682-Saúde, São Paulo-SP. Zona Sul-Área comercial e residencial; **R-Posição do ramo no momento da coleta; ***Fator estatístico para análise em duplicatas (GRON et al., 2007; MONTGOMERY, 2009)

As incertezas expandidas (*u*) do EGPs foram obtidas pela multiplicação da incerteza padrão pelo fator k = 2, para um nível de confiança de 95%, assim a incerteza expandida foi para Pt $u = 48\%$, Pd $u = 86\%$ e Rh $u = 9\%$. As incertezas para o Rh apresentam valores mais baixos por ser o elemento minoritário.

Nesta parte do estudo sobre a incerteza de medição ficou claro que a incerteza da medição não se destina a permitir "erros grosseiros". Isso impediria, por exemplo, os erros causados pelas diluições no protocolo de medição. A amostragem pode, no entanto, produzir altos níveis de incerteza de 57% do valor da concentração para o Pd, por meio da aplicação do protocolo de medição para a deposição seca que é uma matriz altamente heterogênea. Mesmo com os procedimentos corretos, também houve variações na deposição seca devido à angulação em que as amostras permaneceram em exposição ao meio ambiente.

Como conclusão das estimativas das incertezas, neste estudo, as incertezas das concentrações dos EGPs na deposição seca foram estimadas pela primeira vez. Assim, os resultados mostraram que no biomonitoramento ambiental muitos paramentos devem ser considerados, mantendo no mínimo as seguintes formas de reduzir incerteza:

- ✓ O planejamento deve ser cuidadoso e sistêmico;
- ✓ Obtenção do conhecimento adicional necessário na medida do possível das interações do biomonitor no ambiente, tais como a tempo de exposição em determinada posição no ramo da árvore;
- ✓ Pré-estabelecimento dos procedimentos analíticos e de amostragens para que os resultados sejam reproduzíveis e representativos;
- ✓ Implementação de controle de qualidade/garantia de qualidade adequada;
- ✓ Aumentar o realismo com a representação de um ponto de coleta para representar o todo amostrado, simplificando o mundo real.

Os resultados das incertezas complementam os estudos em biomonitoramento ambiental, com o que foi mencionado acima e fornece uma maneira de comparar as concentrações nos diferentes pontos das coletas demonstrando:

- ✓ Que a incerteza de amostragem contribui em até 5 vezes mais que as estimativas de incerteza analítica de medição;
- ✓ As estimativas da variância dos componentes para determinação dos EGPs;
- ✓ As variações em decorrência da heterogeneidade das amostras ambientais;
- ✓ Que grande parte da incerteza expandida está relacionada com a incerteza da amostragem;
- ✓ Que as distribuições temporais e espaciais podem ser estimadas/descritas com as incertezas.

Ignorar o impacto da incerteza da amostragem leva a subestimar a incerteza geral e pode afetar adversamente a avaliação de conformidade dos níveis de poluentes nos critérios normativos.

5.4.4 *Avaliação das concentrações dos EGPs, com separação química dos interferentes em resina de troca catiônica*

A elevada sensibilidade do método, com limite de detecção de 0,10 ± 0,03 pg g^{-1} para o Pd, 1,0 ± 0,4 pg g^{-1} para Pt e 0,3 ± 0,1 pg g^{-1} para o Rh, foi acompanhada com muito boa recuperação. Valores de referência, sobre a concentração dos EGPs depositados sobre as folhas de árvores são escassos na literatura nacional.

As concentrações dos EGPs encontradas na deposição seca nas folhas de *T. granulosa*, dos vários pontos de coletas indicam uma clara diferença de acúmulo destes elementos entre o ponto de referência (IBT) e os locais impactados, sugerindo que a liberação dos EGPS pelos catalisadores veiculares pode ser

considerada alta. Lembrando que as folhas do segundo nó equivalem a monitoração ambiental no tempo de 2 meses (Veja item 5.1.1).

As concentrações de Pd encontradas nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, nos diferentes pontos de coleta, variaram nas faixas de 6,2-131,4 ng m^{-2} e de 10,0 a 126,0 ng m^{-2} para as Coletas 2 e 4, respectivamente (TAB. 5.4.6). Especificamente, o teor de Pd nas amostras foliares das árvores das áreas impactadas, foi de duas a vinte e nove ordens de magnitude maior do que as concentrações do local de controle de amostragens.

Os pontos das Coletas, identificados com MFT (Rua Melo Freire, 3055-Tatuapé, São Paulo-SP.) e VEG (Rua. Vergueiro, 1855- Vila Mariana, São Paulo-SP.) apresentaram concentrações significativas dos EGPs. A Coleta 2 realizada em 2012, foi um ano atípico com intensa seca na RMSP e, as amostragens foram realizadas após um período de 60 dias sem chuva. Estes pontos de coleta estão situados em vias urbanas de grande trafego veicular. O ponto de coleta MFT, está localizado próximo a Marginal Tietê, com intenso trafego de trens (CPTM e METRO) veículos leves e pesados, como também apresenta acesso para a Rodovias Bandeirantes e Airton Senna, na Zona Leste. Já o ponto de coleta VER está localizado no canteiro central da Av. Vergueiro, que apresenta tráfego intenso e lento, de veículos leves e pesados, nos dois sentidos da avenida.

Segundo Ribeiro et al., (2012), um dos primeiros trabalhos realizados sobre monitoração dos EGPs em solos no Brasil, indicaram que as concentrações de Pd variaram de acordo com a localização dos pontos de coleta próximos as avenidas de alto trafego rodoviário. Estes mesmos autores, indicaram que as maiores concentrações encontrada, foram amostradas próxima a Radial Leste, corroborando com os resultados apresentados neste trabalho, para deposição seca nas folhas da amostra MFT, que está situado em uma rua paralela a Radial Leste.

Alguns autores reportam os EGPs em termos de proporção, assim estão apresentados estes dados na TAB. 5.4.7, pode ser verificado que existe um aumento de Pd em valores absolutos, que é implícito quando se avalia os valores

das concentrações e as incertezas. No ponto MFT, tem-se que a relação de proporção passou de 1:4:1 para 3:4:1. Assim, em valores absolutos pode ser o indicativo das alterações realizadas nos catalisadores brasileiros desde a década de 90, que passaram a utilizar o Pd como componente dos catalisadores automotivos de três vias. O uso do Pd continua em expansão, especialmente em veículos com altas temperaturas de operação e baixas razões ar/combustível.

Com isso, nesta parte deste estudo, avaliou-se os valores absolutos em proporções de Pd/Pt variando em magnitude de 0,1 a 1,2, corroborando com a literatura que de fato ocorreu uma alteração relevante na produção dos catalisadores com a adição de Pd, em contraste da Pt, que apresenta valores econômicos mais acessíveis. Segundo Bonanno e Pavone (2015) as emissões de Pd têm efeitos mais adversos no Meio ambiente do que a Pt, pois apresenta maior biodisponibilidade como possível consequência de diferenças de mobilidade e tendência para formar complexos solúveis. Estes autores relatam, que as partículas de Pt com um diâmetro de 3,40 nm têm uma solubilidade de 22%, enquanto as partículas de 25 nm a solubilidade é de 2%. Neste caso, os autores, descrevem que a solubilidade dos EGPs pode depender do tamanho da partícula emitida pelo escape dos veículos, ocorrendo uma correlação negativa entre o diâmetro de partícula e a solubilidade.

As partículas dos EGPs que são liberadas ao Meio ambiente com o desgaste do catalisador, variam de acordo com o tipo de catalisador e a quilometragem do veículo. Ravindra et al., (2004), verificaram as concentrações EGPs em quatro tipos de catalisadores e estes com diferentes quilometragens. Assim, as concentrações dos EGPs (ng m^{-2}) e as proporções de Pd/Pt/Rh depositadas nas folhas do segundo nó de *T. granulosa*, podem ser verificadas (TAB. 5.4.7).

TABELA 5.4.6 - Concentrações de Pd, Pt e Rh ± incerteza padrão combinada (*u*) nas folhas do segundo nó de *T. granulosa*, nos diferentes pontos de coleta da RMSP. Resultados em ng/m²

Pontos*	**Coleta 2 (Período de 2012)**			**Coleta 4 (Período de 2014)**		
	Pd (ng m^{-2} ± *u*)	**Pt (ng m^{-2} ± *u*)**	**Rh (ng m^{-2} ± *u*)**	**Pd (ng m^{-2} ± *u*)**	**Pt (ng m^{-2} ± *u*)**	**Rh (ng m^{-2} ± u)**
IBT	6 ± 4	23 ± 6	1,0 ± 0,3	10 ± 6	28 ± 7	1,0 ± 0,3
JAB	64 ± 38	102 ± 25	71 ± 19	31 ± 18	48 ± 12	11 ± 3
IND	63 ± 37	54 ± 13	38 ± 10	41 ± 24	738 ± 180	71 ± 19
IGB	32 ± 19	175 ± 43	57 ± 15	11 ± 6	19 ± 5	8 ± 2
NIB	107 ± 63	238 ± 58	178 ± 48	38 ± 22	71 ± 17	38 ± 10
ELI	37 ± 22	112 ± 27	22 ± 6	26 ± 15	78 ± 19	15 ± 4
JER	21 ± 12	384 ± 94	103 ± 28	15 ± 9	24 ± 6	3,0 ± 0,8
APA	53 ± 31	78 ± 19	24 ± 6	17 ± 10	84 ± 21	6 ± 2
DAR	33 ± 19	111 ± 27	21 ± 6	126 ± 74	53 ± 13	22 ± 6
FHJ	20 ± 12	32 ± 8	11 ± 3	15 ± 9	18 ± 4	2,0 ± 0,5
IPE	18 ± 11	70 ± 17	12 ± 3	20 ± 12	18 ± 4	3,0 ± 0,8
SAM	14 ± 8	28 ± 7	4 ± 1	14 ± 8	23 ± 6	7 ± 2
BAJ	74 ± 44	201 ± 49	230 ± 62	35 ± 21	48 ± 12	22 ± 6
DPA	5 ± 3	34 ± 8	9 ± 2	24 ± 14	95 ± 23	13 ± 4

PRA1	40 ± 24	87 ± 21	33 ± 9	8 ± 5	50 ± 12	3,0 ± 0,8
PRA2	11 ± 6	19 ± 5	9 ± 2	21 ± 12	211 ± 52	10 ± 3
MFT	131 ± 77	573 ± 140	140 ± 38	27 ± 16	30 ± 7	8 ± 2
VER	110 ± 65	1.066 ± 260	746 ± 201	77 ± 45	288 ± 70	21 ± 6
DIA	87 ± 51	90 ± 22	37 ± 10	85 ± 50	166 ± 41	64 ± 17
SBC	27 ± 16	115 ± 28	66 ± 18	50 ± 29	97 ± 24	14 ± 4
SAN	13 ± 8	58 ± 14	27 ± 7	35 ± 21	54 ± 13	8 ± 2
MAU	59 ± 35	56 ± 14	57 ± 15	17 ± 10	243 ± 59	25 ± 7
SCT	176 ± 104	387 ± 94	276 ± 75	18 ± 11	52 ± 13	6 ± 2

IBT (Av. Miguel Stefano, 3687- Vila da Água Funda, São Paulo-SP.); JAB (Av. Jabaquara,1682-Saúde, São Paulo-SP.); IND (Av. Indianópolis, 2900-Indianópolis, São Paulo-SP.); IGB (Rua Ismael Gomes Braga, 1670-Aeroporto, São Paulo-SP.); NIB (Av. Indianópolis, 281- Indianópolis, São Paulo-SP.); ELI (Rua Nabia Abdala Chofi S/N-Ibirapuera, São Paulo-SP.); JER (Alameda Ribeirão Preto, 111-Jardim Paulista, São Paulo-SP.) APA (Av. Paulista, 960-Jardim Paulista, São Paulo-SP.) DAR (Av. Dr. Arnaldo, 375-Pacaembu, São Paulo-SP.) AAZ (Rua Artur Azevedo, 1583-Pinheiros, São Paulo-SP.); FHJ (Rua Frederico Hermann Junior, 520 Alto de Pinheiros, São Paulo-SP.); IPE (Av. Lineu Prestes no. 2242-Butantã, São Paulo-SP.); SAM (Rua São Benedito, 2942-Santo Amaro, São Paulo-SP.) BAJ (Rua João Alvares Soares, 2007-Campo Belo, São Paulo-SP.); DPA (Praça Darcy Penteado-Republica, São Paulo-SP.); PRA1 (Praça Ramos de Azevedo, Vale do Anhangabaú, São Paulo-SP.) PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, Vale do Anhangabaú, São Paulo-SP.); MFT (Rua Melo Freire, 3055-Tatuapé, São Paulo-SP.); VEG (Rua. Vergueiro, 1855- Vila Mariana, São Paulo-SP.); DIA (Av. Piraporinha, 866-Vila Nogueira, Diadema-SP.); SBC (Av. Kennedy, 330-Jardim do Mar, São Bernardo do Campo-SP.); SAN (Rua Angatuba, 215-Vila São Pedro, Santo André-SP.); MAU (Rua Queiroz Pedroso, 127-Jardim Pedroso, Mauá-SP.); SCT (Av. Kennedy, 2005-Centro, São Caetano do Sul-São Paulo.)

