UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA

RAFAELA DE OLIVEIRA ARAUJO CAMPOS

BIOMONITORAMENTO DA CONTAMINAÇÃO ATMOSFÉRICA POR METAIS E HPAs EM TORNO DO COMPLEXO INDUSTRIAL DE CUBATÃO UTILIZANDO *Psidium guajava* "Paluma".

São Paulo

2020

RAFAELA DE OLIVEIRA ARAUJO CAMPOS

BIOMONITORAMENTO DA CONTAMINAÇÃO ATMOSFÉRICA POR METAIS E HPAs EM TORNO DO COMPLEXO INDUSTRIAL DE CUBATÃO UTILIZANDO *Psidium guajava* "Paluma".

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (POLI-USP) como exigência para obtenção do título de Mestre em Ciência.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Profº Dr. Jorge Alberto Soares Tenório

São Paulo

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Campos, Rafaela de Oliveira Araujo
BIOMONITORAMENTO DA CONTAMINAÇÃO ATMOSFÉRICA POR METAIS E HPAs EM TORNO DO COMPLEXO INDUSTRIAL DE CUBATÃO UTILIZANDO Psidium guajava "Paluma". / R. O. A. Campos -- versão corr. -- São Paulo, 2020.
114 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Biomonitoramento 2.HPA 3.Metais 4.Poluição atmosférica 5.P. guajava I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedicatória

Dedico este trabalho ao Autor e

Consumador da minha fé.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelo dom da vida que mesmo em meio ao caos vivido nesse ano, pude experimentar mais uma vez o amor e o cuidado Dele.

Ao Profº Jorge Alberto Soares Tenório, pela oportunidade, por ter acreditado e confiado em mim. Por todo conhecimento compartilhado, compreensão, críticas e momentos descontraídos. Tudo isso contribuiu para o meu desenvolvimento profissional.

Ao Dr. Ricardo Keiichi Nakazato, por ser incansável em ensinar, discutir, criticar e colaborar em todo o meu processo de formação durante o mestrado. Nunca terei palavras suficientes para agradecer.

Á Dra. Marisa Domingos, por todo suporte a este trabalho, sugestões, críticas e ensinamentos. Obrigada por ser exemplo de profissional, pela inspiração que traz a todos ao redor e grande generosidade.

Á todos os amigos do CEPEMA, Nilson, Victor, Osmar, Rui, Diego, Gustavo Feijoo, Gustavo Brandão, Jefferson, Bruna, Vanessa, Fátima e Mauro aos bons cafés filosóficos, risadas e incentivo. Em especial ao Luciano Maia por toda paciência e colaboração nos experimentos de campo, você foi fundamental! Aos pesquisadores Bruno, Elen e Louise por toda compreensão e auxilio nesse período de estudo.

Á toda equipe do Instituto de Botânica, em especial a querida Amariles, Marísia e Marina pelo apoio, incentivo e excelente companhia! Vocês todos foram um presente nesse tempo.

Agradeço a todo apoio institucional do Departamento de Engenharia Química e do Departamento de Ecologia- Instituto de Botânica (Secretaria do Meio Ambiente) e financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Nº Processo 40.8030/2016-0).

Á Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), Prefeitura Municipal de Cubatão e Sitio Arco- Iris.

Agradeço aos meus pais Valdir e Delaci por todo apoio, amor e dedicação. A minha irmã Renata, ao meu cunhado Clóvis e nosso lindo Marcos André! Em especial ao João Thomaz, obrigada pelo apoio incondicional a essa jornada, sem você nada disso seria possível.

Ao Jonathas, luz dos meus olhos, tudo por e para você!

“Não importa o quanto você bate, mas sim o quanto aguenta apanhar e continuar. O quanto pode suportar e seguir em frente. É assim que se ganha.”

Rocky Balboa

RESUMO

O rápido desenvolvimento industrial experimentado por Cubatão entre os anos 1970 e 1980 trouxe sérios problemas de poluição para a cidade. Diversos estudos utilizando biomonitoramento foram feitos nessa região para avaliar danos causados à vegetação, entretanto raros foram voltados a analisar a estimar o perfil de contaminação na área urbana de Cubatão. O objetivo deste trabalho é avaliar áreas de risco associadas a metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) para a saúde da população residente no município de Cubatão, assim como possíveis fontes de emissão destes, por meio da realização de um biomonitoramento com a cultivar bioindicadora *Psidium guajava* “Paluma”. Foram feitas 2 exposições no período entre março e setembro de 2018. Foram distribuídas 6 mudas jovens em 11 locais diferentes, dos quais 3 estavam na região industrial (I), 4 na central (C), 3 na Periférica (P) e na Área Rural (local de referência). Para as análises de metais, foi utilizada a técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente. Para HPAs, foi utilizada a cromatografia líquida acoplada ao detector de arranjo de diiodos. A análise de cluster indicou 2 grandes agrupamentos de locais: urbanos e industriais. O trabalho concluiu que a Região Central composta por (C1, C2, C3, C4, P1 e AR) apresentou maior influência dos metais As B e Zn. A área C1 apresentou maior risco para As e B em relação às demais áreas. Esses dois elementos são provenientes de fontes industriais de emissão, adicionalmente B tem contribuição de fonte natural de emissão. A área P1 apresentou maior risco para o elemento Zn, que está relacionado à emissão industrial e tráfego de veículos. A Região Periférica-Industrial composta por I1, I2, I3, P2 e P3 apresentou maior influência de Cr e Ni. A área de maior risco para Cr foi o local P3. Para Ni foi o local I2. Os elementos Cr e Ni são emitidos tanto de fontes industriais, como móveis. A análise estatística ANOVA on Ranks não demonstrou diferenças nas concentrações de HPAs entre todos os 11 locais. O local com maior abundância de HPAs totais foi I1. O perfil de distribuição de HPAs indicou que na região industrial houve predominância de HPAs mais leves, considerados petrogênicos, na região Central e Periférica houve contribuição maior de HPAs mais pesados, pirogênicos. As razões diagnósticas indicaram que na maioria

dos locais houve fontes pirogênicas de emissão. A Área Rural (local de referência) sofreu influência maior dos elementos As, B, Cr e Ni. As concentrações foram similares a locais mais próximas a fontes de emissão antropogênicas. Para HPAs esta área sofreu maior contribuição dos mais leves, que podem ter origem de fonte natural ou antropogênica. Por isso, sugere-se que a área sofreu influência de fontes móveis de perturbação, como por exemplo, veículo motorizado utilizados na agricultura movidos a óleo diesel.

Palavras chave: Biomonitoramento, HPA; Metais; Poluição atmosférica; *P. guajava*

ABSTRACT

The rapid industrial development experienced by Cubatão between the 1970s and 1980s brought serious pollution problems to the city. Several studies using biomonitoring have been carried out in this region to assess damage caused to vegetation, however rare have been done to analyze and estimate the contamination profile in the urban area of Cubatão. The objective of this work is to evaluate areas of risk associated with metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for the health of the population residing in the municipality of Cubatão, as well as possible sources of their emission, through the realization of a biomonitoring with the cultivar bioindicator *Psidium guajava* “Paluma”. Two exhibitions were made in the period between March and September 2018. 6 young seedlings were distributed in 11 different locations, of which 3 were in the industrial region (I), 4 in the central region (C), 3 in the Peripheral region (P) and in the Rural Area (place of reference). For metal analysis, the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry technique was used. For PAHs, liquid chromatography coupled to the diode array detector was used. The cluster analysis indicated 2 large groupings of locations: urban and industrial. The work concluded that the Central Region composed of (C1, C2, C3, C4, P1 and AR) presented greater influence of the metals As B and Zn. Area C1 presented a higher risk for As and B in relation to the other areas. These two elements come from industrial sources of emission, in addition B has a contribution from a natural emission source. The P1 area presented a higher risk for the Zn element, which is related to industrial emissions and vehicle traffic. The Peripheral-Industrial Region made up of I1, I2, I3, P2 and P3 showed a greater influence of Cr and Ni. The highest risk area for Cr was the P3 site. For Ni it was the I2 location. Cr and Ni elements are emitted from both industrial and mobile sources. The ANOVA on Ranks statistical analysis did not show differences in PAH concentrations between all 11 sites. The place with the highest abundance of total PAHs was I1. The PAH distribution profile indicated that in the industrial region there was a predominance of lighter PAHs, considered petrogenic, in the Central and Peripheral region there was a greater contribution of heavier, pyrogenic PAHs. The diagnostic ratio indicated that in most places there were pyrogenic sources

of emission. The Rural Area (reference site) was more influenced by the elements As, B, Cr and Ni. The concentrations were similar to locations closer to sources of anthropogenic emissions. For PAHs, this area has undergone a greater contribution from lights PAHs, which may have a natural or anthropogenic source. Therefore, it is suggested that the area was influenced by mobile sources of disturbance, such as, for example, motor vehicles used in agriculture powered by diesel oil.

Keywords: Atmospheric pollution; Biomonitoring, Metals; PAH; *P.guajava*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 17
2. OBJETIVOS 20
3. REVISÃO DA LITERATURA 21
3.1. Atmosfera e a poluição 21
3.1.1. Caracterização dos poluentes atmosféricos 24
3.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) 27
3.2.1. Meio ambiente, saúde e HPAs 32
3.3. Metais e o meio ambiente 36
3.4. Monitoramento ambiental utilizando plantas 39
3.4.1. Aspectos históricos da poluição e biomonitoramento na região de Cubatão 43
3.4.2. Monitoramento utilizando *Psidium guajava* 49
4. MATERIAIS E MÉTODOS 54
4.1. Área de estudo 54
4.2. Espécie e cultivo 58
4.3. Exposição 60
4.4. Condições meteorológicas e material particulado no ar 61
4.5. Processamento do material vegetal 62
4.6. Análise de metais 63
4.7. Extração e análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) .. 63
4.8. Tratamento de dados e estatísticas. 65
4.9. Razões diagnósticas 66
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 67
5.1. Dados meteorológicos 67
5.3. Metais 69
5.4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) 86
5.4.1. Fontes de emissões de HPA 96
6. CONCLUSÃO 100
Referências 101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema do mecanismo para a formação de núcleos aromáticos condensados (adaptado de Lopes e Andrade,1996)..... 28

Figura 2. Representação estrutural de alguns HPAs prioritários (Adaptado ROGERS 2002)..... 30

Figura 3. Modelo de deposição dos HPAs no ambiente (traduzido de Wagrowski & Hites, 1997). 34

Figura 4 . Representação cartográfica representando a área de amostragem do biomonitoramento com *P. guajava* apenas no município de Cubatão (Google Maps). 55

Figura 5. Representação cartográfica apresentando todos os pontos de amostragem do município de Cubatão (I1, I2, I3, P1, P2, P3, C1, C2, C3 e C4) e Peruíbe (AR) (Google Maps)..... 56

Figura 6. Casa de vegetação, local em que as plantas foram cultivadas..... 59

Figura 7. Modelo de exposição do experimento..... 61

Figura 8. Conjunto de Extratores Soxhlet utilizados para a extração de HPAs nas folhas..... 64

Figura 9. Temperatura e umidade relativa do ar em Cubatão-SP, no período de Março a outubro de 2018. 67

Figura 10. Perfil de MP10 mínimo (linha azul), máximo (linha verde) e média (linha vermelha) no ar no período do estudo em Cubatão-SP. 68

Figura 11. Dendrograma resultante da análise de cluster realizado a partir das concentrações dos elementos em folhas de *P. guajava* ‘Paluma’. Grupo 1 (Mn, Pb e Cd); Grupo 2 (Ni e Cr) e Grupo 3 (Zn, B e As)..... 71

Figura 12. Dendrograma resultante da análise de cluster realizado a partir das concentrações dos elementos em folhas de *P. guajava* ‘Paluma’. Grupo 1 formado pelos locais C1, C4,P1, C3. (Região Central). Grupo 2 formado pelos locais I2,P3,P2,I3 E I1 (Região Periférica-Industrial)..... 71

Figura 13. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de arsênio em ppm de cada local amostrado 74

Figura 14. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de boro em ppm de cada local amostrado 75

Figura 15. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de zinco em ppm de cada local amostrado. 76

Figura 16. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de cromo em ppm de cada local amostrado 79

Figura 17. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de níquel em ppm de cada local amostrado 80

Figura 18. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de cádmio em ppm de cada local amostrado 83

Figura 19. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de chumbo em ppm de cada local amostrado. 84

Figura 20. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de manganês em ppm de cada local amostrado. 85

Figura 21. Gráfico box plot (lado esquedo) e gráfico de contorno (lado direito) com a distribuição espacial das concentrações médias de HPA somados em 2-3 anéis no município de Cubatão. 89

Figura 22. Gráfico box plot (lado esquerdo) e gráfico de contorno (lado direito) com a distribuição espacial das concentrações médias de HPA somados em 4 anéis no município de Cubatão 91

Figura 23. Gráfico box plot (lado esquerdo) e gráfico de contorno (lado direito) com a distribuição espacial das concentrações médias de HPA somados em 5 anéis no município de Cubatão 93

Figura 24. Representação em porcentagem das concentrações de HPAs agrupados por números de anéis aromáticos. 95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Resumos de estudos feitos com a espécie *P. guajava* na região de Cubatão 51

Tabela 2. Definição dos pontos de exposição no entorno do complexo industrial de Cubatão 57

Tabela 3. Concentrações medianas (ppm) dos metais acumulados em folhas expostas de *P. guajava* em cada local de amostragem. 70

Tabela 4. Somatória das concentrações médias (ng/g) dos HPAs por área. ... 87

Tabela 5. Valores diagnósticos para interpretação da fonte de HPA para os pontos de amostragem no município de Cubatão 97

LISTA DE ABREVIAÇÕES E SÍMBOLOS

MP	Material particulado
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
CONAMA	Conselho nacional de meio ambiente
COV	Composto orgânico volátil
USDA	Departamento de agricultura dos Estados Unidos
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
HPLC-PDA	Cromatografia líquida acoplada a detector de arranjos de diiodos
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado Indutivamente
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
P. guajava	*Psidium guajava*
NAF	Naftaleno
ACE	Acenafteno
FLU	Fluoreno
FEN	Fenantreno
ANT	Antraceno
FLT	Fluoranteno
PIR	Pireno
BaA	Benzo(a)antraceno
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BKF	Benzo(k)fluoranteno

1. INTRODUÇÃO

Processos antrópicos ou naturais podem gerar espécies químicas em excesso na atmosfera que causam algum efeito tóxico sobre os seres vivos; a esse fenômeno é utilizado o termo poluição atmosférica (CONAMA, 1999).

Nas regiões urbanas e industriais, a atmosfera apresenta uma diversidade de poluentes, entre os quais compostos gasosos de enxofre e nitrogênio e material particulado (MP), ao qual se encontram adsorvidas substâncias inorgânicas como metais, sulfatos e nitratos e orgânicas como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (CETESB, 2011).

No Brasil, a contaminação ambiental por fontes antrópicas é variável, devido à diferenciação no uso da terra em seu extenso território. A falta de planejamento de complexos industriais, o crescimento desordenado das cidades, as práticas agrícolas e de mineração crescentes resultam no acúmulo e na formação secundária de poluentes no ambiente (Domingos et al., 2003; Emberson et al., 2003).

A região da Baixada Santista é composta por nove municípios do Estado de São Paulo (Santos, São Vicente, Cubatão, Praia Grande, Mongaguá, Itanhaém, Peruíbe, Bertioga e Guarujá) e conta com infraestrutura e grandes indústrias do setor petroquímico e de base. O município de Cubatão abriga um dos maiores complexos industriais da América latina, com cerca de 23 indústrias de grande porte, incluindo de fertilizantes, químicas, refinarias de petróleo e aço totalizando 110 unidades de produção e cerca de 260 fontes de emissão de poluentes aéreos, entre os quais destacam-se poluentes orgânicos, material particulado, compostos de nitrogênio e enxofre e poluentes secundários, como o ozônio e o nitrato de peroxiacetila (CETESB, 2018). Na década de 1990 e nos anos 2000 sofreu diversos impactos por poluentes (Nakazato et al., 2015). Por isso a região foi intensamente estudada por meio de programas de biomonitoramento (Esposito et. al., 2014; Rinaldi et al.,2012, Klumpp et. al. 1998, Domingos et. al. 1998, Domingos et. al., 2000). O biomonitoramento é a utilização de seres vivos para a verificação e avaliação das condições ambientais (Klumpp et al., 2000). Ele fornece alerta quanto

às mudanças no ambiente, produzindo evidências sobre danos em ecossistemas, assim é possível observar a variação espacial e temporal dos efeitos dos poluentes (Klumpp et al., 2001).

Os estudos feitos na região de Cubatão utilizando o biomonitoramento com plantas comprovaram que os remanescentes de floresta ao redor do complexo industrial ainda sofrem com a poluição atmosférica depositada sobre elas. Embora a contaminação atmosférica por poluentes na região de Cubatão venha diminuindo gradativamente ao longo dos anos, como resultado da implantação do programa de controle de emissões na década de 1980 (CETESB 2015), comparando os valores de concentração do material particulado com os demais padrões que alcançaram quedas de concentrações, o material particulado foi alto no período de 2015 a 2017 (Sousa, 2018). É importante ressaltar que todos esses estudos foram voltados para analisar riscos para vegetação.

A dinâmica no entorno das estações Vila Parisi e Vale do Mogi dão uma explicação do que ocorre com os poluentes. O polo industrial de Cubatão tem um intenso fluxo de matérias primas e insumos em direção ao Porto de Santos, e de veranistas para as praias da Baixada Santista. A incidência de congestionamentos é um transtorno para Cubatão e para as cidades próximas a Santos. Essa situação forçou as autoridades ampliar as estradas que compõem o Sistema Anchieta-Imigrantes e implantar pátios de triagem de caminhões para o atendimento ao Porto, de maneira a ordenar os veículos que vão para área portuária trazendo mais perturbação originária de fontes móveis (CHENG, 2015).

Acidentes ambientais são recorrentes na região. Recentemente, dois acidentes atingiram os moradores, trabalhadores e o meio ambiente local. O primeiro deles ocorreu em abril de 2015, um incêndio em tanque de armazenamento de combustível, óleos, vegetais, etanol, corrosivos e químicos lançando material particulado, que devido a sua composição liberou hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais para a atmosfera por cerca de nove dias, na região portuária de Santos. No segundo acidente, em janeiro de 2016, houve combustão de material orgânico, originando mais uma vez emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos para o ambiente. Em ambos os casos houve repercussão nacional.

Ainda assim, os estudos sobre os impactos destes acidentes foram pouco divulgados. Esses impactos podem permanecer no ambiente e causar efeitos nocivos à saúde em longo prazo. Plantas biomonitoras podem ser úteis para verificar os efeitos desses impactos na vegetação, avaliar a distribuição temporal e espacial dos poluentes analisados (Arndt et. al., 1991).

Estudos anteriores realizados em Cubatão voltados a impactos na vegetação, evidenciaram que *P. guajava* possui a capacidade de acumular elementos potencialmente fitotóxicos em seus tecidos foliares como metais e HPAs (Moraes et al., 2002, Furlan et al., 2004, Furlan et.al., 2007 Rinaldi, et. al., 2012, Silva, 2012). Sendo assim, faz-se necessário investir no estudo do panorama atual da contaminação por metais e HPAs, utilizando o biomonitoramento com a espécie *Psidium guajava* como ferramenta para avaliar as variações no acúmulo dos componentes tóxicos do material particulado em folhas, associados à poluição ambiental na área urbana no entorno do complexo industrial de Cubatão estabelecendo as áreas de maior risco para a população.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo indicar áreas de risco associadas a metais e HPAs (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) para a saúde da população residente no município de Cubatão, assim como possíveis fontes de emissão destes, por meio da realização de um biomonitoramento com a cultivar bioindicadora *Psidium guajava* “Paluma”.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Atmosfera e a poluição

A atmosfera terrestre deve ser vista como um grande “cobertor” do planeta. Ela protege a Terra e todas as suas formas de vida de um ambiente muito hostil que é o espaço cósmico, que contém radiações extremamente energéticas. Ela é o compartimento de deposição e acumulação de gases (e de particulados) como o gás carbônico (CO_2) e oxigênio (O_2), produtos dos processos respiratório e fotossintético de plantas terrestres e aquáticas, macro e micrófitas, e de compostos nitrogenados essenciais à vida na Terra, produzidos por organismos (bactérias e plantas) a partir de nitrogênio (N_2) atmosférico. Ela também se constitui em componente fundamental do ciclo hidrológico, pois age como um gigantesco condensador que transporta água dos oceanos aos continentes (Baird 1998). A atmosfera terrestre é composta por uma mistura de gases que envolve e acompanha a Terra em seus movimentos de rotação e translação. Estima-se que o limite da atmosfera é de cerca de 1000 km acima do nível do mar, porém 99% da massa que a constitui localiza-se abaixo dos 30 km de altitude (Alves, 2018). Em condições naturais de uma atmosfera limpa, podemos considerar que para cada 1 milhão de moléculas de ar, teremos 78% moléculas de N_2, 21% moléculas de O_2, 9,3%$ moléculas de gases nobres – argônio (Ar), neônio (Ne), xenônio (Xe) 300 moléculas de CO_2 e 400 moléculas de outros elementos (SO_2, NO_2, O_3 e outros) (Rocha et al. 2009).

A atmosfera é formada por cinco camadas diferentes, determinadas com base na variação da temperatura ao longo de sua extensão vertical desde a superfície terrestre, denominadas, da mais externa para a mais interna, como exosfera, termosfera, mesosfera, estratosfera e troposfera (Brasseur et al. 1999, Mackenzie 2003). A estratosfera, em particular, que se estende por 12 a 48 km de altitude, apresenta extrema importância para a manutenção da vida na troposfera. Nessa camada, a radiação ultravioleta oriunda do sol, responsável por causar danos nos seres vivos, é absorvida pela camada de ozônio (O_3), situada nos dois terços superiores da estratosfera, aproximadamente entre 24 e 49 km acima da superfície terrestre (Krupa, 1997). Essa camada, além de proteger a vida do planeta contra a

radiação UV, também limita a intensidade luminosa na troposfera (Mackenzie, 2003). A troposfera, a camada onde vivemos, por ser a mais baixa de todas (até aproximadamente 12 km acima da superfície terrestre), é a mais quente e a mais densa, e contém 90% de todo o ar da atmosfera (Domingos et. al., 2002). Logo acima há uma camada limítrofe entre a estratosfera e a troposfera, denominada tropopausa. A distância da tropopausa em relação ao solo varia conforme as condições climáticas da troposfera, da temperatura do ar e da latitude, entre outros fatores. Se existe na troposfera uma agitação climática com muitas correntes de convecção, a tropopausa tende a subir. Isto ocorre devido ao aumento do volume de ar na troposfera, que provocará consequentemente o aumento da tropopausa, empurrando-a para cima. Ao subir a tropopausa esfria, pois, o ar acima dela é mais frio. Na troposfera, os processos químicos atmosféricos são intensificados, assim como há um acúmulo de poluentes emitidos por diversas atividades antrópicas (Freedman, 2005).