TABELA 5.4.7 - Proporção de Pd, Pt e Rh nas folhas do segundo nó de *T. granulosa*, nos diferentes pontos de coleta RMSP

Pontos*	**Coleta 2 (Período de 2012)**				**Coleta 4 (Período de 2014)**			
	Proporção (Pd:Pt:Rh)	**Proporção (Pd:Pt)**	**Proporção (Pt:Pd)**	**Proporção (Pt:Rh)**	**Proporção (Pd:Pt:Rh)**	**Proporção (Pd:Pt)**	**Proporção (Pt:Pd)**	**Proporção (Pt:Rh)**
IBT	7:25:1	0,3	4	25	10:28:1	0,4	3	28
JAB	1:1:1	0,6	2	1	3:5:1	0,6	2	5
IND	2:1:1	1,2	1	1	1:10:1	0,1	18	10
IGB	0:3:1	0,2	5	3	1:2:1	0,6	2	2
NIB	1:1:1	0,4	2	1	1:2:1	0,5	2	2
ELI	2:5:1	0,3	3	5	2:5:1	0,3	3	5
JER	0:4:1	0,1	19	4	4:7:1	0,6	2	7
APA	2:3:1	0,7	1	3	3:13:1	0,2	5	13
DAR	2:5:1	0,3	3	5	6:2:1	2,4	0,4	2
FHJ	2:3:1	0,6	2	3	6:8:1	0,8	1	8
IPE	2:6:1	0,3	4	6	7:6:1	1,1	1	6
SAM	3:7:1	0,5	2	7	2:3:1	0,6	2	3
BAJ	0:1:1	0,4	3	1	2:2:1	0,7	1	2
DPA	1:4:1	0,1	7	4	2:7:1	0,3	4	7

PRA1	1:3:1	0,5	2	3	3:19:1	0,2	6	19
PRA2	1:2:1	0,6	2	2	2:22:1	0,1	10	22
MFT	1:4:1	0,2	4	4	3:4:1	0,9	1	4
VER	0,1:1:1	0,1	10	1	4:14:1	0,3	4	14
DIA	2:2:1	1,0	1	2	1:3:1	0,5	2	3
SBC	0:2:1	0,2	4	2	4:7:1	0,5	2	7
SAN	0:2:1	0,2	4	2	4:6:1	0,6	2	6
MAU	1:1:1	1,1	1	1	1:10:1	0,1	14	10
SCT	1:1:1	0,5	2	1	3:9:1	0,3	3	9

IBT (Av. Miguel Stefano, 3687- Vila da Água Funda, São Paulo-SP.); JAB (Av. Jabaquara,1682-Saúde, São Paulo-SP.); IND (Av. Indianópolis, 2900-Indianópolis, São Paulo-SP.); IGB (Rua Ismael Gomes Braga, 1670-Aeroporto, São Paulo-SP.); NIB (Av. Indianópolis, 281- Indianópolis, São Paulo-SP.); ELI (Rua Nabia Abdala Chofi S/N-Ibirapuera, São Paulo-SP.); JER (Alameda Ribeirão Preto, 111-Jardim Paulista, São Paulo-SP.) APA (Av. Paulista, 960-Jardim Paulista, São Paulo-SP.) DAR (Av. Dr. Arnaldo, 375-Pacaembu, São Paulo-SP.) AAZ (Rua Artur Azevedo, 1583-Pinheiros, São Paulo-SP.); FHJ (Rua Frederico Hermann Junior, 520 Alto de Pinheiros, São Paulo-SP.); IPE (Av. Lineu Prestes no. 2242-Butantã, São Paulo-SP.); SAM (Rua São Benedito, 2942-Santo Amaro, São Paulo-SP.) BAJ (Rua João Alvares Soares, 2007-Campo Belo, São Paulo-SP.); DPA (Praça Darcy Penteado-Republica, São Paulo-SP.); PRA1 (Praça Ramos de Azevedo, Vale do Anhangabaú, São Paulo-SP.) PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, Vale do Anhangabaú, São Paulo-SP.); MFT (Rua Melo Freire, 3055-Tatuapé, São Paulo-SP.); VEG (Rua. Vergueiro, 1855- Vila Mariana, São Paulo-SP.); DIA (Av. Piraporinha, 866-Vila Nogueira, Diadema-SP.); SBC (Av. Kennedy, 330-Jardim do Mar, São Bernardo do Campo-SP.); SAN (Rua Angatuba, 215-Vila São Pedro, Santo André-SP.); MAU (Rua Queiroz Pedroso, 127-Jardim Pedroso, Mauá-SP.); SCT (Av. Kennedy, 2005-Centro, São Caetano do Sul-São Paulo.)

Pode ser observado que existe alta correlação linear de Pearson (p<0,0001) para os valores das concentrações da Pt e Rh nas amostras da Coleta 2 (FIG. 5.4.18), assim como para as concentrações de Pd e Rh com p<0,002 (FIG. 5.4.19).

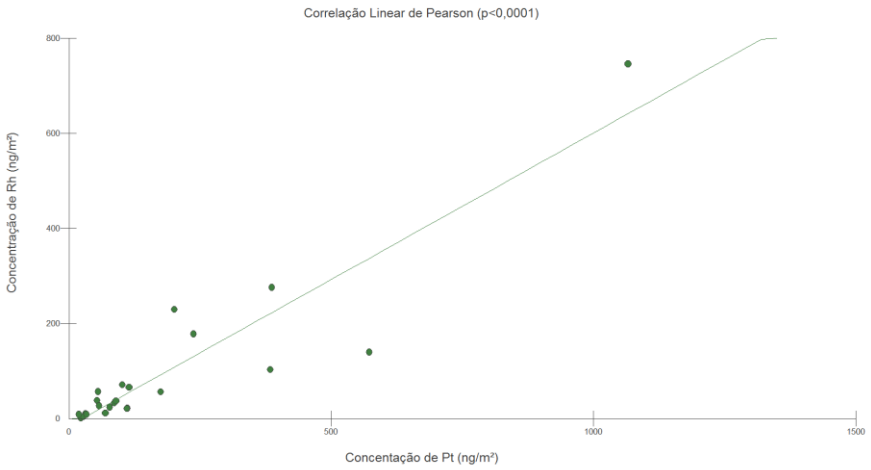


FIGURA 5.4.18 – Gráfico da correlação entre a Pt e o Rh, nas amostras da Coleta 2

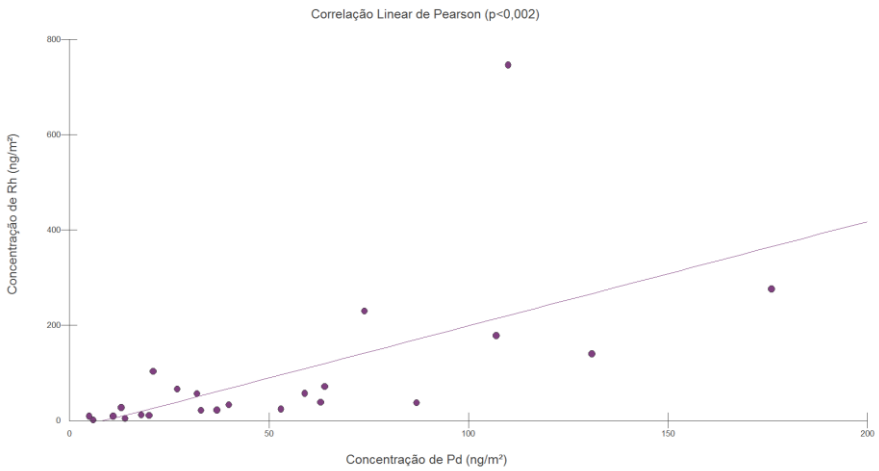


FIGURA 5.4.19 – Gráfico da correlação entre a Pd e o Rh, nas amostras da Coleta 2

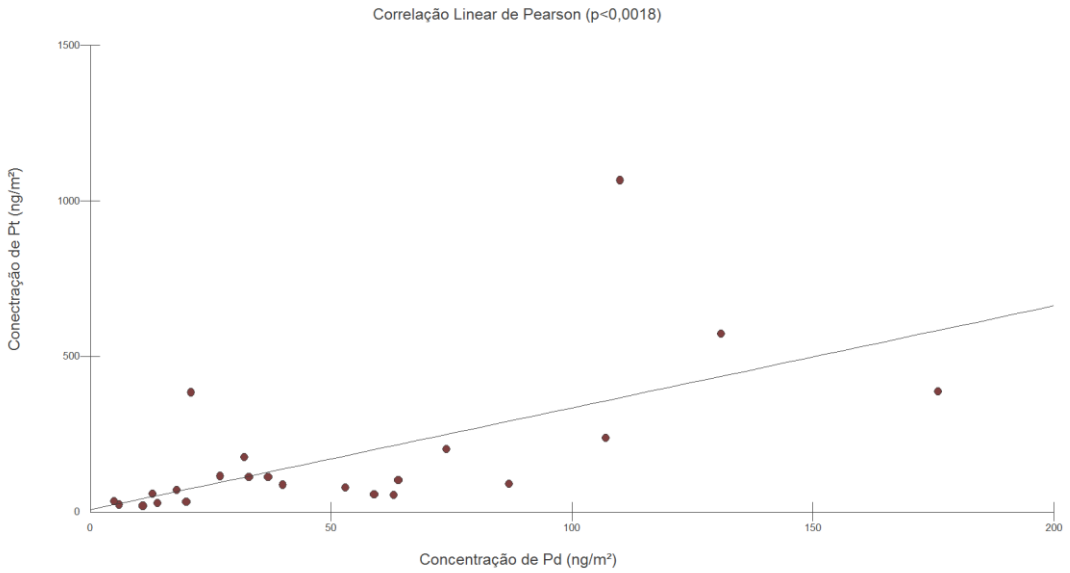


FIGURA 5.4.20 – Gráfico da correlação entre a Pd e a Pt, nas amostras da Coleta 2

A mesma correlação acorreu para os pontos da coleta 4, em relação as concentrações de Pt e Rh (p<0,0001) (FIG. 5.4.21).

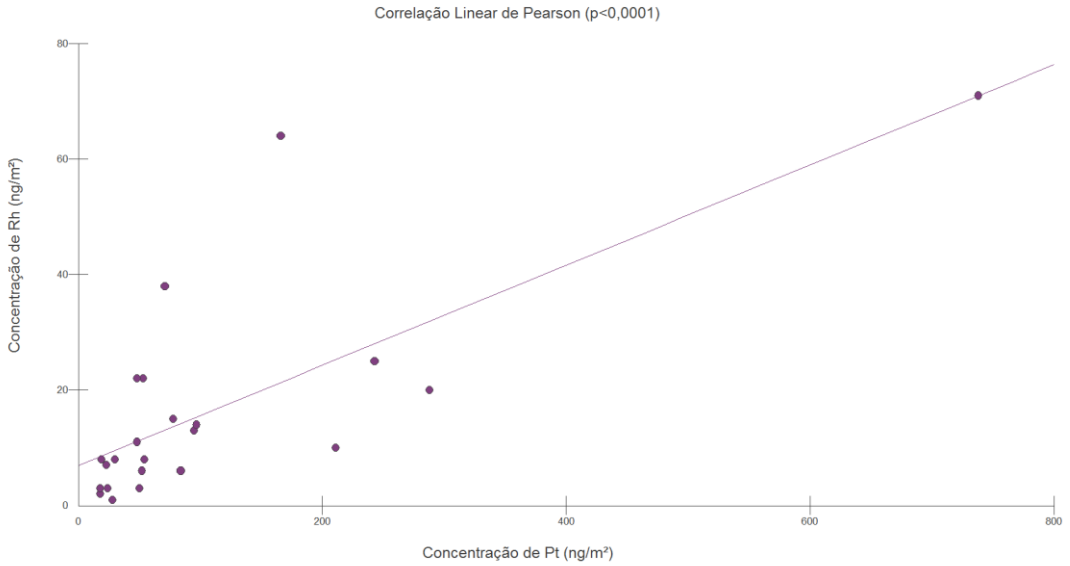


FIGURA 5.4.21 – Gráfico da correlação entre a Pt e o Rh, nas amostras da Coleta 4

Para ilustrar a evidência e a robustez dos resultados apresentados anteriormente, das concentrações dos EGPs nos diferentes pontos, a representação gráfica do ternário foi muito satisfatória.

Os dados obtidos em todos os pontos das Coletas 2 e 4, foram normalizados em função relativa, para a distribuição. A composição do sistema ternário ficou definido em termos de ng m^{-2} dos elementos componentes do catalisador em XPt+YRh+ZPd = 1, onde ocorreu a distribuição e agrupamento das concentrações nas folhas dos pontos da coleta 2 (FIG. 5.4.22), facilitando comparação simultânea de todas as regiões. Os pontos de coleta utilizados em São Paulo e Região do ABC aparecem no lado direito geométrico junto com o MRC (*Used Auto Catalyst*), demonstrando que os veículos automotores são as principais fontes dos EGPs.

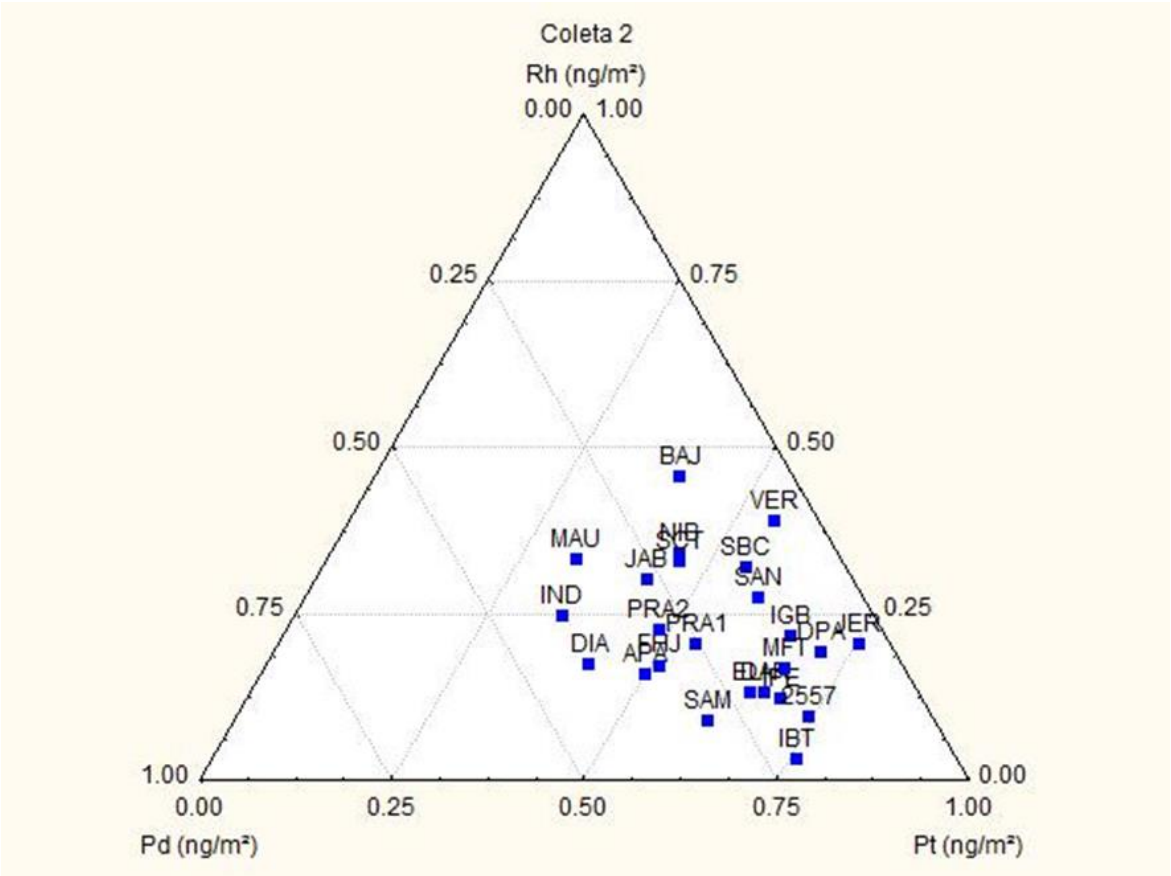


FIGURA 5.4.22 – Gráfico ternário da distribuição da concentração de Pd, Pt e Rh nas folhas de *T. granulosa* (Desr.) Cong. Melastomataceae do segundo nó, para a Coleta 2. Com indicação dos pontos da Coleta e o MRC 2557

A Coleta 4 (FIG. 5.4.23), realizada no ano de 2014 após precipitação, apresentou similaridade na distribuição com a Coleta 2 para Pd, Pt e Rh nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó. Estas representações gráficas evidenciam a presença dos EGPs nos pontos.

Apesar das mudanças de enriquecimento do Pd em relação à redução Pt e Rh nos catalisadores veiculares, ainda não pode ser observada na deposição seca nas folhas de *T. granulosa* nos pontos de coletas avaliados. Mesmo com as medidas cada vez mais restritivas por parte do PROCONVE para o controle do MP emitidos pelos veículos automotores, e as mudanças temporais na composição dos catalisadores, não foram observadas melhorias das condições da poluição particulada pelos veículos no período avaliado, pelo tempo de permanência das folhas nos ramos (2 meses) em períodos bianuais.

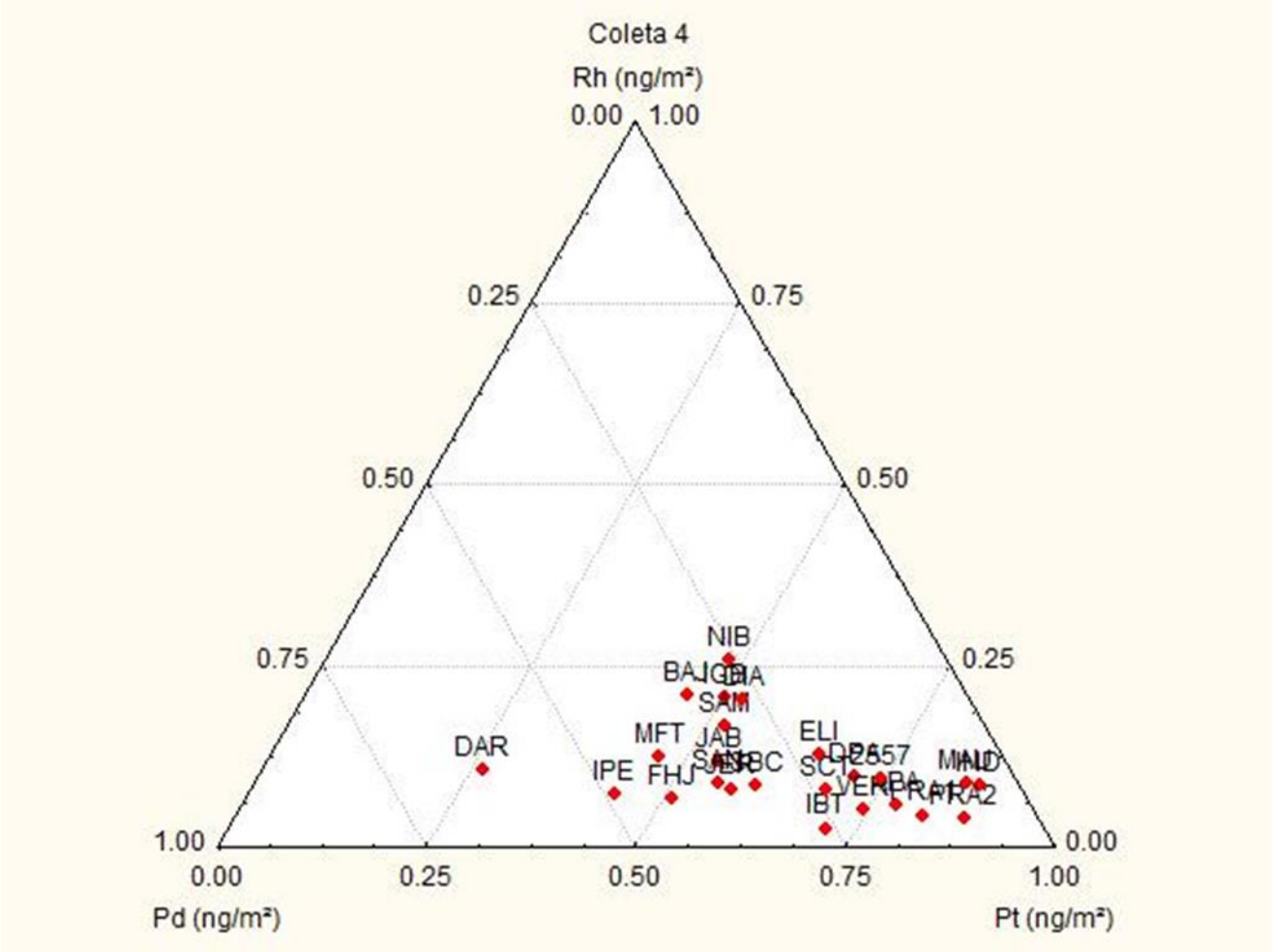


FIGURA 5.4.23 – Gráfico ternário da distribuição da concentração de Pd, Pt e Rh nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 4. Com indicação dos pontos da Coleta e o MRC 2557

A presença dos EGPs, oriundas dos catalisadores veiculares pode ser verificada na representação gráfica de dispersão espacial, na avaliação de Pt nas folhas, nos diferentes pontos da Coleta 2 (FIG. 5.4.24), observa-se a dispersão deste poluente no centro da Capital com maior intensidade, assim como no bairro do Tatuapé (MFT). As mesmas distribuições espaciais são apresentadas nas FIG. 5.4.25-5.4.26 para o Pd e Rh, respectivamente, indicando as semelhanças dos três EGPs analisados no decorrer deste estudo.

Vale lembrar que, a coleta 2 foi realizada com 60 dias de estiagem e as concentrações dos EGPs na deposição seca foram na ordem de picograma. A

quantidade removida da deposição seca foi a partir da superfície foliar que representou a fracção dissolvida dos EGPs em água régia e, que está fracção originou da degradação do catalisador veicular, e foi depositada nas superfícies das folhas.

Para a Coleta 4 (FIG. 5.4.27-5.4.28) o padrão de dispersão espacial dos EGPs apresenta maior intensidade para a amostragem em Diadema (DIA) para o Pd e Rh, mas a distribuição entre a Pt e Rh são muito semelhantes para a amostragem no bairro Indianópolis (IND), corroborando com a correlação linear de Pearson, apresentado anteriormente. Relembrando que a coleta 4 foi realizada depois de vários dias de precipitações. Os eventos de precipitação diminuem as concentrações de MP no ar e consequentemente podem diminuir a concentração dos EGPs no ambiente, mas mantém o padrão de distribuição.

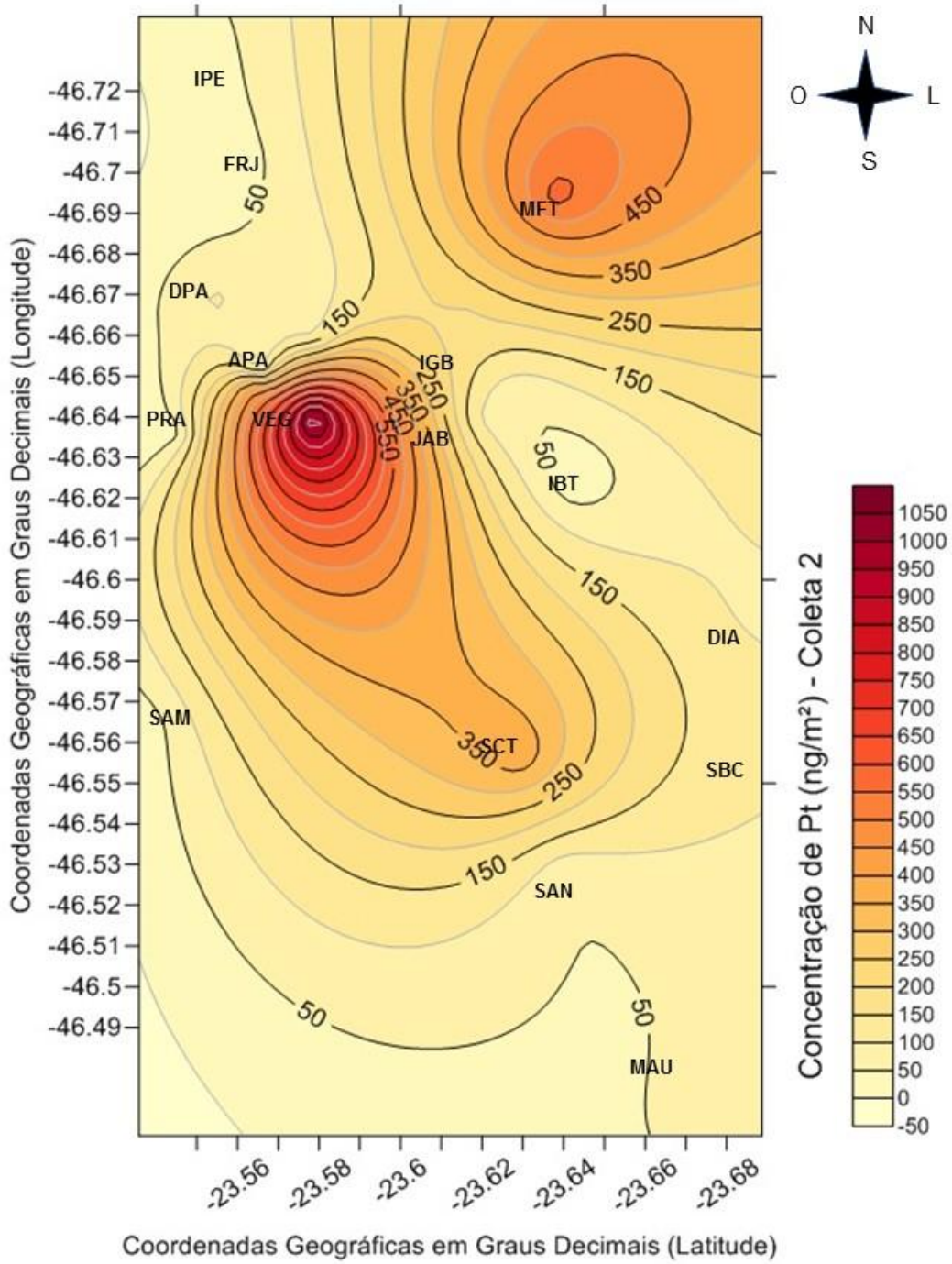


FIGURA 5.4.24 – Gráfico da dispersão espacial da concentração de Pt nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 2

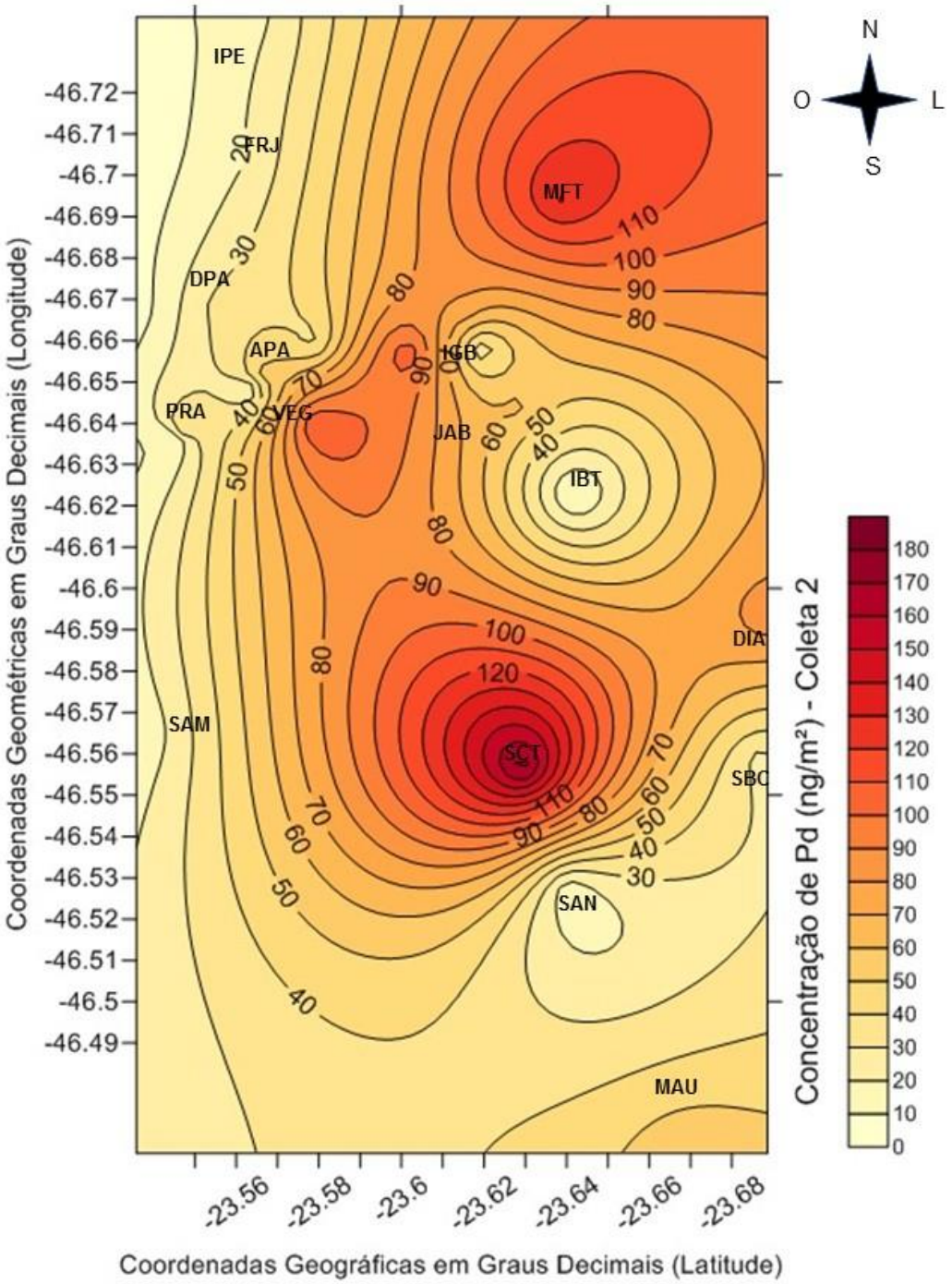


FIGURA 5.4.25 – Gráfico da dispersão espacial da concentração de Pd nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 2