Poluente atmosférico consiste em qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora e prejudicial à segurança ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade, segundo a Resolução CONAMA n° 3, de 28/06/1990 (CETESB 2011).

A composição da atmosfera global tem sido modificada significativamente pelas atividades antrópicas (EEA, 2016). Na Europa e América do Norte as emissões de poluentes atmosféricos têm decaído, em contraste com países em desenvolvimento que têm aumentado nas últimas duas décadas (Horton, 2018). Atualmente, nas regiões da Ásia, África e América Latina, há uma rápida industrialização e um crescimento populacional que necessitam de grande demanda de energia. O crescimento urbano tem sido um dos principais fatores de pressão sobre a poluição do ar na ALC (América latina e Caribe), devido ao aumento do consumo de energia e do setor de transportes (EEA, 2016). Na última década, houve um aumento expressivo no número de veículos particulares nos países da região devido ao crescimento do PIB (UNECLAC, 2015). Os países com o maior

crescimento no número total de veículos entre 2005 e 2008 foram México (8.543.807), Chile (768.874) e Peru (328.693) (UNECLAC, 2015). O Suriname lidera a lista de países com o maior número de veículos por cada cem habitantes (30,3), seguido pelo México (27,8), Uruguai (21,7) e Chile (19,8) (CEPAL, 2015). Como resultado, a poluição atmosférica urbana se tornou um dos principais problemas ambientais nesses países. Mais recentemente, as concentrações de gases de efeito estufa na atmosfera como CO_2, CH_4, N_2O têm aumentado, ultrapassando os níveis planetários para as mudanças do clima (Stefen et al., 2015).

É um desafio gerir e mitigar os poluentes atmosféricos, que são emitidos por fontes antropogênicas e naturais, liberados diretamente ou formados na atmosfera, tornando-se um problema ambiental e social complexo. Os impactos sobre saúde, ecossistemas, meio ambiente e clima são vastos e ainda estão sendo elucidados. Uma ação eficaz de redução destes impactos requer um bom entendimento de suas causas: como os poluentes são transportados e transformados na atmosfera, e como eles afetam os seres humanos, os ecossistemas, o clima e subsequentemente a sociedade e a economia (EEA, 2016).

3.1.1. Caracterização dos poluentes atmosféricos

Os poluentes emitidos para a atmosfera podem ser produzidos por fontes fixas ou móveis e podem ainda resultar de processos naturais ou antrópicos (Rocha 2004).

São exemplos de fontes naturais, as emissões de gases provocadas por erupções vulcânicas, decomposição de vegetais e animais, a ressuspensão de poeira do solo pelos ventos, os aerossóis marinhos, os incêndios naturais em florestas (Wallace e Hobbs 2006). Dentre as fontes antrópicas temos os diversos processos e operações industriais, a queima de combustível, queimadas na agricultura, incineração de lixo e emissão de produtos voláteis (Seinfeld e Pandis 2006).

Os poluentes podem ser classificados em dois tipos: primários e secundários. Os poluentes primários são aqueles emitidos diretamente das fontes de poluição, como por exemplo, monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO_2), monóxido de nitrogênio (NO), material particulado (MP), fluoretos, hidrocarbonetos (HC) e metais. Já os poluentes secundários são aqueles formados pela reação entre poluentes primários ou entre estes e os componentes da própria constituição atmosfera. Por exemplo: O_3 (ozônio), PAN (nitrato de peroxiacetila), NO_2 (dióxido de nitrogênio), H_2SO_4 (ácido sulfúrico), H_2NO_3 (ácido nítrico) e H_2O_2 (peróxido de hidrogênio) (Krupa, 1997).

Em relação ao efeito estufa, os principais poluentes da atmosfera são: dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), perfluorcarbonetos (PFC), óxido nitroso (N_2O), hidrofluorcarbonetos (HFCs) e ozônio (O_3). O dióxido de carbono (CO_2) é um gás proveniente da queima de combustíveis fósseis e matéria orgânica e desflorestamento. Esses gases de efeito estufa absorvem parte da radiação infra-vermelha emitida pela Terra, favorecendo o efeito estufa e o aquecimento global (Rocha et. al., 2009).

O potencial de aquecimento global de uma molécula de CO_2 é usado como referência métrica padrão para determinar o potencial de aquecimento global (PAG)

dos demais GEEs (gases do efeito estufa). Atualmente, o CO_2 contribui com 60% do aumento do efeito estufa no planeta (Tolentino, 1998).

O metano (CH_4) é gerado por atividades como a pecuária, o cultivo de arroz inundado, a queima de combustíveis fósseis e de biomassa, insumos agrícolas e matéria orgânica em decomposição. Seu potencial de aquecimento global é 25 vezes maior do que o CO_2. Atualmente, o metano contribui com cerca de 15% da intensificação do efeito estufa no planeta (Da Silva et. al, 2009).

Os clorofluorcarbonetos (CFCs) que eram muito utilizados em sprays e equipamentos de refrigeração foram bastante reduzidos após 1987, quando foi assinado o Protocolo de Montreal sobre o uso de substâncias químicas para reduzir o buraco sobre a camada de ozônio. Seu potencial de aquecimento global é cerca de 10 mil vezes maior que o do CO_2 (Nascentes & Costa, 2011).

O monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2), o ozônio (O_3), os óxidos de enxofre (SOx) e de nitrogênio (NOx), que se encontram em estado gasoso, são os poluentes que se destacam em termos de impacto ambiental. Já na forma líquida, citam-se principalmente as névoas e, sob a forma sólida, as poeiras, fuligem e o material particulado (MP) atmosférico em suspensão (Drumm, 2014).

O material particulado (MP) atmosférico em suspensão é um dos principais poluentes monitorados nas redes de monitoramento de qualidade do ar e tem sido associado ao crescimento de mortes totais em idosos e crianças, internações e mortes por doenças cardiovasculares e respiratórias (Schwartz, 1994).

O tamanho e a composição química do material particulado dizem muito a respeito dos seus impactos na saúde e no meio ambiente. Existem dois termos para classificá-los: partículas e aerossóis. As partículas são especificamente as substâncias sólidas ou líquidas, já os aerossóis podem ser tanto líquidos como substâncias sólidas suspensas no ar (Alves, 2005). Os particulados são produzidos na queima incompleta, moagem, e de coagulação entre partículas extremamente pequenas, sendo originadas principalmente por processos antrópicos (Alves, 2005).

Na atmosfera, os particulados apresentam-se vários tamanhos e formas. Eles podem ser classificados por tamanho considerando o diâmetro aerodinâmico médio das partículas. As partículas inaláveis grossas (MP 2,5-10 μm) são as que

possuem o diâmetro aerodinâmico médio no intervalo de 2,5 a 10 µm e as partículas finas ou respiráveis (MP 2,5 µm) são as inferiores a 2,5 µm. Os particulados até 10 µm podem ser inalados pelo homem e animais e entrar nos pulmões. Eles são formados primeiramente pela combustão incompleta e/ou reações químicas de poluentes primários na atmosfera e também de emissões industriais. Tem como característica serem leves e podem persistir na atmosfera por dias (Seinfeld e Pandis 2006; Freitas et. al. 2009). A composição química da fração grossa são principalmente às espécies iônicas (Na+, Cl-) provenientes do sal marinho, metais (Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Zr) provenientes de ressuspensão de poeira e de processos de combustão e industriais (S, Mn, Cu, Zn e Pb) (Andrade,1994).

O resultado da nucleação e condensação de produtos gasosos é uma fração de partículas finas, que pode constituir-se em três categorias: compostos de sulfato, compostos de nitrato e compostos orgânicos secundários (Souza, 1998).

Os aerossóis de sulfato são formados pela oxidação de dióxido de enxofre (SO_2) e de ácido sulfídrico (H_2S) emitido pelos processos biológicos, por vulcões ou pela transformação deste e de outros compostos sulfurosos produzidos pelas atividades humanas. Os aerossóis de nitrato derivam da oxidação e neutralização de compostos de óxido de nitrogênio (NO_x) e amônio (NH_3) naturalmente emitidos ou resultantes também de atividade humanas. Já os aerossóis orgânicos são formados por processos de condensação de compostos orgânicos voláteis (COVs) emitidos pela exsudação das plantas, transportes e indústrias (Alves, 2005).

Nas atmosferas urbanas, os COVs são majoritariamente de origem petrogênica e pirogênica, destacando-se os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, constituintes cíclicos, ácidos n-alcanóicos e ácidos dicarboxílicos alifáticos associados às emissões dos veículos motorizados (Alves, 2005).

A composição molecular da matéria orgânica particulada apresenta uma complexidade tal que apenas 10 a 40 % dos constituintes da massa de carbono orgânico são conhecidos. Vários grupos funcionais orgânicos já foram detectados, entre eles destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), cujos derivados são altamente carcinogênicos e mutagênicos (Nielsen et al. 1996).

3.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os HPAs são uma classe de compostos orgânicos presentes em misturas complexas no ambiente, com apenas carbono e hidrogênio na sua composição e dois ou mais anéis aromáticos condensados na sua estrutura. Essa classe de compostos pode ser liberada diretamente na atmosfera por ressuspensão e/ou volatilização direta de derivados de petróleo, originando os HPAs petrogênicos ou combustão de compostos orgânicos formando HPAs pirogênicos (Ravindra et al. 2008).

O mecanismo da reação para formação de núcleos aromáticos condensados foi descrito por Lopes e Andrade (1996) (figura 1).

Os HPAs oriundos de fontes petrogênicas, podem ser liberados para o meio ambiente através derramamento de óleo em águas marinhas, e então são depositados no sedimento. A volatilização de combustíveis derivados de petróleo ocorre comumente em parques industriais e, em proporção menor, durante o manuseio destes por frentistas em postos de venda de combustíveis. As fontes pirogênicas naturais de emissão de HPAs podem incluir as atividades vulcânicas e os incêndios florestais. No entanto, em um ambiente antropizado, os processos de queima de combustíveis fósseis, como gasolina e diesel, ainda são as principais fontes de aporte de HPAs para o ambiente (Andrade et al. 2010). Além disso, a queima de outros produtos como alcatrão, pneus, óleos, madeira e cana-de-açúcar também são outras fontes importantes de HPAs (Callén et al. 2013)

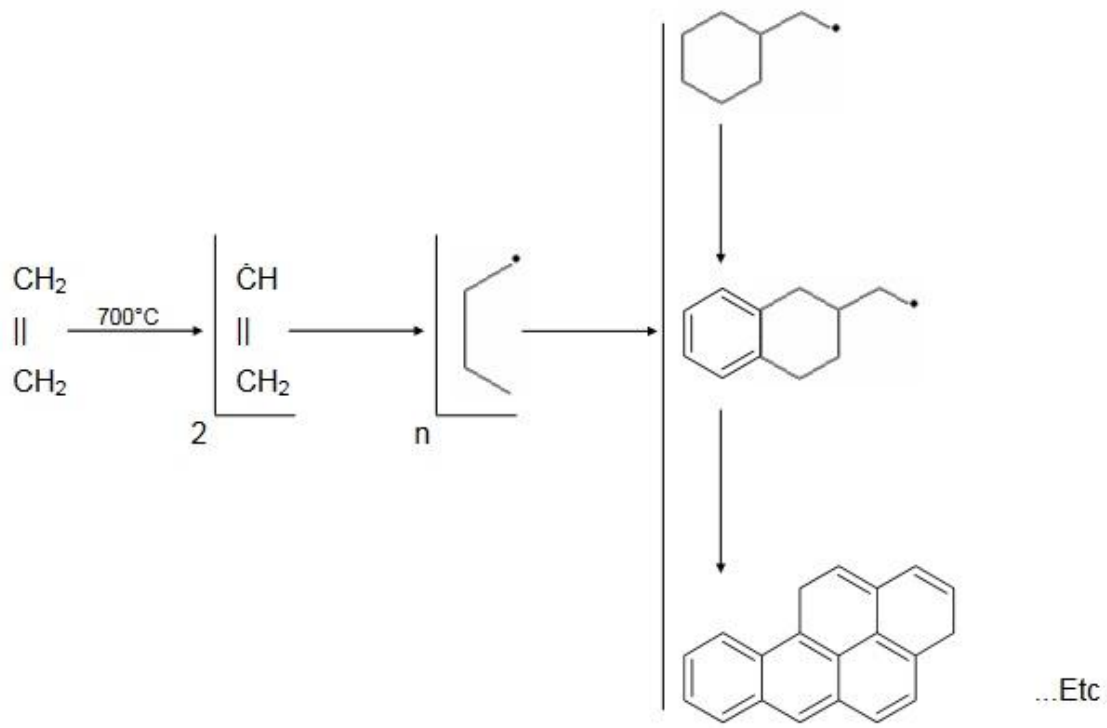

Figura 1. Esquema do mecanismo para a formação de núcleos aromáticos condensados (adaptado de Lopes e Andrade,1996).