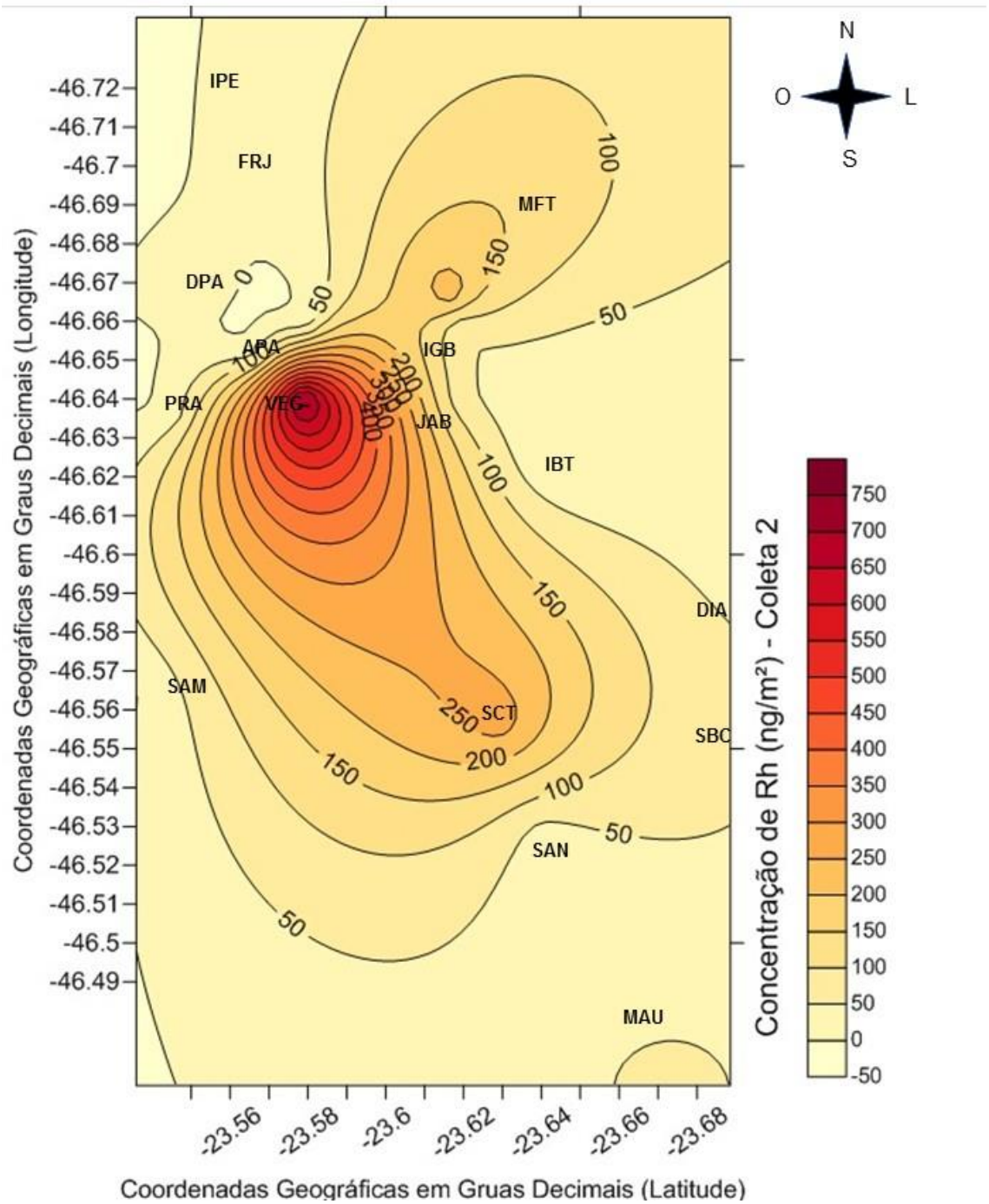


FIGURA 5.4.26 – Gráfico da dispersão espacial da concentração de Rh nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 2

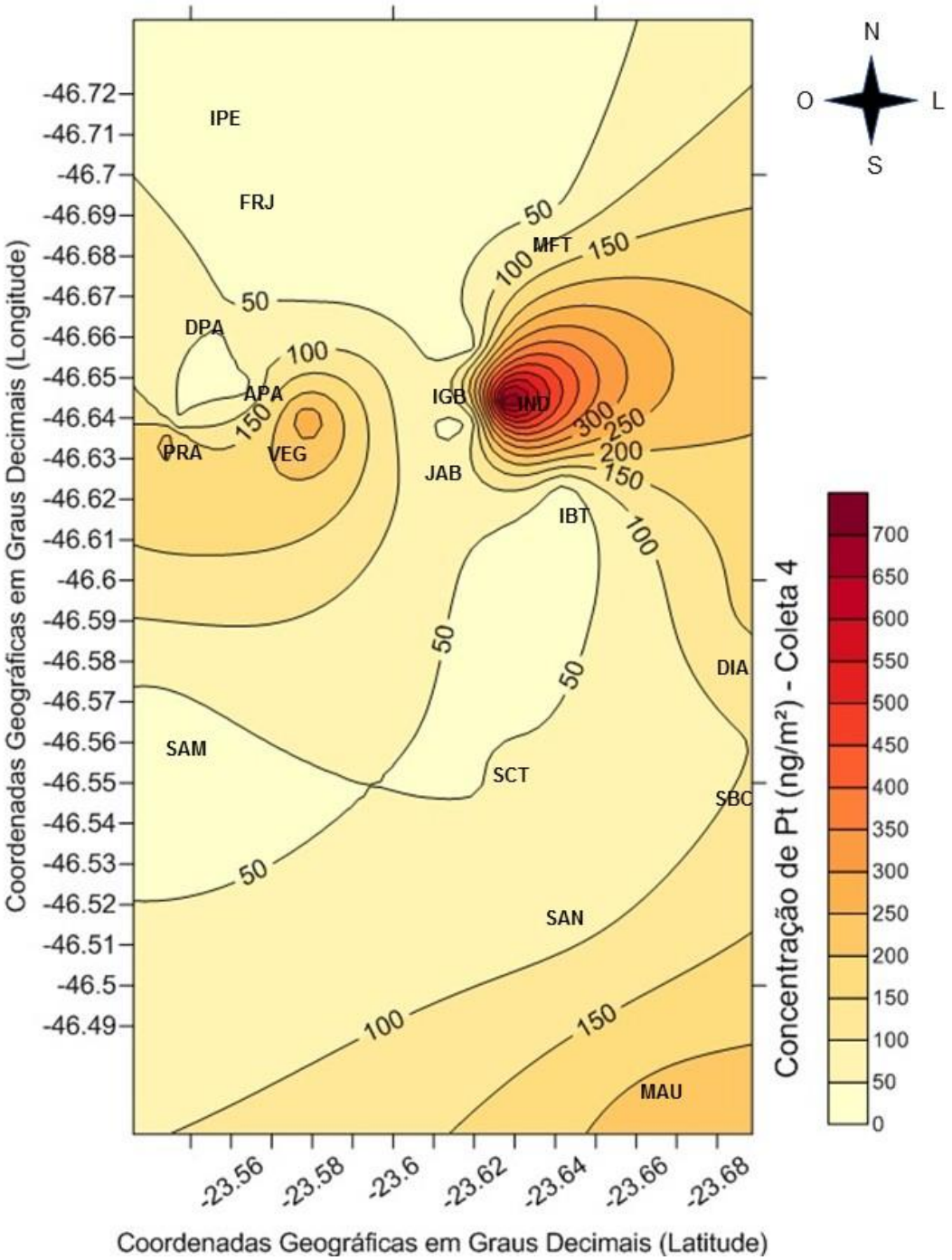


FIGURA 5.4.27 – Gráfico da dispersão espacial da concentração de Pt nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 4

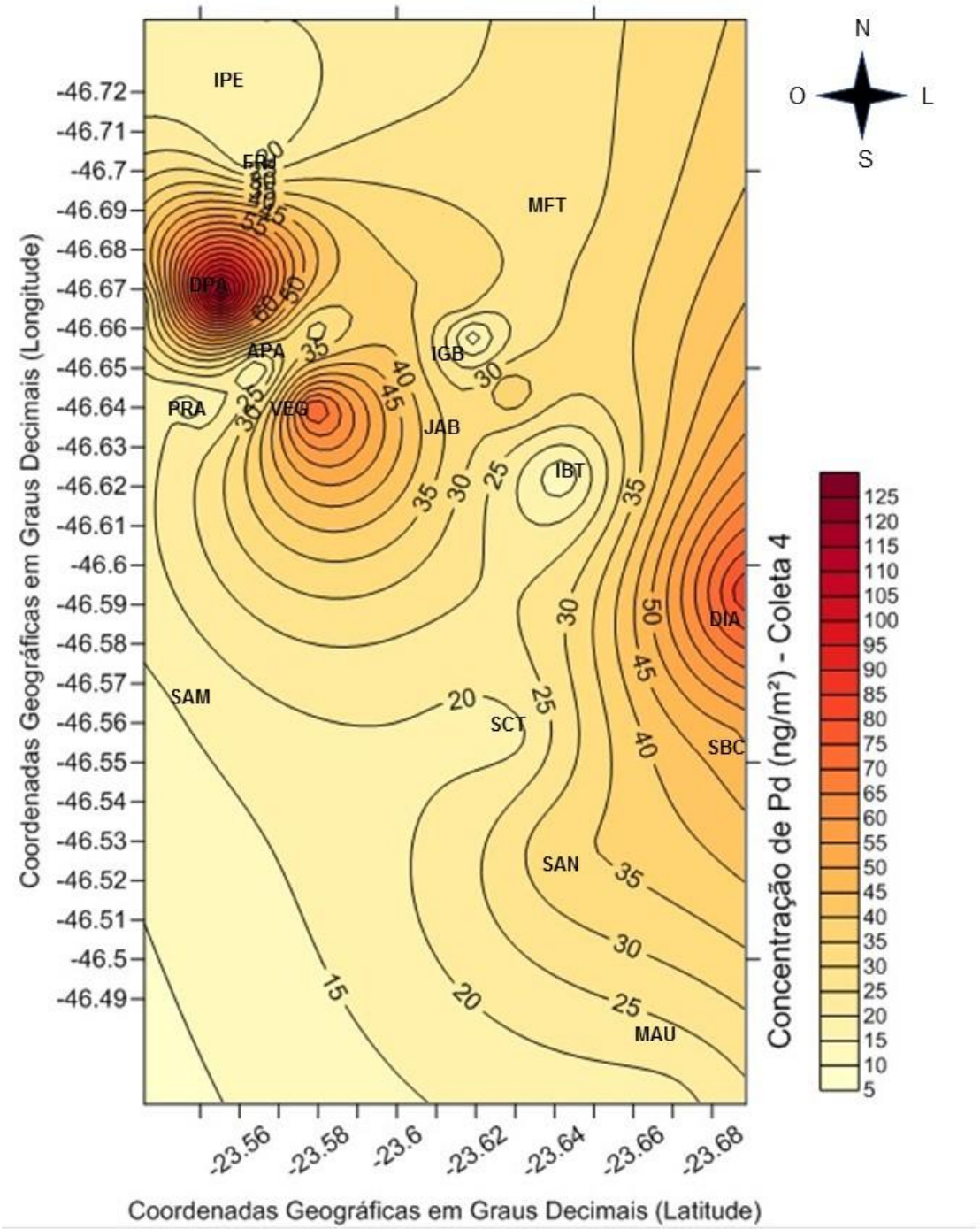


FIGURA 5.4.28 – Gráfico da dispersão espacial da concentração de Pd nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 4