Alguns HPAs são considerados prioritários para avaliação da poluição ambiental, segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA), devido ao potencial tóxico aos seres humanos, já outros por sua ampla distribuição no ambiente. Entre eles, citam-se o naftaleno (NAF), acenafteno (ACE), fluoreno (FLU), fenantreno (FEN), antraceno (ANT), fluoranteno (FLT), pireno (PIR), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (CRI), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF) e benzo[a]pireno (BaP), dibenzo[a,h]antraceno (DahA) e benzo(g,h,i])perileno (BghiP), que em grande maioria estão presentes na fase particulada inalável, que estão associados a partículas com diâmetro inferior ou igual a 10 µm, e apresenta elevado tempo de residência na atmosfera. (ATSDR 1995, Ravindra 2008). A figura 2 elucida a estrutura química de 16 compostos tidos como prioritários

Os HPAs prioritários são frequentemente classificados de acordo com a sua massa molecular em: leves, que são aqueles com 2 ou 3 anéis benzênicos e estão geralmente presentes em maiores concentrações da fase gasosa da atmosfera, associados muitas vezes aos aerossóis atmosféricos; Pesados, que são aqueles com 4, 5 ou 6 anéis benzênicos e estão associados as partículas atmosféricas, principalmente no material particulado inalável, ou seja, partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 µm (MP10) (Ravindra, 2008).

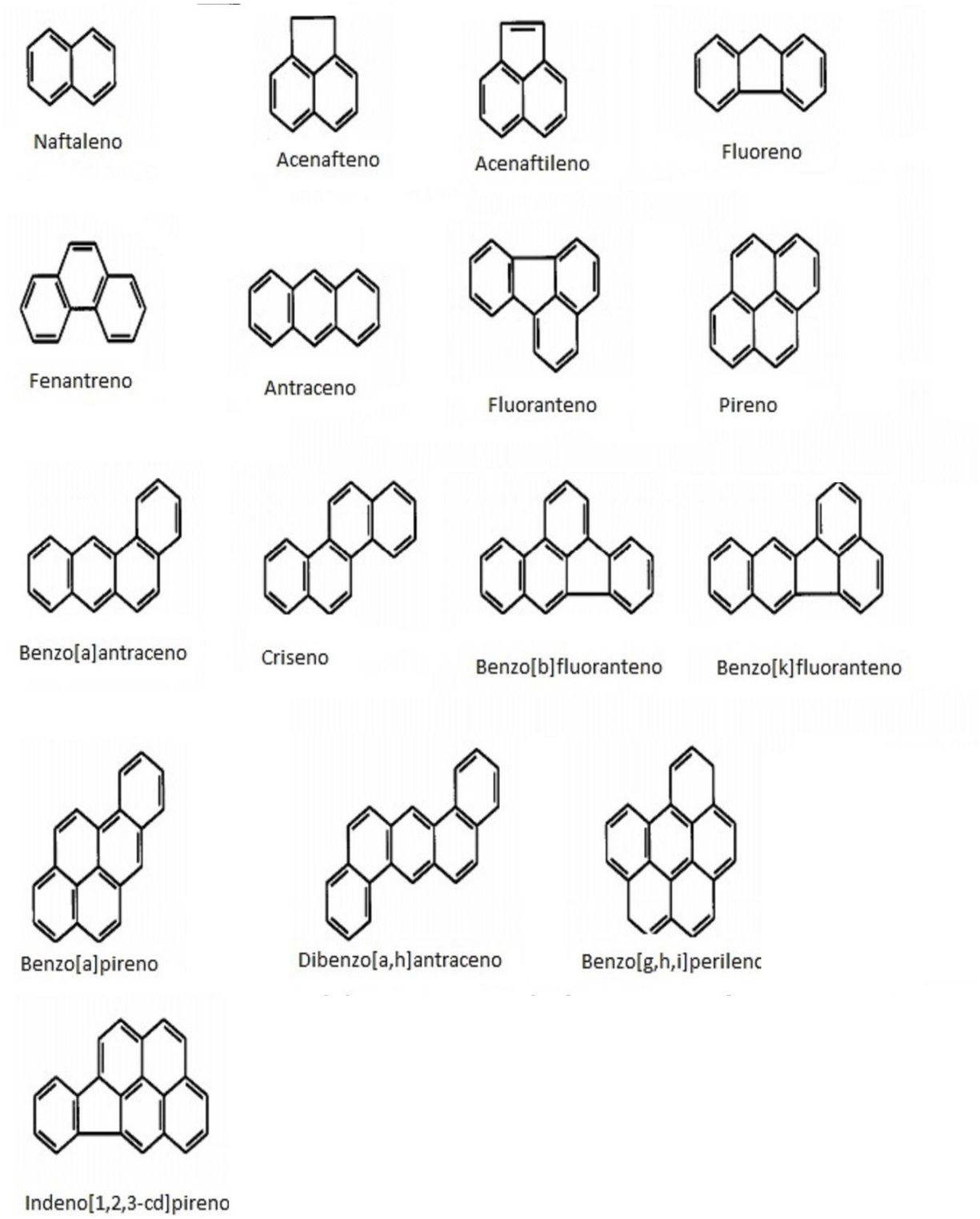

Figura 2. Representação estrutural de alguns HPAs prioritários (Adaptado ROGERS 2002)

Tais compostos são os agentes carcinogênicos mais amplamente distribuídos no ambiente (Ohura et al. 2004, Liu et al. 2019). Alguns estudos indicam que o aumento do caráter carcinogênico dos HPAs é em função do aumento da massa molecular e estrutura. Os compostos benzo[a]antraceno e criseno (C18H12); benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e benzo(a)pireno (C20H12); indeno(1,2,3-cd)pireno (C22H12) e dibenzo(a,h)antraceno (C20H14) são conhecidos pelas suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas (Ravindra et al., 2001). O mais estudado é o benzo[a]pireno, devido sua característica carcinogênica (Ravindra et al., 2008).

3.2.1. Meio ambiente, saúde e HPAs

A Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) e comunidade Europeia reconheceram os HPAs como compostos mutagênicos e carcinogênicos em animais e seres humanos, por essa razão estão na lista de contaminantes de prioridade estabelecida pela USEPA (Motelay-Massei et al., 2003). A mutagenicidade e carcinogenicidade de HPA associadas com a combustão e aerossóis ambientais têm sido demonstrada por ensaios bacterianos, análise de mutagenicidade de células humanas, ensaios em animais e estudos epidemiológicos (Tsai et al., 2004; Okona-Mensah et al., 2005; De Martinis et al., 1999; Saldiva et al., 2005).

A Organização Mundial da Saúde tem indicado o valor máximo de 1,0 ng/m3 como padrão de concentração a soma dos HPAs prioritários na atmosfera, porém esse limite ainda não foi regulamentado para futura recomendação (Callén et al. 2011). Países da Comunidade Européia, conforme acordo estabelecido em 2004 (Directive 2004/107/EC), estabeleceram o valor máximo de 1,0 ng/m3 para o benzo(a)pireno, um marcador de risco carcinogênico, nas frações de partículas inaláveis (menores que 10 µm), acumuladas ao longo de um (1) ano.

Os HPAs de baixo peso molecular, menos carcinogênicos, são encontrados principalmente na fase gasosa, enquanto os HPA de alto peso molecular, mais carcinogênicos, contêm concentrações mais altas na fase particulada. A implicação de exposição humana para misturas de HPA, em lugar de substâncias individuais, é importante. As pessoas nunca são expostas a um único composto de HPA, mas a uma mistura destes. Além disso, a concentração de benzo(a)pireno (BaP) ainda é uma grande preocupação, por ter-se revelado um carcinógeno potente em estudos extensivamente documentados em animais de laboratório, sendo frequentemente usado como um marcador de HPA carcinogênico no ambiente (Okona-Mensah et al. 2005).

A atmosfera poluída torna-se o caminho primário à exposição de HPA. A contaminação pode ocorrer através da respiração direta ou pela ingestão de vegetais e grãos contaminados (Wu et al. 2006). Os HPAs são rapidamente metabolizados e eliminados pelo organismo se forem absorvidos na fase gasosa,

porém se estiverem associados ao material particulado, a eliminação pode ocorrer de forma mais lenta. As maiores rotas de eliminação destas substâncias após metabolismo hepático são as fezes e a urina (Netto et al., 2000). A exposição em curto prazo ao material particulado (MP) associado aos HPAs contribui para a morbidade e mortalidade cardiovascular aguda e interferem na função normal das membranas celulares, resultando em danos bioquímicos e celulares que levam a malformações do desenvolvimento, mutações, tumores e câncer (Roy et al. 2019, Rengarajan et al. 2015; Garrido et al. 2014).

As reações fotoquímicas de HPA na atmosfera podem ainda resultar em derivados altamente mutagênicos ou carcinogênicos como os nitros e os oxi-HPA que também são emitidos por uma variedade de fontes (Vasconcellos et al., 1995; Ciccioli et al., 1996; Finlayson-Pitts and Pitts, 1997; Feilberg et al. 1999).

A entrada nos ecossistemas dos HPAs contidos no material particulado pode ocorrer pela deposição atmosférica (seca e/ou úmida), alcançando as folhas das plantas e o solo pela deposição (Wagrowski & Hites, 1997). A vegetação e solo são compartimentos do ecossistema que podem reter e acumular o material particulado enriquecido de elementos tóxicos (Baek et. al, 1991). Ressalta-se, ainda, que antes de se estabelecerem os efeitos de HPAs nessas espécies, é preciso determinar a magnitude de exposição destas as tais contaminantes. Em teoria, essa exposição pode ser exacerbada, considerando que a interação entre os HPAs e as plantas é facilitada pelas características lipofílicas destes compostos, que proporcionam sua adsorção em frações orgânicas (Simonich & Hites 1994). Alguns estudos concordam que em torno de 40% de HPAs emitidos para a atmosfera são removidos dela pela vegetação existente em diferentes regiões urbanas (St-Amand et al. 2009).

O esquema apresentado por Wagrowski & Hites, (1997), representado na figura 3 ilustra como ocorre a deposição dos HPAs no ambiente: primeiramente são representadas as principais fontes de emissão antrópica (veículos automotores e indústrias), que lançam os HPAs na atmosfera; destes, aproximadamente 44% ficam retidos na vegetação; 41% se transformam em outros compostos e/ou são carregados para regiões mais distantes; 10% são depositados no solo; e outros 5% são depositados em algum corpo d’água, sendo que neste último caso, 100% dos HPAs são depositados no sedimento, devido sua propriedade apolar. O esquema

também apresenta em detalhe a superfície foliar em contato com os HPAs, demonstrando a aderência destes à cera epicuticular e à cavidade estomática.

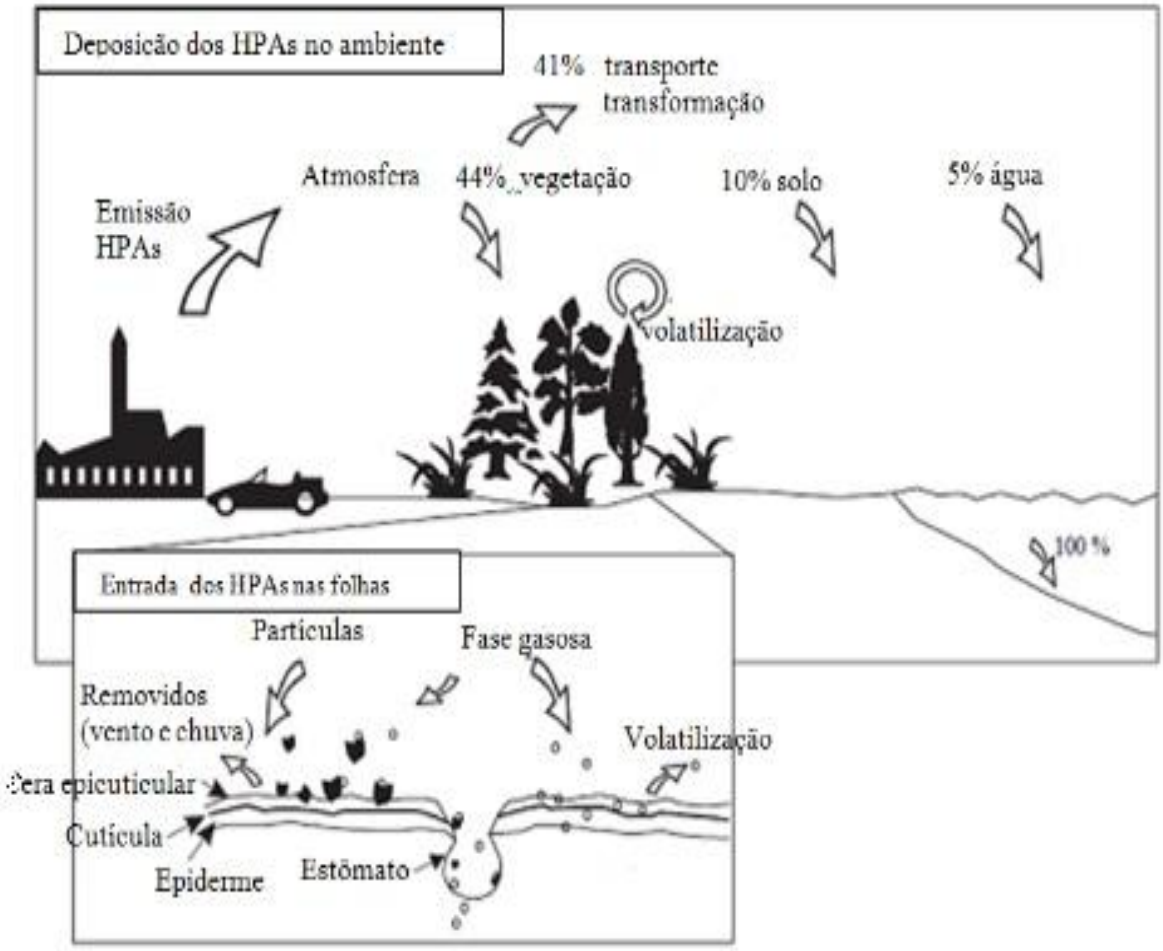

Figura 3. Modelo de deposição dos HPAs no ambiente (traduzido de Wagrowski & Hites, 1997).

Assim, o ecossistema terrestre desempenha um importante papel na redução das concentrações dos HPAs presentes na atmosfera por meio da captação desses poluentes pelas superfícies foliares, porém esses compostos podem causar danos à vegetação (Dias, 2015). Alkio e colaboradores (2005) verificaram redução no crescimento de raízes, no tamanho e número de folhas, além do surgimento de necroses foliares características de resposta de hipersensibilidade (HR) após a aplicação de fenantreno em plântulas de *Arabidopisis thaliana* crescidas em meio de

cultura (*in vitro*). Em outro estudo, Oguntimehin e colaboradores (2008) observaram efeitos sobre o aparato fotossintético das folhas, resultando na diminuição da fotossíntese líquida e condutância estomática e queda nos teores de clorofila total em mudas de *Pinus densiflora* fumigadas com fenantreno +fluoranteno. Os autores salientaram que tais alterações refletem o aumento dos radicais livres em plantas tratadas com esses HPAs, sugerindo que estes compostos geraram um quadro de estresse oxidativo na espécie estudada. No entanto, pouco se sabe sobre os efeitos negativos causados por estes compostos em espécies vegetais que crescem em remanescentes de vegetação existentes em áreas industrializadas ou urbanizadas.

Portanto, a vegetação de uma área contaminada não somente contribui significativamente para a remoção de HPAs da atmosfera, como também pode ser afetada pelos mesmos mecanismos fisiológicos e bioquímicos envolvidos nos processos de acúmulo, migração e transformação destes no interior dos tecidos vegetais, mesmo que estes mecanismos ainda não sejam bem estabelecidos (Alkio et al. 2005)

3.3. Metais e o meio ambiente

Os metais são um grupo de elementos químicos, sólidos no seu estado puro (com exceção do mercúrio, que é líquido), caracterizados pelo seu brilho, dureza, boa condutividade elétrica e térmica, maleabilidade, ductilidade, e por elevados pontos de fusão e ebulição (Baird, 2002). Nessa classe de elementos existem alguns que apresentam uma densidade ainda mais elevada do que a dos demais que podem ser denominados metais pesados (Adriano, 1986). Além da elevada densidade (> 4,0 g/cm^3), também se caracteriza por apresentar valor elevado de número atômico, massa específica e massa atômica (Routhier, 2000). Sob o viés biológico, encontra-se o conceito de que são elementos que podem ser tóxicos para os seres vivos, mesmo que estejam em baixas concentrações (Rascio et al., 2011).

Duffs (2002) considera que o termo metal pesado não é adequado, sugerindo que a nomenclatura destes elementos seja baseada na toxicidade potencial dos elementos, sejam eles metais, semi-metais ou não metais. Alguns micronutrientes importantes para as plantas são metais pesados, como o Ferro (Fe), Zinco (Zn), Cobalto (Co) e Cobre (Cu) (Markert,1996). Outros são tóxicos em qualquer concentração e não apresentam função fisiológica, como é o caso do Cadmio (Cd) e Chumbo (Pb) (Markert,1996). É possível que, mesmo que o metal seja um elemento essencial às plantas, ele se torne tóxico se ficar acumulado nas organelas celulares em altas concentrações (Drumond, 2012).

Em suma, no presente trabalho, será utilizado o termo metais tóxicos para os elementos que apresentam função fisiológica, mas estão em altas concentrações, bem como os metais que não apresentam tal função.

De todos os metais conhecidos (80), aproximadamente 30 deles são tóxicos para o Homem nem todos possuem propriedades tóxicas, pois do total de 80 metais conhecidos apenas, (Klaassen Curtis, 2001). A alta reatividade desses elementos pode desencadear diversas reações químicas em organismos vivos, como também apresentam elevados níveis de bioacumulação, sendo cumulativos ao longo da cadeia alimentar (Calabuig 2004).

Os metais são componentes naturais da crosta terrestre, mas podem ser também liberados para o meio ambiente por ação antrópica devido aos processos de combustão e atividades industriais (Simon, et al.,2011).

A crescente produção e demanda por alguns elementos metálicos nos países desenvolvidos e em desenvolvimento sugerem a probabilidade crescente de dispersão e contato com o meio ambiente (Adriano, 1986). Um elemento pode ser disperso a partir do momento em que seu minério está sendo extraído até que se torne utilizável como produto acabado ou ingrediente de um produto (Serbula, et al., 2012).

Além disso, o aumento da demanda por fertilizantes na agricultura de alta produção pode aumentar essa probabilidade. Técnicas de disposição de terra que parecem promissores para resíduos agrícolas e outros resíduos sólidos também podem aumentar a carga de metal do solo (Adriano, 1986). Quando lançados como resíduos industriais, na água, no solo ou no ar, esses elementos podem ser absorvidos pelos vegetais e animais das proximidades, provocando graves intoxicações ao longo da cadeia alimentar. A poluição atmosférica por metais é considerada uma fonte importante de entrada destes elementos nos ciclos biológicos, e consequentemente na cadeia alimentar (Ribeiro, 2013).

Em determinadas atividades metabólicas, os seres vivos necessitam de pequenas quantidades de alguns desses metais, como o cobalto (Co), o cobre (Cu), o manganês (Mn), o molibdênio (Mo), o vanádio (V), o estrôncio (Sr) e o zinco (Zn), para a realização de funções vitais no organismo (Adriano, 2012). Contudo, metais como o mercúrio (Hg) e chumbo (Pb) não possuem nenhuma função dentro dos organismos e a sua acumulação pode provocar graves doenças, sobretudo nos mamíferos (Ribeiro,2013).

Os metais adsorvidos ao material particulado suspenso na atmosfera estão entre os poluentes passíveis de serem incorporados em copa de árvores, como nas copas das árvores do remanescentes de Floresta Atlântica do Sudeste Brasileiro (De Nicola et al., 2008). Estes podem ser retidos sobre as copas das árvores em ecossistemas florestais, por meio da deposição seca e úmida, incorporados diretamente no solo via deposição ou indiretamente por meio da queda/decomposição da serapilheira (Cape, 2009).

Elementos como Mn, Cu, Zn, Fe, Mo e B desempenham papel importante no sistema solo-planta, sendo que a baixa biodisponibilidade desses elementos pode causar deficiências nutricionais às plantas (Market et. al., 2003). Por outro lado, outros constituintes naturais do solo (como As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, V e Zn), como já descrito anteriormente, também são emitidos por fontes antrópicas e o acúmulo de tais elementos pode colocar em risco toda biota, devido ao seu potencial tóxico apontado por diferentes autores (Birani et al. 2015).

3.4. Monitoramento ambiental utilizando plantas

De acordo com Klumpp et al. (2001), o biomonitoramento pode ser definido como um conjunto de técnicas em que se utilizam seres vivos para a verificação e avaliação dos efeitos da poluição ambiental, seja da água, do ar ou do solo. Esses seres vivos, denominados genericamente bioindicadores, são organismos ou comunidades de organismos que reagem a alterações ambientais com a modificação de suas funções vitais normais e/ou da sua composição química, permitindo assim conclusões a respeito das condições ambientais (Arndt & Schweizer 1991).