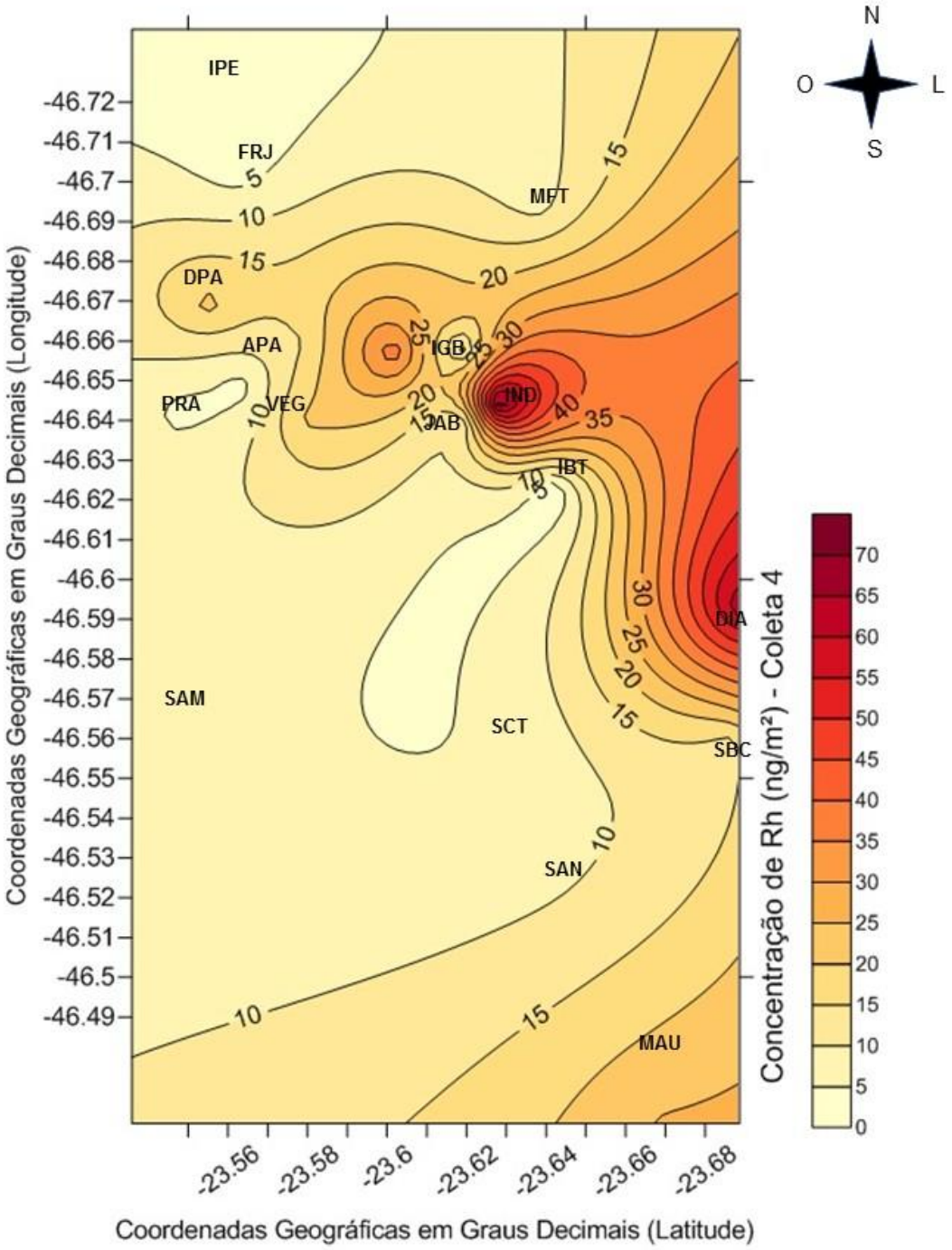


FIGURA 5.4.29 – Gráfico da dispersão espacial da concentração de Rh nas folhas de *T. granulosa* do segundo nó, para a Coleta 4

O uso generalizado dos EGPs nos catalisadores para reduzir a emissão de poluentes provenientes dos motores a combustão, determinou um aumento rápido e constante desses elementos no ambiente, com riscos associados à saúde pública. As propriedades alergênicas e carcinogênicas dos EGPs exigem a crescente necessidade de uma monitoração fácil e confiável.

Como conclusão deste item, foi provado que as folhas formaram anteparos para a deposição de poluentes transportados pelo vento, validando a espécie *T. granulosa*, plantadas em ruas e avenidas da RMSP, como biomonitor ambiental de emissões veiculares identificando os EGPs constituintes de catalisadores veiculares. Assim, alguns parâmetros inovadores foram considerados:

- ✓ O estudo é o primeiro em relacionar a deposição seca contendo EGPs oriundos do desgaste dos catalisadores veiculares por m² de folha.
- ✓ Houve deposição passiva substancial nas folhas para os EGPs;
- ✓ O procedimento de lixiviação com água régia, permitiu a remoção da deposição seca da superfície foliar que representou a fracção dissolvida dos EGPs analisados;
- ✓ As concentrações do EGPs foram ordenadas em Pt>Pd>Rh e foram mais baixas no ponto de coleta para controle das amostragens em comparação com os outros locais amostrados.
- ✓ A distribuição espacial dos EGPs, na deposição seca, com mapeamento apresentou os *hot points*;
- ✓ A densidade do tráfego veicular em ruas e avenidas foi considerada como uma das principais fontes de contaminação do EGPs;
- ✓ O diagrama ternário facilitou a comparação simultânea das regiões, relacionando as concentrações dos EGPs com o MRC (*Used Auto Catalystc*), indicando a coerência nas duas coletas.

A escolha desta espécie para a biomonitoramento de uma Cidade urbanizada como São Paulo foi crucial e apresentou vários fatores importantes na distribuição regional e espacial para a caracterização da deposição seca, devido ser uma árvore ornamental, folhas altamente pilosas e sendo mais eficaz na adsorção de partículas. As diferenças nas distribuições espaciais dos EGPs associadas com MP depositado sobre as folhas, sugere a necessidade contínua de mensurações destes elementos em folhas de árvores em ambientes urbanos.

6 CONCLUSÃO

De acordo com o que foi discutido anteriormente, as árvores em áreas urbanas desempenham importante controle não só para sombreamento e a mitigação de condições microclimáticas, mas apresentam a habilidade de adsorver grande quantidade de partículas, como foi demonstrado nas folhas de *T. granulosa*. Assim, o acúmulo de poluentes nas estruturas destas folhas pode ser considerado como indicador da poluição do ar e utilizado em protocolos de controle ambiental.

Neste estudo, o biomonitoramento ambiental foi iniciado com os estudos morfológicos da espécie e tempo de permanência destas nos ramos, isso garantiu a exatidão e a robustez dos resultados na avaliação temporal e espacial da deposição seca passiva dos poluentes aéreos estudados. Portanto, foi demostrado anatômica e morfologicamente as características estruturais das folhas que auxiliam a adsorção da deposição seca com o MP na espécie *T. granulosa,* assim pode-se validar a espécie como biomonitor em ambientes urbanizados, devido:

- ✓ Ao fácil acesso a espécie;
- ✓ A sua floração semestral auxilia na identificação da espécie;
- ✓ A espécie é semi-decídua, apresentando tempo para o biomonitoramento em até 4 meses consecutivos;
- ✓ A folha apresenta cinco tipos de tricomas, que auxiliam na adsorção das partículas da deposição seca;
- ✓ A sua distribuição como planta ornamental em ruas e avenidas dos grandes centros urbanos do Brasil;
- ✓ As características estruturarias auxiliam a adsorção da deposição passiva do MP;
- ✓ Quando estão expostas ao sereno e a chuvas leves, o MP carreia pela superfície foliar, e as partículas permanecem em maior concentração nos ápices foliares;

- ✓ A presença de tricomas escabro-adpresso e glandular na superfície adaxial das folhas possibilita a adsorção das partículas de tamanho < 2,5 a > 100;
- ✓ A venação proeminente das folhas na face abaxial também permite a captura de partículas, embora a distribuição espacial da deposição seca tenha mostrado uma variação significativa entre as duas superfícies foliares;
- ✓ As partículas menores foram, geralmente, concentradas na superfície adaxial, devido aos fluxos de ar e ao movimento browniano das partículas ocasionados pelo movimento dos veículos e as correntes naturais de vento.
- ✓ Devido a estas características morfoanatomicas as folhas das árvores de *T. granulosa* podem ser utilizadas como captadora de partículas se for colocada próxima à fonte de emissão, mas também pode ser utilizada para reduzir a concentração residual de deposição seca do ar.

As folhas se apresentaram como anteparos para a deposição de partículas elementares fornecendo informações específicas na delimitação do tempo e de área de deposição. Devido as características peculiares de *T. granulosa*, as folhas amostradas devem ser limpas ou lavadas cuidadosamente para liberá-las de deposição em ambiente extremamente limpo, livre de qualquer outra fonte interna ou superficial que possam interferir nos resultados de ultra traços. Como realizado anteriormente na lixiviação onde se analisou somente a solução, o método de retirada da deposição seca exigiu ajuda de um ácido e lavagem completa das folhas. Na validação de um biomonitor onde se pretende analisar somente o poluente, o desenvolvimento de metodologia para remoção da deposição seca, assim o procedimento de lavagem deve seguir critérios de:

- ✓ O protocolo de lavagem remove o MP de forma eficiente;
- ✓ A epiderme da folha permanece inalterada;
- ✓ O protocolo utiliza reagentes de consumo laboratorial e prontamente disponíveis;

- ✓ Não é necessário técnicas ou instrumentos especiais.

Na estruturação dos procedimentos metrológicos para validação do biomonitor, aspectos importantes nas amostragens foram imprescindíveis como planejamento e estudos prévios. Como conclusão das estimativas das incertezas, neste estudo, as incertezas das concentrações dos EGPs na deposição seca foram estimadas pela primeira vez. Assim, os resultados mostraram que no biomonitoramento ambiental muitos paramentos devem ser considerados, mantendo no mínimo as seguintes formas de reduzir incerteza:

- ✓ O planejamento deve ser cuidadoso e sistêmico;
- ✓ Obtenção do conhecimento adicional necessário na medida do possível das interações do biomonitor no ambiente, tais como a tempo de exposição em determinada posição no ramo da árvore;
- ✓ Pré-estabelecimento dos procedimentos analíticos e de amostragens para que os resultados sejam reproduzíveis e representativos;
- ✓ Implementação de controle de qualidade/garantia de qualidade adequada;
- ✓ Aumentar o realismo com a representação de um ponto de coleta para representar o todo amostrado, simplificando o mundo real.

Os resultados das incertezas complementam os estudos em biomonitoramento ambiental, com o que foi mencionado acima, fornece uma maneira de comparar as concentrações nos diferentes pontos das coletas demonstrando:

- ✓ Que a incerteza de amostragem contribui em até 5 vezes mais que as estimativas de incerteza analítica de medição;
- ✓ As estimativas da variância dos componentes para determinação dos EGPs;
- ✓ As variações em decorrência da heterogeneidade das amostras ambientais;
- ✓ Que grande parte da incerteza expandida está relacionada com a incerteza da amostragem;

- ✓ Que as distribuições temporais e espaciais podem ser estimadas/descritas com as incertezas.

Ignorar o impacto da incerteza da amostragem leva a subestimar a incerteza geral e pode afetar adversamente a avaliação de conformidade dos níveis de poluentes nos critérios normativos.

As matrizes ambientais são complexas por apresentarem grande quantidade de elementos relatados do tráfego rodoviário. Na deposição seca, além destes elementos apresentam em sua composição os elementos ultra traços, como os EGPs. Os interferentes puderam ser quimicamente removidos, como verificado anteriormente, com a combinação da lixiviação, evaporação e cromatografia de troca catiônica. Assim, os procedimentos experimentais para análise de elementos ultra traços, avaliando as concentrações dos EGPs (Pd, Pt e Rh) pela área da folha, foi realizado com a confiança de que os resultados apresentados são robustos e, desenvolvido em ambientes limpos e livre dos interferentes internos. As concentrações dos EGPs encontradas na deposição seca nas folhas de *T. granulosa*, dos vários pontos de coletas indicaram a clara diferença de acúmulo destes elementos entre o ponto de referência (IBT) e os locais impactados, sugerindo que a liberação dos EGPS pelos catalisadores veiculares pode ser considerada alta nos pontos de coleta no mapeamento da RMSP.

No mapeamento dos padrões de distribuição espaciais e temporais registrados na dispersão dos EGPs, os resultados apresentaram a dependência espacial para o enriquecimento do EGPs em pontos específicos da RMSP. Neste estudo, foi demonstrado que as folhas formam anteparos para a deposição de poluentes transportados pelo vento, validando a espécie *T. granulosa*, plantadas em ruas e avenidas da RMSP, como biomonitor ambiental de emissões veiculares identificando os EGPs constituintes de catalisadores veiculares. Assim, alguns parâmetros inovadores foram considerados:

- ✓ O estudo é o primeiro em relacionar a deposição seca contendo EGPs oriundos do desgaste dos catalisadores veiculares por m² de folha.
- ✓ Houve deposição passiva substancial nas folhas para os EGPs;

- ✓ O procedimento de lixiviação com água régia, permitiu a remoção da deposição seca da superfície foliar que representou a fracção dissolvida dos EGPs analisados;
- ✓ As concentrações do EGPs foram ordenadas em Pt>Pd>Rh e foram mais baixas no ponto de coleta para controle das amostragens em comparação com os outros locais amostrados.
- ✓ A distribuição espacial dos EGPs, na deposição seca, com mapeamento apresentou os *hot points*;
- ✓ A densidade do tráfego veicular em ruas e avenidas foi considerada como uma das principais fontes de contaminação do EGPs;
- ✓ O diagrama ternário facilitou a comparação simultânea das regiões, relacionando as concentrações dos EGPs com o MRC (*Used Auto Catalystc*), indicando a coerência nas duas coletas.

A validação, com o uso direto de dados, em conjunto com a qualidade e quantidade suficiente de amostragens diretas, melhorou a robustez e a comparação do método de estimativa das incertezas no modelo de distribuição determinístico. Refletindo a variabilidade que as amostras ambientais podem ter. O biomonitoramento ambiental apresenta estas variáveis que devem ser consideradas na avaliação de biomonitores, bem como a apresentação das estimativas das incertezas tornando as pesquisas mais robustas com a associação da qualidade dos resultados.