Os objetivos do biomonitoramento são: a) avaliar a distribuição espacial dos poluentes do ar, a fim de mapear os efeitos da poluição em escala regional (diferenças climáticas são mínimas); b) avaliar a distribuição temporal - séries ao longo do tempo; c) ser aplicável a uma ampla gama de poluentes; d) avaliar o impacto da poluição do ar nas comunidades de plantas e ecossistemas para detectar efeitos sobre a biodiversidade; e) dar suporte científico para elaboração de valores-limites e diretrizes sobre a qualidade do ar; e f) alertar a opinião pública sobre os problemas de poluição do ar (CETESB 2015). As respostas das plantas bioindicadoras aos poluentes podem ser observadas tanto em nível macroscópico, através do aparecimento de cloroses, necroses, queda de folhas ou diminuição no seu crescimento, como pode ocorrer em nível genético, estrutural, fisiológico ou bioquímico, não sendo visualmente observadas (Ellenberg 1991). O biomonitoramento pode ser classificado como qualitativo ou quantitativo. O biomonitoramento qualitativo é aquele baseado em decisões do tipo sim/não, como por exemplo, a presença ou ausência de espécies, ou em atributos que predominantemente mudam em resposta a influências ambientais. Já o biomonitoramento quantitativo indica níveis de contaminação atmosférica por determinados poluentes e requer mais trabalho, pois envolve medidas de alguma natureza e exige padronizações (Klumpp et. al., 2004).

Existem diversas nomenclaturas para classificar as plantas utilizadas em programas de biomonitoramento. A nomenclatura proposta por De Temmerman et al. (2004) com base em extensa revisão bibliográfica, classifica os organismos de acordo com o tipo de resposta bioindicadora predominante que apresentam. São elas:

- Plantas biosensoras ou biomarcadoras,

São aquelas que mostram danos “invisíveis”, em níveis celular, molecular, bioquímico ou fisiológico. Silva et. al. (2019), por exemplo, utilizaram a espécie *Tradescantia pallida* cv. Purpurea para verificar os efeitos da MP emitida pela indústria cerâmica sobre os danos ao DNA e mostrou seus efeitos genotóxicos nas células meióticas, sugerindo um maior controle necessário dessas emissões de poluição do ar. Placencia et al (2019) empregaram *Tradescantia* como biomonitor para avaliação da genotoxicidade de emissões de escape de diesel e biodiesel . Já Artico et. al. (2019) avaliaram a citotoxicidade e fitotoxicidade das águas superficiais coletadas nos arredores da Usina Termelétrica M, (Candiota, Brasil), por meio de bioensaio com *Allium cepa*, concluindo que o do processo de mineração, em termos do bioensaio de *A. cepa* apresentaram efeitos nocivos sobre os constituintes da planta indicando a necessidade de monitoramento ambiental dessa região.

- Plantas bioacumuladoras

São consideradas tolerantes, por acumularem elementos da poluição do ar e partículas em seus tecidos. Por exemplo, a espécie *Lolium multiflorum Lam.* foi utilizada na avaliação integrada da poluição do ar por metais no sul do Brasil por Illi et. al, 2016, que concluíram que o impacto antropogênico na poluição do ar na área investigada pode ser claramente demonstrado. Alves et. al. (2015) avaliaram os elementos metálicos no entorno de uma siderúrgica em uma área próxima ao Rio Sinos no Rio Grande do Sul.

- Plantas apontadoras

São aquelas em que se observam mudanças na composição em espécies ou nas relações fitossociológicas entre as espécies, como, por exemplo, as comunidades de liquens. No estudo de Calvelo & Liberatore (2004), avaliou–se a aplicabilidade de líquenes in situ ou transplantados para avaliação de poluição atmosférica na Patagônia, Argentina e concluiu-se que os liquens foram eficientes bioindicadores.

- Plantas bioindicadoras

São sensíveis e mostram sintomas visíveis nas folhas, como necroses ou cloroses, como por exemplo, a *Nicotina tabacum* Bel W3. Fillela et. al. (2005) utilizaram essa cultivar bioindicadora e modelagem de fluxo para desenvolver relações dose-resposta de O_3 na Catalunha. Já Penuelas et. al. (1999) avaliaram os sintomas visuais dos danos do ozônio realizados nas áreas rurais da Catalunha.

O biomonitoramento é um poderoso aliado na avaliação da saúde ambiental, particularmente em ambientes impactados por poluição, pois está baseado no conceito de que as respostas biológicas selecionadas podem proporcionar indicações seguras de exposição dos organismos ao estresse (Shugart 1994). Basicamente, é possível realizar o biomonitoramento com plantas de duas maneiras. O biomonitoramento ativo é realizado por meio da introdução de plantas biondicadoras no ambiente a ser monitorado, sob condições padronizadas (Andral et al. 2004). O objetivo é obter informações sobre a situação atual da poluição aérea e sobre a distribuição espacial e temporal dos poluentes aéreos na região, podendo determinar as causas dos danos à vegetação e fazer previsões de riscos (Klumpp et. al. 2004). O biomonitoramento passivo consiste no uso de espécies vegetais que ocorrem naturalmente no ecossistema, de modo a avaliar o estado atual da vegetação e os efeitos da poluição aérea na vitalidade das plantas, detectando mecanismos de resistência (Arndt & Schweizer 1991, De Temmerman et al. 2004).

Entre os programas de biomonitoramento no mundo que têm utilizado plantas como bioindicadoras ambientais, podemos citar, o “Ozone Monitoring Program” realizado pelo USDA-Forest Service's/Forest Inventory and Analysis (FIA), que monitora o impacto de ozônio troposférico em áreas florestais; o “Air Quality Biomonitoring Program on National Forests of Northwest Oregon and Southwest Washington”, que teve início na década de 90 empregando liquens e musgos para detectar e descrever o impacto dos poluentes aéreos na região e determinar o potencial bioindicador dos mesmos; e finalmente, o EuroBionet, a rede europeia para avaliação da qualidade do ar usando plantas bioindicadoras, dentro do programa “LIFE Environment” da União Europeia. (Klumpp et al. 2001).

A partir do final da década de 1990, a CETESB implantou o biomonitoramento vegetal para fluoretos, considerado o principal poluente fitotóxico da região (CETESB, 2001). Além da CETESB, pesquisadores do Instituto de Botânica têm também realizado trabalhos com biomonitoramento na região de Cubatão desde a década de 1990 (Klumpp et al. 1994, Domingos, et. al., 1998).

3.4.1. Aspectos históricos da poluição e biomonitoramento na região de Cubatão

Um exemplo clássico de alta contaminação atmosférica por poluentes de origem industrial, que levou ao declínio de trechos de Floresta Atlântica no Estado de São Paulo, ocorreu na cidade de Cubatão. Esta localiza-se na Baixada Santista, aproximadamente 16 km de Santos, distando cerca de 40 km da cidade de São Paulo, região sudeste do Brasil (23°45'- 23°55'S e 46°21'- 46°30'W. Devido à proximidade do Porto de Santos e da Grande São Paulo, e à disponibilidade de energia e mão-de-obra baratas, combinadas com um terreno de superfície plana, a região sofreu um desenvolvimento industrial rápido e incontrolável, principalmente entre as décadas de 1950 e 1970 (Domingos et al. 1998), culminando numa grande concentração de indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas e de fertilizantes, totalizando 110 unidades de produção e cerca de 260 fontes de emissão de poluentes aéreos, entre os quais destacam-se poluentes orgânicos, compostos de nitrogênio e enxofre e poluentes secundários, como o ozônio e o nitrato de peroxiacetila (PAN) (Klumpp et al. 1998, 2000, Domingos et al. 1998, Moraes et al. 2002, Furlan et al. 2004, Perry et al. 2010, CETESB 2011). A localização da cidade de Cubatão e de seu complexo industrial numa planície litorânea estreita envolvida pelas escarpas da Serra do Mar a norte, leste e oeste não favorece a dispersão de poluentes (Gutberlet, 1996). O fluxo de ventos e, consequentemente, as condições de dispersão dos poluentes dentro da área de Cubatão são fortemente influenciadas por essa topografia local, sob todas as condições meteorológicas. Podem ser identificadas duas bacias aéreas principais na região: a do Vale do Mogi, que se estende de norte para nordeste da Vila Parisi e a área urbana de Cubatão, entre a montanha (Serra do Mar) e a região de manguezal (CETESB, 2008).

O rápido desenvolvimento industrial experimentado por Cubatão trouxe sérios problemas de poluição para a cidade. De 1970 a 1980, Cubatão cresceu a um índice de 4,43% ao ano e chegou em 1985 com suas indústrias produzindo algo ao redor de 3% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro. Cubatão chegou a ser conhecida como o "Vale da Morte", na década de 1970, devido às altíssimas emissões de poluentes industriais e aos sérios problemas ambientais decorrentes

(CETESB 2008). Em 1984, as indústrias lançavam diariamente no ar quase 1.000 toneladas de poluentes, produzindo níveis de contaminação atmosférica absolutamente críticos (Valirini, 2011.). Para reversão deste quadro, foi implementado um programa para controle da poluição industrial, com o objetivo de reduzir a poluição aos níveis aceitáveis, no prazo de cinco anos (CETESB, 1990). As indústrias de Cubatão foram, então, mobilizadas em um abrangente esforço de redução e monitoramento da poluição. Como consequência, já em 1984, 62 cronogramas de atividades de controle foram estabelecidos entre indústrias e a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB), com vistas à redução da poluição atmosférica (CETESB, 2011).

Até a implantação do programa efetivo de controle de emissões, em 1985, época em que os problemas ambientais causados pela poluição atingiram seu ponto máximo na região, havia intensa degradação da floresta, com alta mortalidade de árvores e ocorrência de muitas clareiras. Naquele momento, de tão intensos, os efeitos eram observados em nível de paisagem (Pompéia 1997). Na época, a diminuição significativa da densidade da cobertura arbórea provocou alterações no ciclo hidrológico, particularmente no escoamento e infiltração da água no solo e reduziu a resistência mecânica das raízes (Pompéia 1997). De 1984 a 1994, foram investidos cerca de 700 milhões de dólares por parte das indústrias no controle da poluição ambiental, com resultados efetivos.

Em estudo realizado por Alonso & Godinho (1992) acerca da concentração de poluentes atmosféricos na região de Cubatão na década de 80, os autores mostraram que o dióxido de enxofre (SO_2) chegou a ser um poluente que mereceu preocupações no início da dessa década.

Na década de 1990 muitos estudos foram feitos sobre o impacto dos poluentes ao meio ambiente pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), por grupos de pesquisa do Instituto de Botânica (São Paulo) e das Universidades de Essen e Kassel localizadas na Alemanha, por meio do monitoramento biológico com diferentes espécies vegetais. No período de 2009 a 2016, foram conduzidos diferentes estudos utilizando o biomonitoramento ativo com plantas nativas por pesquisadores do Instituto de Botânica na região de Cubatão,

com o objetivo de biomonitorar ozônio atmosférico, macronutrientes, micronutrientes, elementos traços e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Nos estudos para verificar a fitotoxicidade dos poluentes aéreos na área de Cubatão, foram realizados os seguintes métodos: plantas indicadoras padronizadas, com capacidade bioindicadora conhecida, como *Nicotiana tabacum* (tabaco), híbridos de petúnia, *Urtica urens* (urtiga), híbridos de *Gladiolus* (palma-de-santa-rita) e *Lolium multiflorum* SSP. *italicum* (azevém) (Klumpp et al. 1994, 1996a, b, Domingos et al. 1998). Em sequência, foram realizados experimentos com espécies nativas, como a *Tibouchina pulchra* (manacá-da-serra), *Miconia pyrifolia* (jacatirão) e *Cecropia glazioui* (embaúba), por métodos passivos e ativos, objetivando reforçar as conclusões acerca das causas dos danos à vegetação e facilitar as condutas para prognósticos de risco (Domingos et al. 1998, 2003, Klumpp et al. 1998, 2000, 2002, Furlan et al. 1999, 2004, 2007, Moraes et al. 2000, 2003).