APÊNDICE A - Tabelas dos números de partículas por diâmetro utilizando diferentes soluções para a remoção do MP

TABELA 1 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando a solução I* (Acetona) para a remoção do MP. Face adaxial

FACE ADAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Diâmetro	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	570	284	522	293	440	60
2,50-10,0	67	34	51	60	63	23
10,0-50,0	26	10	20	15	26	6
50,0-100,0	6	1	1	2	11	1
>100,0	5	1	4	1	16	4

* Para verificar concentração ver TAB. 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 2 (APÊNDICE A) Números de partículas por diâmetro utilizando solução I* (Acetona) para a remoção do MP. Face abaxial

FACE ABAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	249	100	522	57	419	55
2,50-10,0	26	3	51	4	54	14
10,0-50,0	27	1	20	1	13	4
50,0-100,0	1	1	1	1	1	1
>100,0	1	1	4	1	2	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 3 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando solução H* (Metanol) para a remoção do MP. Face adaxial

FACE ADAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	2146	79	981	342	804	36
2,50-10,0	158	5	119	63	99	27
10,0-50,0	54	2	55	18	40	16
50,0-100,0	7	1	8	1	10	5
>100,0	7	1	20	1	16	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 4 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando solução H* (Metanol) para a remoção do MP. Face abaxial

FACE ABAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	860	27	1392	128	772	20
2,50-10,0	34	7	65	27	42	2
10,0-50,0	19	1	28	13	16	4
50,0-100,0	4	1	6	1	1	2
>100,0	5	1	10	1	4	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 5 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando solução G* (ALCONOX®) para a remoção do MP. Face adaxial

FACE ADAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	1588	21	795	21	1692	113
2,50-10,0	126	5	104	6	123	11
10,0-50,0	51	1	45	1	60	1
50,0-100,0	12	1	18	1	12	1
>100,0	7	1	14	1	17	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 6 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando solução G* (ALCONOX®) para a remoção do MP. Face abaxial

FACE ABAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	933	3	1958	4	1493	2
2,50-10,0	31	2	185	1	135	1
10,0-50,0	12	1	90	1	48	2
50,0-100,0	1	1	20	1	5	1
>100,0	2	1	26	1	8	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 7 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando a solução F* (TERG-A-ENZYME®) para a remoção do MP. Face adaxial

FACE ADAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	885	246	1947	995	2884	748
2,50-10,0	33	24	164	128	166	67
10,0-50,0	31	6	65	46	80	13
50,0-100,0	7	3	6	5	8	2
>100,0	9	1	20	3	4	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 8 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando a solução F* (TERG-A-ENZYME®) para a remoção do MP. Face abaxial

FACE ABAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	4186	53	1742	2	248	148
2,50-10,0	167	11	40	1	33	5
10,0-50,0	62	2	40	1	13	2
50,0-100,0	9	1	7	1	1	1
>100,0	16	2	26	1	1	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 9 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando a solução E* (EXTRAN ®) para a remoção do MP. Face adaxial

FACE ADAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	1653	259	6099	434	3294	434
2,50-10,0	208	27	434	89	213	89
10,0-50,0	86	9	175	25	80	25
50,0-100,0	7	1	26	1	12	1
>100,0	2	1	30	1	15	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 10 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando a solução E* (EXTRAN®) para a remoção do MP. Face abaxial

FACE ABAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	1324	55	1319	137	1124	48
2,50-10,0	224	10	226	15	155	10
10,0-50,0	85	7	85	2	46	5
50,0-100,0	18	4	17	1	9	1
>100,0	20	1	23	1	10	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 11 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando a solução D* (EDTA®) para a remoção do MP. Face adaxial

FACE ADAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	1653	259	1499	904	491	175
2,50-10,0	208	27	288	181	116	34
10,0-50,0	86	9	143	48	57	23
50,0-100,0	7	1	28	4	3	2
>100,0	2	1	37	1	3	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 12 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando a solução D* (EDTA®) para a remoção do MP. Face abaxial

FACE ABAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	1324	60	1362	44	552	60
2,50-10,0	235	2	346	1	123	2
10,0-50,0	85	2	163	1	23	2
50,0-100,0	18	2	24	1	8	2
>100,0	20	1	32	1	1	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 13 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando a solução C* (Água Régia) para a remoção do MP. Face adaxial

FACE ADAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	684	74	1453	42	1293	47
2,50-10,0	220	13	306	8	288	9
10,0-50,0	43	1	131	2	106	2
50,0-100,0	10	1	22	2	18	1
>100,0	4	1	21	1	5	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 14 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando a solução C* (Água Régia) para a remoção do MP. Face abaxial

FACE ABAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	527	46	496	30	2406	44
2,50-10,0	157	12	159	9	1575	8
10,0-50,0	85	3	65	3	784	2
50,0-100,0	7	1	12	1	162	1
>100,0	9	1	14	1	162	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 15 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando a solução C* (Detergente comum) para a remoção do MP. Face adaxial/0,1mm²

FACE ADAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas					
<2,5	1427	394	1837	650	1075	363
2,50-10,0	294	27	325	42	150	83
10,0-50,0	160	5	138	9	57	34
50,0-100,0	27	1	14	1	3	1
>100,0	24	1	32	2	1	2

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 16 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando a solução C* (Detergente comum) para a remoção do MP. Face abaxial

FACE ABAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	306	62	1359	644	832	70
2,50-10,0	43	8	165	34	125	5
10,0-50,0	21	3	59	19	54	4
50,0-100,0	1	1	9	2	6	1
>100,0	1	1	12	1	4	2

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 17 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando a solução B* (Água de MILLLQ) para a remoção do MP. Face adaxial

FACE ADAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	5470	612	2461	1761	2480	1125
2,50-10,0	508	102	2681	287	360	155
10,0-50,0	157	24	160	139	137	35
50,0-100,0	31	3	9	17	15	4
>100,0	13	2	5	11	6	1

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

TABELA 18 (APÊNDICE A) - Números de partículas por diâmetro utilizando a solução B* (Água de MILLLQ) para a remoção do MP. Face abaxial

FACE ABAXIAL	(PRA2) NLAV	(PRA2) LAV	(JAB) NLAV	(JAB) LAV	(APA) NLAV	(APA) LAV
Tamanho	Número de partículas/0,1mm²					
<2,5	1306	192	1122	662	866	6
2,50-10,0	203	24	194	40	163	10
10,0-50,0	67	5	48	4	48	10
50,0-100,0	13	2	4	1	4	1
>100,0	11	1	2	1	4	2

* Para verificar concentração ver Tabela 4.3.2; PRA2 (Praça Ramos de Azevedo, s/n, São Paulo-SP); JAB (Av. Jabaquara, 1682, São Paulo-SP); APA (Av. Paulista, 960, São Paulo-SP)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M.M.; SANTOS, E.S.; ANJOS, C.; MAGALHÃES, M.C.F.; NABAIS, C. Capacidade de absorção do chumbo por plantas do gênero *Cistus* espontâneas em ambientes mineiros. *Rev. Ciên. Agrár*., v. 32, p. 169-181, 2009.

ADAMO, P., GIORDANO, S., NAIMO, D., BARGAGLI, R. Geochemical properties of airborne particulate matter (PM_{10}) collected by automatic device and biomonitors in a Mediterranean urban environment. *Atmos. Environ*., v. 42, p. 346–357, 2008.

AGNAN, Y.; SÉJALON-DELMAS, N.; PROBST, A. Origin and distribution of rare earth elements in various lichen and moss species over the last century in France. *Sci. Total Environ*., v. 487, p. 1-12, 2014.

AKSOY, A.; HALEB, W. H. G.; DIXONB, J. M. *Capsella bursa-pastoris* (L.) Medic. as a biomonitor of heavy metals. *Sci. Total Environ*., v. 226, n. 2-3, p. 177-186, 1999.

AKSOY, A; OZTURK, M.A. *Nerium oleander* L. as a biomonitor of lead and other heavy metal pollution in Mediterranean environments. *Sci. Total Environ*., v. 205, n. 2-3, p. 145-150, 1997.

ALVES, E.S., GIUSTI, P.M., DOMINGOS, M., SALDIVA, P.H.N., GUIMARÃES, E.T.; LOBO, D.J.A. Estudo anatômico foliar do clone híbrido 4430 de *Tradescantia*: alterações decorrentes da poluição aérea urbana. *Rev. Brasil. Bot*., v. 24, p. 567-576, 2001.

ALVES, E.S.; TRESMONDI, F.; LONGUI, E.L. Análise estrutural de folhas de *Eugenia uniflora* L. (Myrtaceae) coletadas em ambientes rural e urbano, SP, Brasil. *Acta Bot. Bras*., n. 22, v.1, p. 241-248, 2008.

ALVES, J.; SOUZA, A.P.; PÔRTO, M.L.; ARRUDA, J.A.; TOMPSON JÚNIOR, U.A.; SILVA, G.B.; ARAÚJO, C.R.; SANTOS, D. Absorção e distribuição de chumbo em plantas de vetiver, jureminha e algaroba. *Rev. Bras. Ciênc. Sol*., v. 32, p. 1329-1336, 2008.

ANICIC, M.; SPASIC, T.; TOMASEVIC, M.; RAJSI, S.; TASIC, M. Trace elements accumulation and temporal trends in leaves of urban deciduous trees (*Aesculus hippocastanum* and *Tilia* spp.). *Ecol. Ind*., v. 11, p. 824-830, 2011.

ARGYLE, M.D.; BARTHOLOMEW, C.H. Heterogeneous catalyst ceactivation and regeneration: *A Review. Catal*., v. 5, p. 145-269, 2015.

ARTELT, S.; CREUTZENBERG, O.; KOCK, H.; LEVSEN, K.; NACHTIGALL, D.; HEINRICH, U.; RÜHLE, T.; SCHLÖGL, R. Bioavailability of fine dispersed platinum as emitted from automotive catalytic converters: a model study. *Sci Total Environ.,* v. 228, p. 219-242, 1999.

ASTM-AMERICAN STANDARD TEST METHODS. **Determining Average Grain Size Using Semiautomatic and Automatic Image Analysis**. p. 22, 2010. ASTM-E1382-97 (2010).

BAKER, A. J. M.; McGRATH, S. P.; SODOLI, C. M. D.; REEVES, R. D. The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal accumulating plants. *Res. Cons. Rec*., v. 11, p. 41-49, 1994.

BANG, J.J.; MURR, L.E.; ESQUIVEL, E.V. Collection and characterization of airborne nanoparticulates. *Mat. Char*., v. 52, p. 1-14, 2004.

BARTOLOMEW, C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. *App. Cat. A: Gen*., v. 212 p., 17-60, 2001.

BECERRIL, J.M.; BARRUTIA, O.; GARCÍA PLAZAOLA, J.I.; HERNÁNDEZ, A.; OLANO, J.M.; GARBISU, C. Espécies nativas de suelos contaminados por metales: aspectos ecofisiológicos y su uso em fitorremediación. *Eco*., n. 2, p.1-6, 2007.

BELL, M.L.; DEVRA, L.D.; CIFUENTES, L.A.; KRUPNICK, A.J.; MORGENSTERN, R.D.; THURSTON, G.D. Ancillary human health benefits of improved air quality resulting from climate change mitigation. *Environ. Heal*., v. 7, n. 41, p. 1-18, 2008.

BENCS, L.; RAVINDRA, K.; GRIENKEN, R.V. Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. *Spestroc. Acta Part B*, v. 58, p. 1723-1755, 2003.

Biblioteca Virtual do Governo do Estado de São Paulo - Subsecretaria de Comunicação da Casa Civil. ***São Paulo: GEOGRAFIA DO ESTADO***. http://www.bibliotecavirtual.sp.gov.br/saopaulo-geografia.php. Acesso em 03/01/2015.

BONANNO, G.; PAVONE, P. Leaves of *Phragmites australis* as potential atmospheric biomonitors of Platinum Group Elements. *Ecot. Environ. Saf.*, v. 114, p. 31-37, 2015.

BORNSZTEIN, L.L.; ESPEL, M. **Nova Paulista: Uma quebra de paradigmas no tratamento das travessias de pedestres**. Boletim Técnico 48 – Companhia de Engenharia de Tráfego, São Paulo. 2011.

BOZLAKER, A.; SPADA, J.; FRASER, M.P.; CHELLAM, S. Elemental Characterization of PM2.5 and PM10 Emitted from Light Duty Vehicles in the Washburn Tunnel of Houston, Texas: Release of Rhodium, Palladium, And Platinum. *Environ. Sci. Techn.*, v. 48, 54−62, 2014.

BRAVO, C.A.F. **Estudo de catalisadores automotivos frente ao envenenamento com enxofre.** Tese da Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2006. Rio de Janeiro-RJ.

BRIGHIGNA, L., RAVANELLI, M., MINELLI, A., ERCOLI, L. The use of an epiphyte (*Tillandsia caput medusae morren*) as bioindicator of air pollution in Costa Rica. *Sci. Total Environ.* 198, 175e180, 1997.

BRIGHIGNA, L.; PAPINI, A.; MOSTI, S.; CORNIA, A.; BOCCHINI, P.; GALLETTI, G. The use of tropical bromeliads (*Tillandsia* spp.) for monitoring atmospheric pollution in the town of Florence, Italy. *Rev. Biol. Trop*., v. 50, n. 2, 2002.

BROOKS, R.R. ***Biological methods of prospecting for minerals***. New York: John Wiley and Sons, 1983.

BUCHMANN, J.H.; SARKIS, J.E.S; RODRIGUES, C. Determination of metals in plant samples by using a sector field inductively coupled plasma mass spectrometer. *The Sci. Total Environ*., v. 263, n. 1-3, p. 221-229, 2000.

CARVALHO-OLIVEIRA, R.; AMATO-LOURENÇO, L.F.; MOREIRA, T.C.L.; SILVA, D.R..; VIEIRA, B.D.; MAUAD, T.; SAIKI, M. SALDIVIA, P.H.N. Effectiveness of traffic-related elements in tree bark and pollen abortion rates for assessing air pollution exposure on respiratory mortality rates. *Environ. Intern*., v. 99, p. 161-169, 2017.

CASTANHEIRO, A.; SAMSON, R.; De WAEL, K. Magnetic- and particle-based techniques to investigatemetal deposition on urban green***.*** *Sci. Total Environ*. 571, p. 594-602, 2016.

CASTRO, H.A.; CUNHA, M.F., GULNAR, A.S.M.; JUNGER, W.L.; CUNHA-CRUZ, J.; LEON, A.P. Efeitos da poluição do ar na função respiratória de escolares, Rio de Janeiro, RJ. *Rev. Saúde Púb*., v. 43, n. 1, p. 26-34, 2009.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – **DECRETO N. 8.468, DE 8 DE SETEMBRO DE 1976.** Disponível em http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/Servicos/licenciamento/postos/legislacao/Decreto_Estadual_8468_76.pdf. Acesso 13/02/2015.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – **Qualidade do Ar no estado de São Paulo, 2012.** Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios. Acesso em 14/05/2015.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Padrões de qualidade do a*r***. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa%C3%A7%C3%B5es-B%C3%A1sicas/22-. Acesso 11/03/2015.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Poluentes**. http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp. Acesso em 11/02/2016.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**. Qualidade do Solo**. Disponível em http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/qualidade-do-solo/42-qualidade-do-solo. Acesso em 09/01/2015.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Biomonitoramento da Vegetação na Região de Cubatão: Fluoreto, Cádmio, Chumbo, Mercúrio e Níquel 2012-2013**. Disponível em http://ar.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/37/2013/12/Veg_Web_24-04.pdf. Acesso em 11/02/2016

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. http://myrtus.uspnet.usp.br/sef/dcms/app/webroot/uploads/arquivos/CETESB2001_Valores_Orientadores_solo_agua.pdf. Acesso em 14/05/2015.

CHAPMAN, P.M.; SMITH, M. Assessing, managing and monitoring contaminated aquatic sediments. *Mar. Pol. Bu*., v. 64, p. 2000-2004, 2012.

CHEN, B.; SHAOWIE, L.; ZHAO, Y.; LI, S.; YANG, X.; WANG, B.; ZHANG, H. Pollution Remediation by Urban Forests: $PM_{2.5}$ Reduction in Beijing, China. *Pol. J. Environ. Stud.*, v. 25, n. 5, p. 1873-1881, 2016.

CICEK, A. The determination of metal accumulation in Firethron (*Pyracanthia coccinea* M. Roemar) leaves in Eskisehir (Turkey). *J. Chem. Soci*. Pak., v. 32, n.1, p. 40-45, 2010.

COCOZA, C.; RAVERA, S.; CHERUBINI, P.; LOMBARDI, F.; MARCHETTI, M.; TOGNETTI, R. Integrated biomonitoring of airborne pollutants over space and time using tree rings, bark, leaves and epiphytic lichens. *Urb. For. Urb. Gre*., v. 17 p. 177–191, 2016.

CÓNSUL, J.M.D.; THIELE, D.; VESES, R.C.; BAIBICH, I.M.; DALLAGO, R.M. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. *Quím. Nova*, v. 27, n. 3, p. 432-440, 2004.

DAN-BAJO, T.; DUCOULOMBIER-CREPINEAU, C.; SOLIGOT, C.; FEIDT, C.; RYCHEM, G. Deposition of platinum group elements and polycyclic aromatic hydrocarbons on ryegrass exposed to vehicular traffic. Agron. Sustain. Dev., v. 27, p. 261-266, 2007.

DELJANIN, I.; ANTANASIJEVIC, D.; BJELAJAC, A.; UROSEVIC, M.A.; NIKOLIC, M.; PERIC-GRUJIC, A.; RISTIC, M. Chemometrics in biomonitoring: Distribution and correlation of trace elements in tree leaves. *Sci. Total Environ*., v. 545–546, p. 361–371, 2016.

DIEHL, D.B.; GAGNON, Z.E. Interactions between essential nutrients with platinum group metals in submerged aquatic and emergent plants. Water Air Soil Pollut., v. 184, 255–267, 2007.

DOMINGOS, M.; LOPES, M.I.M.S.; VUONO, Y.A. Nutrient cycling disturbance in Atlantic Forest sites affected by air pollution coming from the industrial complex of Cubatão, Southeast Brazil. *Ver. Bras. Bot*., v. 23, n. 3, p. 77-85, 2000.

EK, K.H.; MORRISONA, G.M.; RAUCHB, S. Environmental routes for platinum group elements to biological materials-a review. *Sci. Total Environ*., v. 334-335, p. 21–38, 2004.

EPA – United States Environmental Protection Agency. **Parciculate Matter (PM)**. Disponível em http://www3.epa.gov/pm/basic.html. Acesso em 11/02/2016.

EURACHEM/CITAC - Nederland Laboratory of the Government Chemist of United Kingdom. **Seleção, uso e interpretação de programas de ensaios de proficiência (EP) por laboratórios, 2000**; tradução ANVISA. – Brasília: SENAI/DN, 2005.

EURACHEM/CITAC - Nederland Laboratory of the Government Chemist of United Kingdom. **Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**. 2012, p. 141.

FAGGI, A.M.; FUJIWARA, F.; ANIDO, C.; PERELMAN, P.E. Use of tree bark for comparing environmental pollution in different sites from Buenos Aires and Montevideo. *Environ. Monit. Asses*., v. 178, p. 237–245, 2011.

FERREIRA, J.C.B.; LAFETÁ, B.O.; PENIDO, T.M.A.; CAMPOS; P.M.; CASTRO, P.M. The estimation of the height of seedlings of *Tibouchina granulosa* Cogn. (Melastomataceae) in artificial neural network. *Soc. Bras. Arb. Urb*., v.9, n.1, p 142-150, 2014.

FIERRO, M. *Particulate matter*, p. 1-18, 2000, disponível em <http//air_updates/particulatematter-sirgspace.htm>. Acesso em 05/02/2011.

FINIGAN-MAT. **Interferenz – Tabelle**, ICP-MS. 1995.

FLAGAN, R.C.; SEINFELD, J.H. **Fundamentals of air pollution engineering**. PRENTICE HALL, Englewood Cliffs, New Jersey, 1988. 554p.

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

FONTES, P. C. R. **Diagnóstico do estado nutricional das plantas**. Viçosa: UFV, 2001. 122 p.

FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst deactivation. *Catal. Tod.,* v. 52 p. 165-181, 1999.

FRANÇA, M.G.C., ARAÚJO, A.P., ROSSIELO, R.O.P., RAMOS, F.T. Relações entre crescimento vegetativo e acúmulo de nitrogênio em duas cultivares de arroz com arquiteturas contrastantes. *Acta Bot. Brasil.,* v. 22 p. 43-49,2008.

GALISTEOA, F. C.; LARESEA, C.; MARISCALA, R.; GRANADOSA, M. L.; FIERROA, J.L.G.; FERNÁNDEZ-RUIZB, R.; FURIÓ M. Deactivation on vehicle-aged diesel oxidation catalysts. *Top. Catal*., v. 30/31, p. 451-456, 2004.

GENG, P.; ZHANG, H.; YANG, S. Experimental investigation on the combustion and particulate matter (PM) emissions from a port-fuel injection (PFI) gasoline engine fueled with methanol–ultralow sulfur gasoline blends. *Fuel*, v. 145, p. 221–227, 2015.

GIOACCHINO, M.; GIAMPAOLO, L.; VERNA, N.; REALE, M.; SCIASCIO, M.B.; VOLPE, A. R.; CARMIGNANI, M.; PONTI, J.; PAGANELLI, R.; SABBIONI, E.; BOSCOLO, P. *In Vitro* effects of platinum compounds on lymphocyte proliferation and cytokine release. Annals Clin. Lab. Sci., v. 34, n. 2, p. 195-202, 2004.

GOUVEIA, N.; FREITAS, C.U.; MARTINS, C.L.; MARCILIO, I.O. Hospitalizações por causas respiratórias e cardiovasculares associadas à contaminação atmosférica no Município de São Paulo, Brasil. *Cad. Saúde Públ*., v. 22, n. 12, p. 2669-2677, 2006.

GRANDTNER, M.M.; CHEVRETTE, J. **Dictionary of Trees - Volume 2: South America - Nomenclature, Taxonomy and Ecology**. (1st Edition). Academic Press in na imprint of Elsevier. 2013. 1172 p.

GRØN, C.; HANSEN, J.B.; MAGNUSSON, B.; NORDBOTTEN, A.; KRYSELL, M.; ANDERSEN, M.K.; LUND, U. **Uncertainty from sampling**. Nordic Innovation Centre, Stensberggata 25, Norway. 2007, p. 82.

GUIMARES, P.J.F.; MARTINS, A.B. *Tibouchina* sect. Pleroma (D. Don) Cong. (Melastomatacea) no estado de São Paulo. *Rev. Brasil. Bot*., v. 20, n. 1, 1997.

GUO, J.; SHI, Z.; WU, D.; YIN, H.; GONG, M.; CHEN, Y. Effects of Nd on the properties of CeO_2–ZrO_2 and catalytic activities of three-way catalysts with low Pt and Rh. *J. All. Comp*., v. 621, p. 104-115, 2015.

HOODA, P.S.; MILLER A.; EDWARDS, A.C. The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. *Sci. Total Environ*., v. 384, p. 384–392, 2007.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **São Paulo, frota 2016**. http://www.ibge.gov.br/. Acesso 07/03/2017. http://cidades.ibge.gov.br/xtras/temas.php?lang=&codmun=355030&idtema=153&search=sao-paulo|sao-paulo|frota-2015

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Tabela 2.3 - Dados amostrais e estimativas populacionais das medianas de altura e peso, por situação do domicílio e sexo, segundo a idade e os grupos de idade - Região Sudeste - período 2008-2009.** http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pof/2008_2009_encaa/defaulttabzip_GR.shtm. Acesso 07/01/2017.

IGAMI, M.P.Z.; ZARPELON, L.M.C. (Org). Guia para a elaboração de dissertações e teses: preparado para orientação dos alunos de Pós-graduação do IPEN. São Paulo: IPEN, Divisão de Informação e Documentação Científicas, 2002

IGNOTTI, E; VALENTE, J.G.; LONGO, K.M.; FREITAS, S.R.; HACON, S.S.; NETTO, P.A.; Impact on human health of particulate matter emited from burnings in Brazilian Amazon region. *Rev. Saúd. Públ*., v. 44, n. 1, p. 121-130, 2010.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **DOQ-CGCRE-008. Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Revisão 04-Jul/2011.

ISO-GUM. International Organization for Standardization - **Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement**, Geneva, 1993, revised and reprinted in 1995.

JUAN, W.; RUO-HUA, Z.; YAN-ZHI, S. Distribution of platinum group elements in road dust in the Beijing metropolitan area, China*. J. Environ. Sci.* v. 19, p. 29-34, 2007.

KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue. Geoderma, v. 122, p. 143-149, 2004.

KLUMPP, A.; WOLFGANG, A.; KLUMPP, G.; FOMIN, A. Monitoramento e comunicação ambiental com bioindicadores. *Rev. Bras. Bot*., v. 24, n. 4, p. 511-518, 2001.

KRAUS, J.E.; SOUSA, H.C.; REZENDE, M.H.; CASTRO, N.M.; VECCHI C.; LUQUE, R. Astra blue and basic fuchsin double staining of plant materials. *Biotec. and Histoc*., v.73, p. 235-243, 1998.

KROMMER, V.; ZECHMEISTER, H.G.; RODER, I.; SCHARF, S.; HANUS-ILLNAR, A. Monitoring atmospheric pollutants in the biosphere reserve Wienerwald by a combined approach of biomonitoring methods and technical measurements. *Chemos*., v. 67, p. 1956-1966, 2007.

LASSI, U.; POLVINEN, R.; SUSHOEN, S.; KALLINEN, K; SAMIKAVI, A.; HARKOEN, M.; VALDEN, M.; KEISHSKI, R.L. Effect of ageing atmosphere on the deactivation of Pd/Rh automotive exhaust gas catalysts: catalytic activity and XPS studies. App. Cat. A: Gen., v. 263, p. 241-248, 2004.

LOCATELLI, C. Iridium and lead as vehicle emission pollutants: Their sequential voltammetric determination in vegetable environmental bio-monitors. *Microch. J*., v. 106, p. 282-288, 2013.

LOPPI, S.; NELLI, L.; ANCORA S.; BARGAGLI, R. Passive monitoring of trace elements by means of tree leaves, epiphytic lichens and bark substrate. *Environ. Monit*. Asses., v. 45, p. 81–88, 1997.

MACFARLANE, G.R. Leaf biochemical parameters in *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh as potential biomarkers of heavy metal stress in estuarine ecosystems. *Mar. Pol. Bul*., v. 44, p. 244–256, 2002.

MALAVOLTA, E.; HAAG, H.P.; MELLO, F.A.F.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C. **Nutrição mineral e adubação de plantas cultivadas**. Livraria Pioneira Editora, 1974. 740p.

MARKERT, B. Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. *J. Trace Elem. Med. Biol*., v. 21, p. 77-82, 2007.

MARKERT, B. **Plants as biomonitors: Indicators for heavy metals in the terrestrial environment**. Willey-Waleck, 1993. 644p.

MARTIN, G.; KARGAR, N.; BUYUKISIK, H.B. Bio-monitoring of cadmium, lead, arsenic and mercury in industrial districts of Izmir, Turkey by using honey bees, propolis and pine tree leaves***.*** *Ecol. Eng*., v. 90, p. 331-335, 2016.

MELO-JÚNIOR, J. C.F.; RAIMUNDO, C.M.; AMORIM, M.W. Efeito da poluição atmosférica em folhas de *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cogn. (Melastomataceae). *Acta Biol. Cat*., v. 1, n. 1, p. 65-72, 2014.

MOLDOVAN, M.; RAUCH, S.; GÓMEZ, M.; PALACIOS, M.A.; MORRISON, G.M. Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*. Wat. Res., v. 35, n. 17, p. 4175–4183, 2001.