A CETESB criou uma Comissão Especial para restauração da Serra do Mar e um grande número de estudos e de ações foi realizado com o objetivo de reduzir para concentrações aceitáveis as emissões atmosféricas e reabilitar a vegetação nativa das encostas da Serra do Mar (Galvão Filho et al. 1985), sendo consideradas três áreas com características diferentes quanto à poluição e danos à vegetação: Vale do Pilões, Caminho do Mar e Vale do Mogi (CETESB 1996, Klumpp et al. 1998). Para a avaliação do potencial fitotóxico foram determinadas as concentrações de poluentes em amostras foliares de espécies vegetais já existentes no local (biomonitoramento passivo) e de plantas cultivadas em ambiente não poluído e expostas por tempo determinado (biomonitoramento ativo). Foram realizados programas de biomonitoramento nos anos de 1998, 2003 e 2007/2008 (CETESB, 2018). Em 2012, o biomonitoramento da vegetação considerou uma lista ampliada de poluentes, com inclusão de elementos metálicos (CETESB, 2015). A avaliação das concentrações foliares de elementos metálicos por biomonitoramento foi a primeira realizada pela CETESB, após os eventos de degradação de vegetação e escorregamentos ocorridos na década de 1980. Estes estudos foram importantes devido ao fato do Polo Industrial de Cubatão apresentar diversos segmentos de processos industriais responsáveis pela emissão de poluentes para a atmosfera,

sendo estes, possíveis causadores de efeitos adversos à vegetação e saúde da população (CETESB 2015).

Em 1987, o musgo *Sphagnum Recurvum* foi utilizado como biomonitor da contaminação atmosférica por metais (Al, Fe, Ni e Zn) no estudo realizado na Serra do Mar de Cubatão/SP/Brasil. Primeiros dados analíticos sobre a acumulação absoluta e relativa dos metais pesados em ppm e porcentagem (%), respectivamente, confirmam a presença de contaminantes metálicos e a capacidade de retenção desses pelo musgo (Gutberlet, 1987).

Araujo et. al. (2008) apresentaram o potencial uso de espécies arbóreas nativas na avaliação da qualidade ambiental na Mata Atlântica. As folhas das árvores coletadas no Parque Estadual da Serra do Mar, unidade de conservação, próxima ao complexo industrial de Cubatão apresentaram maiores teores de elementos químicos em comparação com as mesmas espécies que crescem na área de controle, principalmente para As, Fe, Hg e Zn. A correlação observada entre esses quatro elementos em *Alsophila sternbergii* sugere uma fonte comum, provavelmente relacionada a impactos antrópicos na unidade de conservação.

O estudo de Nakazato et. al. (2014) utilizou o biomonitoramento com *Lollium multiflorum* para avaliar o nível de contaminação atmosférica por S, N e metais antes, durante e após a instalação de uma nova usina termelétrica que fornece energia a uma refinaria de petróleo em Cubatão, SE, Brasil. O conteúdo dos elementos aumentou significativamente entre as fases pré-operação e pós-operação da nova usina termelétrica (Al, Co, N, K, S). As concentrações dos elementos Zn, Cu, Cr, Ni aumentaram durante a fase de transição, e retornaram aos níveis anteriores após o desligamento total do sistema antigo. Logo, o ganho ambiental esperado não foi alcançado com a instalação da nova tecnologia.

Um biomonitoramento na floresta atlântica avaliou o acúmulo foliar e o fator de enriquecimento de 36 elementos foram estudados em *Psidium guajava* 'Paluma (árvore tropical de fruto) e *Tibouchina pulchra* Cogn. (árvore nativa da floresta atlântica) expostas ao redor da cidade de Cubatão / Brasil. Foi concluído que *P. guajava* é uma opção melhor para biomonitorar elementos tóxicos em Cubatão, pois

foi capaz de enriquecer níveis mais altos de metais que a *T. pulchra*. Além disso, *P.guajava* mostrou uma melhor variação espacial e temporal no biomonitoramento dos níveis de metal Cubatão (Nakazato et. al., 2016).

Os HPAs presentes no MP indicaram que a região do complexo industrial de Cubatão é impactada por diversas fontes de emissão. Três espécies acumularam grandes quantidades de HPAs em suas folhas (*Tibouchina pulcra; Psidium guajava e Lolium multiflorum*). Embora as três espécies tenham acumulado HPAs, o *L. multiflorum* mostrou maior eficiência para o acúmulo de HPAs nas folhas do que nas árvores tropicais. A gramínea foi recomendada para indicar os HPAs com maior peso molecular nos períodos mais quentes e úmidos (Rinaldi et. al., 2012).

Atualmente, a CETESB desenvolve um programa de aperfeiçoamento do controle de fontes existentes, com ênfase no estabelecimento de novos padrões de emissão de poluentes para a região, com vistas à proteção da Serra do Mar, bem como no ataque às fontes ainda não controladas, constituídas basicamente por áreas contaminadas que exigem estudo e remediação (CETESB, 2018).

O fluoreto atmosférico é um poluente com elevado potencial de fitotoxicidade e na década de 80 foi um dos responsáveis pela degradação da vegetação da Serra do Mar em Cubatão, que favoreceu a maior ocorrência de deslizamentos de terra da região (CETESB, 2018). Em 2016, foram realizadas três campanhas de biomonitoramento ativo com *Cordyline terminali* no período do inverno, os resultados obtidos pelo biomonitoramento ativo mostraram que as maiores taxas de fluoreto foram no Vale do Mogi, na margem do Rio Cubatão apresentou a maioria dos resultados acima do Valor Limite Adotada pela CETESB (VLA), no Caminho do Mar não demonstrou ter influência de fontes de emissão de fluoretos. Por isso, ainda há necessidade da continuação de estudos nessa região.

É válido ressaltar que todos os estudos de biomonitoramento apresentados acima tiveram como principal objetivo a avaliação de riscos à vegetação. Entretanto, estes estudos não avaliaram os impactos da poluição atmosférica em áreas residenciais e comerciais no município de Cubatão. Dada a eficiência comprovada destes métodos como monitores da qualidade do ar, é possível que as plantas

possam agir como preditoras de riscos à saúde da população ao indicar áreas ameaçadas pelas emissões atmosféricas da região.

3.4.2. Monitoramento utilizando *Psidium guajava*

Psidium guajava L. (Myrtaceae) é uma espécie tropical, nativa da América Central e de ampla ocorrência em território nacional. A cultivar “Paluma” é derivada das variedades Rubi e Supreme e foi desenvolvida pelo Professor Fernando Mendes Pereira da Universidade Estadual de São Paulo – UNESP, campus de Jaboticabal. Seus frutos são adequados para consumo in natura e para produção de polpa (ITAL 1988). Além disso, são amplamente consumidos frescos ou processados (nas formas de bebidas, xaropes, sorvetes e geléias) e utilizados na medicina popular para diversos fins (Qian & Nihorimbere 2004).

P. guajava ‘Paluma’ tem sido utilizada principalmente em programas de biomonitoramento ativo em áreas tropicais (Alves et al. 2011, Bulbovas et al. 2015, Moraes et al. 2002, Perry et al. 2010, Silva et al. 2013). Esta espécie de goiaba mostra uma alta versatilidade para monitorar diversos poluentes atmosféricos. As concentrações de O_3 atmosférico podem ser monitoradas por essa cultivar através de medidas de respostas antioxidantes, trocas gasosas, injúrias visíveis, perfil volátil e ocorrência de alterações microscópicas (Dias et. al., 2007). As concentrações atmosféricas de NO_2, SO_2, metais e HPA podem ser monitoradas por essa cultivar através de análises de acúmulo foliar, trocas gasosas, respostas antioxidantes e variações na biomassa (Bulbovas et al. 2015, Furlan 2010, Furlan et al. 2007, Moraes et al. 2002, Nakazato et al. 2016, Pina et al. 2017a, 2017b, Pina and Moraes 2007, Rezende and Furlan 2009, Rinaldi et al. 2012, Tresmondi and Alves 2011).

Nakazato et al. (2016) recomendaram a cultivar “Paluma” para indicação de variações espaciais e temporais na concentração de metais na região de Cubatão, concluindo que os metais pesados alumínio (Al), bário (Ba), níquel (Ni), e chumbo (Pb) são marcadores de poluição atmosférica originadas por indústrias petroquímicas e alumínio (Al), bário (Ba), cromo (Cr), ferro (Fe), mercúrio (Hg) e antimônio (Sb) são marcadores de poluição atmosférica por indústrias de cloro e álcalis, bem como emissão veicular.

P. guajava foi intensamente utilizada como bioindicadora de ozônio, metais, nutrientes, dióxido de nitrogênio (NO_2), dióxido de enxofre (SO_2) e HPA, tendo como parâmetros avaliados as injúrias foliares, o acúmulo de HPA, o balanço antioxidante, o crescimento e o conteúdo de clorofila (Nakazato et al. 2018).

A seguir, na tabela 1 serão relatados trabalhos de biomonitoramento de poluição atmosférica com a espécie *P. guajava.*

Tabela 1. Resumos de estudos feitos com a espécie *P. guajava* na região de Cubatão

Referência	Objetivo	Análises realizadas	Principais resultados
Moraes et.al, 2002	Encontrar espécies de árvores tropicais sensíveis a poluição atmosférica.	Injúrias visíveis, acúmulo de flúor, nitrogênio, enxofre, alteração na concentração de ascorbato.	Comparando as espécies *Psidium cattleyanum, Sabine* e *Mangifera indica L, a P. guajava* apresentou maior acúmulo foliar de F, S e N, alterações mais acentuadas dos indicadores bioquímicos e lesão foliar. *P. guajava* pode ser usado como indicador acumulativo em climas tropicais.
Moraes et.al., 2004	Testar a hipótese de que expor as espécies á O_3 pode causar efeitos fotossintéticos. , criando diferentes situações de risco e ameaçando o crescimento dessas espécies.	Trocas gasosas; fluorescência da clorofila	Taxa fotossintética líquida, condutância estomática, taxa de transpiração e Fv / Fm foram reduzidas ($p < 0,05$) para as três espécies (*Tibouchina pulchra* (Cham.) Cogn., *Caesalpinia echinata Lam.* e *Psidium guajava* L.) *C. echinata* foi a espécie mais sensível e *P. guajava* cv. Paluma a mais resistente.
Furlan et.al., 2007	Avaliar a extensão das alterações causadas poluentes atmosféricos a um dos principais constituintes da cera epicuticular de *P. guajava*, uma árvore tropical que tem sido utilizada como bioindicador da poluição do ar	Distribuição de n-alcanos foliares	Aumento das quantidades relativas de cadeias de carbono mais curtas sob influência de poluentes, corroborando as descobertas anteriores de que os poluentes atmosféricos afetam a síntese de ceras superficiais.
Furlan et.al., 2010	Avaliar o efeito de poluentes no conteúdo de flavonóides foliares de mudas de *P. guajava* expostas a áreas	Avaliação de flavonoides foliares	Não mostraram diferenças significativas nos flavonoides totais foliares quando comparadas com mudas expostas em áreas não poluídas.

	poluídas e não poluídas em torno do complexo industrial de Cubatão		
Rezende & Furlan, 2009	Associar relações de exposição-resposta-resposta da lesão foliar induzida por O_3 em *P. guajava*‘‘Paluma ”aos níveis de antocianina e / ou tanino nas folhas.	Níveis de antocianina e de taninos totais em folhas e injúrias foliares	O aspecto avermelhado dos sintomas foliares visíveis foram associados ao aumento nos níveis de antocianina e de taninos totais em plantas expostas ao ozônio.
Furlan et. al., 2007	Avaliar os efeitos das condições climáticas iniciais no crescimento e acúmulo de flúor e nitrogênio nas folhas de *Tibouchina pulchra* e *Psidium guajava* árvores tropicais expostas à poluição industrial do ar.	Crescimento, biomassa, concentração de nitrogênio e fluoreto.	As mudas que cresceram no Vale do Rio Mogi mostraram alterações no crescimento e alocação de biomassa, bem como aumento das concentrações foliares de nitrogênio e fluoreto quando comparadas às mudas do Vale do Rio Pilões (local menos poluído).
Rinaldi et.al, 2012	Avaliação do acúmulo no material particulado nas folhas *de L. multiflorum* 'Lema', *T. pulchra* e *P. guajava* 'Paluma', Cubatão estabelecendo quais espécies dentre as investigadas têm maior viabilidade para o monitoramento alternativo dos HPAs.	Análises de HPAs e MP.	Concluíram que embora as três espécies avaliadas no estudo tenham acumulado altas concentrações de HPA em suas folhas, *L. multiflorum* mostrou maior eficiência no acúmulo desses compostos do que as árvores tropicais *P. guajava e T. pulchra*
Silva et. al., 2013	Avaliar a troca do combustível utilizado nas caldeiras de uma refinaria de petróleo bruto.	Avaliação do crescimento e surgimento de injúrias foliares na espécie	Respostas de *P. guajava* foram alteradas após a troca de combustível em uma refinaria de petróleo como resultado de uma nova combinação de poluentes na atmosfera, não havendo benefício ambiental para a floresta circundante.