MONTGOMERY, D.C. **Introduction to Statical Quality Control**. 6ª Ed. John Wiley & Sons, Inc. 2009. 745 p.

MORAES, R.M.; DELITTI, W.B.C.; MORAES, J.A.P.V. Respostas de indivíduos jovens de *Tibouchina pulchra* Cong. À poluição aérea de Cubatão, SP: fotossíntese líquida, crescimento e química foliar. *Rev. Bras. Bot.,* v. 23, n. 4, p. 443-449, 2000.

MORCELLI, C.P.R.; FIGUEIREDO, A.M.G.; SARKIS, J.E.S.; ENZWEILER, J.; KKZU, M.; SIGOLO, J.B. PGEs and outher trafific-relatd elements in roadside soils from São Paulo, Brazil. Scienc of the total Enviroment, v. 345, p. 81-91, 2005.

MURAKAMI, M.; ABE, M.; KAKUMOTO, Y.; FUKASAWA, H.; SAHA, M.; TAKADA, H. Evaluation of ginkgo as a biomonitor of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmos. Envir.***,** v. 54, p. 9-17, 2012.

OLIVA, S.R.; MINGORANCE, M.D. Assessment of airborne heavy metal pollution by aboveground plant parts. *Chemos.***,** v. 65, p. 177–182, 2006.

ORECCHIO, S.; AMORELLO D. Platinum and rhodium associated with the leaves of *Nerium oleander* L.; analytical method using voltammetry; assessment of air quality in the Palermo (Italy) area. Haz. Mat., v. 174, p. 720-727, 2010.

ORECCHIO, S.; AMORELLO D. Platinum levels in urban soils from Palermo (Italy); Analytical method using voltammetry. *Micr. J.***,** v., 99, 283-288, 2011.

OTTELÉ, M., van BOHEMEN, H., FRAAIJ, A.L.A. Quantifying the deposition of particulate matter on climber vegetation on living walls. *Ecol. Eng*., v. 36, p. 154-162, 2010.

PERKIN ELMER Instruments LLC. Headquarters Office 710 Bridgeport Avenue Shelton, CT 06484-4794 USA.

PETROVA, S.; YURUKOVA, L.; VELCHEVA, I. Possibilities of using deciduous tree species in trace element biomonitoring in an urban area (Plovdiv, Bulgaria). *Atmos. Pol. Res*., v. 5, n. 2, p. 196–202, 2014.

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

PRATA, J.A.M.S. **Aplicações de prospecção biogeoquímica: selecção de espécie bioindicadoras em algumas áreas mineiras de Portugal.** Tese de doutorado - Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra – Portugal. 1996. Disponível em < http://hdl.handle.net/10316/1793>.

PRICHARD, H.M.; FISHER, P.C. Identification of platinum and palladium particles emitted from vehicles and dispersed into the surface environment. *Environ. Sci. Tech*., v. 46, p. 3149-3154, 2012.

QUEIROZ, P.G.M.; JACOMINO, V.M.F.; MENEZES, M.A.B.C. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de sete lagoas, minas gerais. *Quím. Nov*., v. 30, n. 5, p. 1233-1239, 2007.

RAGEL, M.C.; CARVALHO, M.F.A. Impactos dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. *Quim. Nova*, v. 26, 2, p. 266-277, 2003.

RAMSEY, H.M.; ELLISON, S.L.R. **Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches**. Eurachem/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: a guide to methods and approaches Eurachem. 2007, p.111.

RAVINDRA, K.; BENCS, L.; GRIEKEN, R.V. Platinum group elements in the environment and their health risk. *The Sci. Tot. Environ*., v. 318, p. 1-43, 2004.

RESANO, M.; FLÓREZ, M.R.; QUERALT, I; MARGUÍ, E. Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Spectroc. Acta Part B*, v. 105, p. 38–46, 2015.

RESENDE, F. **Poluição atmosférica por emissão de material particulado: avaliação e controle nos canteiros de obras de edifícios**. Tese de Doutorado - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo-Departamento de Engenharia Civil. 2007.

Resolução CONAMA Nº 003/1990. Disponível em http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html. Acesso em 21/03/2015.

Resolução CONAMA Nº 418/2009. Disponível em http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=618. Acesso em 11/02/2015.

RIBEIRO, A.P.; FIGUEIREDO, A.M.G.; SARKIS, J.E.S.; HOTELLANI, M.A.; MARKET, B. First study on anthropogenic Pt, Pd, and Rh levels in soils from major avenues of São Paulo city, Brazil. *Environ. Mon. Asses*., v. 184, p.7373-7382, 2012.

RODRIGUEZ, J.H.; WELLER, S.B.; WANNAZ, E.D.; KLUMPP, A.; PIGNATA, M.L. Air quality biomonitoring in agricultural areas nearby to urban and industrial emission sources in Córdoba province, Argentina, employing the bioindicator *Tillandsia capillaris*. *Ecol. Indicat*., v.11, n. 6, p. 1673-1680, 2011.

ROSA, H.T.; STRECK, N.A.; WALTER, L.C.; ANDRIOLO, J.L.; SILVA, M.R. Crescimento vegetativo e produtivo de duas cultivares de morango sob épocas de plantio em ambiente subtropical1. *Rev. Ciên. Agron*., v. 44, n. 3, p. 604-613, jul-set, 2013.

ROSSBACH, M.; JAYASEKERA, R.; KNIEWALD, G.; THANG, N.H. Large scale air monitoring: lichen vs. air particulate matter analysis. *The Sci. Tot. Environ*., v. 232, n. 1-2, p. 59-66, 1999.

SAEBO, A., POPEK, R., NAWROT, B., HANSLIN, H.M., GAWRONSKA, H., GAWRONSKI, S.W. Plant species differences in particulate matter accumulation on leaf surfaces. *Sci. Tot. Environ*., v. 427-428, p. 347–354, 2012.

SCHAFER, J., HANNKER, D.; ECKHARDT, J.D.; STUBEN, D. Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants. The Science of the Total Environment, v. 215, p. 59-67, 1998.

SAMECKA-CYMERMAN, A.; STANKIEWICZ, A.; KOLON, K.; KEMPERS, A.J. Bioindication of trace metals in *Brachythecium rutabulum* around a copper smelter in legnica (Southwest Poland): use of a new form of data presentation in the form of a self-organizing feature map. *Arch. Environ. Contam. Toxic.*, v. 56, p. 717–722, 2009.

SANTUCCI B.; VALENZANO, C., ROCCO, M.; CRISTAUDO, A. Platinum in the environment: frequency of reactions to platinum-group elements in patients with dermatitis and urticaria. Contact Dermatitis, v.43, p. 333–338, 2000.

SCHULZ, H.; POPP, P.; HUHN, G.; STÄRK, H.J.; SCHÜÜRMANN, G. Biomonitoring of airborne inorganic and organic pollutants by means of pine tree barks. I. Temporal and spatial variations. *The Sci. Tot. Environ*., v. 232, n. 1-2, p. 49-58, 1999.

SHUGART, L.R. **Biological monitoring. In Contaminants in the environment. A multidisciplinary assessment of risks to man and other organisms.** Lewis Publishers, New York, p.29-36, 1994.

SILVA, J.C. J. *Metodologia Analítica-Amostragem*. Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) - Instituto de Ciências Exatas-Departamento de Química. 2011.

SILVA, R.A. **Estudo das características morfológicas, texturais e estruturais dos catalisadores automotivos e síntese e caracterização de filmes alternativos**. Tese de Dourado da Universidade Federal de Minas Gerais-Instituto de Ciências Exatas-Departamento de Química. 2008

SILVEIRA, M. **Preparação de amostras biológicas para microscopia eletrônica de varredura. In Manual sobre técnicas básicas em microscopia eletrônica**. São Paulo: USP. v.1, p. 71-79, 1989.

SIMITCHIEV, K.; STEFANOVA, V.; KMETOV, V.; ANDREEV, G.; SANCHEZ, A.; CANALS, A. Investigation of ICP-MS spectral interferences in the determination of Rh, Pd and Pt in road dust: Assessment of correction algorithms via uncertainty budget analysis and interference alleviation by preliminary acid leaching. *Talan*., v. 77, p. 889–896, 2008.

SKOOG, D.A.; HOLLER, T.; NIEMAN, A. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre, Bookman, 2002. 628p.

SOUZA, H.A.; ROZANE, D.E.; HERNANDES, A.; ROMUALDO, L.M.; NATALE, W. Variação no teor de macronutrientes de folhas de goiabeira, em função do tipo e tempo de armazenamento. *Biotem*., v. 23, n. 3, p. 25-30, 2010.

SPADA, N.; BOZLAKER, A.; CHELLAM, S. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma–mass spectrometry: Evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles. *Anal. Chim*. Acta, v. 735, p. 1– 8, 2012.

STOREMYR, P. Weathering of soapstone in a historical perspective. *Mat. Char*., v. 53, p. 191-207, 2004.

STREHL, T.; LOBO, E.A. Analysis of the morphological characters of *Tillandsia aeranthos* (Loisel.) L.B. Smith and *T. recurvata* (L.) L. *(Bromeliaceae)* as bioindicators of the urban pollution in Porto Alegre city, Southern Brazil. *Aquilo Ser Botany*, v. 27, p.19-27, 1989.

STRITTMATTER, C.G.D. 1973. **Nueva técnica de diafanización**. Boletin de la Sociedad Argentina de Botânica 15: 126-129.

SU, W-H. Dust and atmospheric aerossol. *Res. Cons. Rec*., v. 16, p. 1-14, 1996.

SUCUR, K.M.; ANICIC, M.P.; TOMSEVIC, M.N.; ANTANASTJEVIC, D.Z.; PERIC-GRUJC, A.A.; RISTC, M.D.J. Urban deciduos tree leaves as biomonitors of trace element (As, V and Cd) atmospheric pollution in Belgrade, Serbia. *J. Serb. Chem. Soc.*, v. 75, n. 10, p. 1453-1461, 2010.

TAO, J., SHEN, Z., ZHU, G., YUE, J., CAO, J., LIU, S., ZHU, L., ZHANG, R. Seasonal variations and chemical characteristics of sub-micrometer particles (PM1) in Guangzhou, China. *Atmos. Res*., v. 118, p. 222-231, 2012.

TELLES, M.P.C.; SILVA, S.T.; RAMOS, J.R.; SOARES, T.N.; MELO, D.B.; RESENDE, L.V.; BATISTA, E.C.; VASCONCELOS, B.F. Estrutura genética em populações naturais de *Tibouchina papyrus* (pau-papel) em áreas de campo rupestre no cerrado. *Rev. Brasil. Bot.*, v. 33, n. 2, p. 291-300, 2010.

TOMASEVIC, M.; VUKMIROVIC, Z.; RAJSˇIC, S.; TASIC, M.; STEVANOVIC, B. Characterization of trace metal particles deposited on some deciduous tree leaves in an urban area. *Chem.*, v. 61, p. 753–760, 2005.

TWIGG, M.V. Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions. Appl. *Catal. B: Environ*., v. 70, p. 2-15, 2007.

ULRICH, J.C. **Preparação e caracterização de um material de referência de peixe**. 2011. Tese (Doutorado) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

VAUGHAN, T.; FLORENCE, T.M. Platinum in the human diet, blood, hair and excreta. The Science of the Total Environment, v. 111, p. 47-58, 1992.

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.; ANDRADE, L.R. Assessment of heavy metals in the particulate matter of two Brazilian metropolitan areas by using *Tillandsia usneoides* as atmospheric biomonitor. *Environ. Sci. Pol. Res*., v. 18, p. 416–427, 2011.

VIKTOROV, S. V. The great soviet encyclopedia. The Gale Group, Incorporation, 3 ed. 2010. Moscou-Russia.

WANNAZ, E.D.; CARRERAS, H.A.; PÉREZ, C.A.; PIGNATA, M.L. Assessment of heavy metal accumulation in two species of Tillandsia in relation to atmospheric emission sources in Argentina. *Sci. Tot. Environ*., v. 361, n. 1-3, p. 267-278, 2006.

WHO – Word Health Organization. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**. Geneva, Switzerland, 2006.

WHO-Word Health Organization. **Air quality and health. Report Fact sheet N°313**. http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/index.html. Acesso em 03/01/2013.

WICHMANN, H., ANQUANDAH, G., SCHMIDT, C., ZACHMANN, D., BAHADIR, M., Increase of platinum group element concentration in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *Environ. Sci. Technol*., v. 388, p. 121–127, 2007.

ZAMPIERI, M.C.T. **Estudo sobre os efeitos do cobre e zinco no crescimento da plântula de *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.B. Smith cultivada in vitro. Aplicação da análise por ativação com nêutrons**. Dissertação – Universidade de São Paulo – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2010.Disponível em http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-12082011-144211/pt-br.php.

ZAMPIERI, M.C.T., SAIKI, M., TAVARES, A.R., PINNA, G.F.A.M. Acúmulo de minerais em *Aechmea blanchetiana* (Baker) L.B. Smith (Bromeliaceae), contaminadas com zinco em cultivo in vitro. *Hoehnia*, v. 39, n.3, p. 379-385, 2012.

ZAMPIERI, M.C.T.; SARKIS, J.E.S.; PESTANA, R.C.B.; TAVARES, A.R.; MELO DE PINNA, G.F.A. Characterization of *Tibouchina granulosa* (Desr.) Cong. (Melastomataceae) as a biomonitor of air pollution and quantification of particulate matter adsorbed by leaves. *Ecol. Eng.*, v. 61, p. 316– 327, 2013.

ZOTIN, F.M.Z.; GOMES, O.F.M.; OLIVEIRA, C.H.; ALCOVER NETO, A.; CARDOSO, M.J.B. Automotive catalyst deactivation: Case studies. *Catal. Tod*., v. 107–108, p. 157–167, 2005.

ZOTIN, F.M.Z.; NORONHA, F.B.; APPEL, L.G. Catalizadores y adsorbentes para la protección ambiental en la región iberoamericana, Programa CYTED, p. 127-132, 2001.