Bulbovas et. al. (2015) realizaram um estudo em diferentes locais na Região Metropolitana de Campinas, com o intuito de entender qual das espécies *P. guajava* ou *Lollium multiflorum* é mais apropriada para biomonitorar a deposição antropogênica de nutrientes em áreas tropicais caracterizadas por acentuadas estações seca / chuvosa e por misturas complexas de poluentes do ar emitidos por diferentes fontes. Concluíram que *P. guajava* era a espécie acumuladora mais apropriada para biomonitoramento da deposição de K, Ca, P e B originária de procedimentos de fertilização, como a aplicação de vinhaça em extensas plantações de cana-de-açúcar, rica em K; entre outros nutrientes, igualmente foi evidenciado que *P. guajava* apresenta resposta à forte sazonalidade climática que influencia a dispersão da poluição atmosférica ou a práticas agrícolas específicas.

Em artigo de revisão realizado em 2018, a espécie *P. guajava* foi considerada a cultivar tropical com maior amplitude para potencial biomonitor, indicando a fitotoxidade de diversos poluentes atmosféricos através das medidas de marcadores funcionais foliares, como as variáveis de crescimento e biomassa, surgimento de injúrias foliares visíveis, estresse oxidativo celular, respostas antioxidantes e acúmulo foliar de metais, nutrientes e HPAs. Além disso, a espécie indica a variação espacial e temporal de poluentes atmosféricos, através da correlação positiva com a concentração de poluentes atmosféricos e menor susceptibilidade ao estresse climático quando comparadas com outras espécies nativas da Floresta Atlântica (Nakazato et al., 2018). Portanto, a escolha da espécie *P.guajava* no presente trabalho se deu pela facilidade de obtenção das mudas e pela versatilidade do uso na investigação de poluentes no ambiente.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Área de estudo

O município de Cubatão (23º45"-23º55"S e 46º21"-46º30"W) está situado na planície litorânea do estado de São Paulo (figuras 4 e 5). Sua área abrange 142 km^2 e aproximadamente 121 mil habitantes (IBGE, 2010). Envolvida pelas encostas da Serra do Mar a norte, oeste e leste (CETESB 2015). Apresenta clima tropical sem estiagem (classificação de Koppen, Af), com temperatura média anual de 23 ºC e nebulosidade, umidade relativa e precipitação elevadas (2600 mm anuais) (CETESB, 2009).

A cidade de Cubatão abriga indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas e de fertilizantes, totalizando 110 unidades de produção e cerca de 230 fontes de emissão de poluentes aéreos. Como agravante, tem-se uma topografia acidentada influenciando o deslocamento das massas de ar associada a condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão de poluentes (Gutberlet, 1996). As correntes de ar vindas do oceano seguem em direção ao continente carregando os poluentes atmosféricos em direção à Serra do Mar e, de acordo com a topografia, são delimitadas duas bacias aéreas. A primeira bacia aérea é formada próxima às indústrias de fertilizantes, de cimento e outras indústrias químicas, enquanto a segunda bacia aérea encontra-se na região das indústrias petroquímicas (CETESB 2015). A área também sofre influência de emissões veiculares, notadamente de caminhões devido à proximidade ao porto de Santos e possuir uma plataforma para logística e escoamento de produtos.

O perfil de contaminação atmosférica não é homogêneo em toda a região, variando de acordo com a distribuição das fontes de emissão e a circulação ou estagnação das correntes de ar que carregam os poluentes (CETESB, 2011).

A área de interesse deste estudo está no entorno do complexo industrial, periférica e centro do município de Cubatão. Foram definidos dez locais de exposição na região de Cubatão para biomonitoramento com *P. guajava* “Paluma”, distribuídos da seguinte forma: três pontos localizados na zona industrial, quatro na área central e três na região periférica. A região central caracteriza-se pela presença

de atividades comerciais; a periférica tem como característica um fluxo intenso de pessoas por se tratar de uma região com predominância de residências. O experimento foi montado em áreas abertas de escolas municipais que cederam o espaço. Além desses, definiu-se um local menos impactado pela poluição atmosférica, em uma área rural distante 70 km de Cubatão, localizado no município de Peruíbe. A área era rodeada por vegetação e estava distante 15 Km estava a Rodovia Mario Covas.

A localização e as principais características de cada ponto estão expostas nas figuras 4 e 5 e na tabela 2.

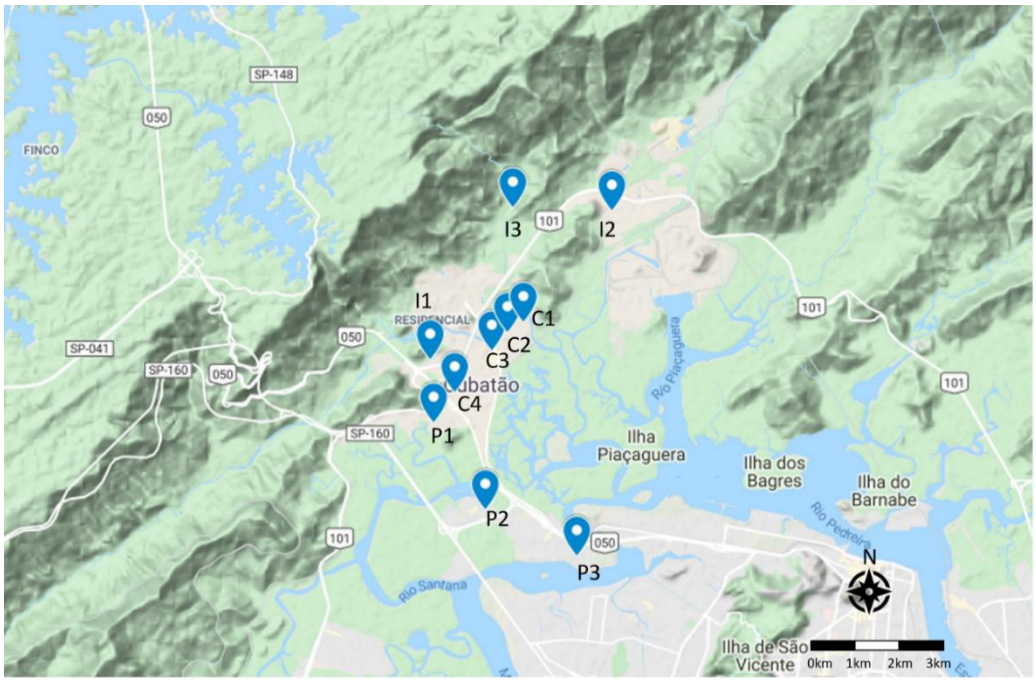

Figura 4 . Representação cartográfica representando a área de amostragem do biomonitoramento com *P. guajava* apenas no município de Cubatão (Google Maps).

Figura 5. Representação cartográfica apresentando todos os pontos de amostragem do município de Cubatão (I1, I2, I3, P1, P2, P3, C1, C2, C3 e C4) e Peruíbe (AR) (Google Maps)

Tabela 2. Definição dos pontos de exposição no entorno do complexo industrial de Cubatão

Ponto	Localização	Detalhamento
I1	Área industrial	Situado a 300m da Petrobrás
I2	Área industrial	Parque ecológico 1km das principais indústrias
I3	Área industrial	Plataforma logística para caminhões, rodeado de indústrias.
P1	Área periférica	Situado a 2km da Rodovia Anchieta.
P2	Área periférica	Situado a 100m da interligação Anchieta-Imigrantes.
P3	Área periférica	Situado a 600m da Rodovia Anchieta
C1	Área urbana	Situado no centro da cidade, 2 km da Rodovia Cônego Domênico Rangoni
C2	Área urbana	Situado a 2 km da Rodovia Cônego Domênico Rangoni
C3	Área urbana	Situado a 2 km da Rodovia Cônego Domênico Rangoni
C4	Área urbana	Situado a 250 m da Rodovia Anchieta
AR	Área rural	Situado a 70 km da área industrial

4.2. Espécie e cultivo

Para este estudo foi utilizado *Psidium guajava* L. (Myrtaceae). Trata-se de uma espécie tropical, nativa da América Central e de ampla ocorrência em território nacional. A cultivar “Paluma” é derivada das variedades Rubi e Suprem, foi desenvolvida pelo Professor Fernando Mendes Pereira da Universidade Estadual de São Paulo (ITAL 1988).

As plantas ainda jovens foram adquiridas no viveiro de José Mauro da Silva e João Mateus, localizado no município de Taquaritinga. A técnica de propagação das mudas é a de estaquia de ramos herbáceos.

Foram selecionadas mudas com aproximadamente 15 cm de altura e 8 pares de folhas, em seguida transplantadas em vasos plásticos de 3 L com adição de substrato comercial Plantmax (Eucatex) e vermiculita fina, misturados na proporção de 3:1, seguindo método previamente definido em (Silva, 2012). Com o objetivo de recuperação do transplante, as mudas foram levadas para casa de vegetação (figura 6), onde permaneceram por aproximadamente um mês. Neste período as plantas receberam irrigação adequada. Antes de serem levadas aos pontos de exposição, todas as mudas receberam uma estaca tutor de bambu para auxiliar na sustentação e foram devidamente identificadas com plaquetas.

Figura 6. Casa de vegetação, local em que as plantas foram cultivadas.

4.3. Exposição

O experimento foi baseado no método de biomonitoramento ativo, no qual, o vegetal é cultivado em local controlado e posteriormente colocado no ambiente em que se deseja monitorar (Klumpp, et. al, 1996). Em cada ponto de exposição, foram realizados dois experimentos, com mudas de *Psidium guajava* L. “Paluma”, com duração de 90 dias cada exposição, entre os meses de:

1. Março/2018 a Junho/2018
2. Junho/2018 a Setembro/2018

Em cada experimento, foram mantidas seis mudas em cada ponto de exposição, seguindo as recomendações de Arndt & Schweizer (1991) (figura 7). Em um suporte metálico de 70 cm de altura, foram colocadas duas caixas plásticas preenchidas com água, sobre as quais se posicionou uma grade de arame galvanizado coberta por um filme plástico escuro com orifícios sobre a grade, que teve como finalidade a proteção do reservatório hídrico, evitando a evaporação da água e impedindo a proliferação de algas e larvas de vetores de doenças. Os vasos foram apoiados sobre a grade e encaixados em uma placa de isopor para evitar o tombamento. Estes vasos possuíam cordas de náilon em sua base, de modo que uma das extremidades da corda era encaixada nos orifícios do plástico e ficava em contado com a água das caixas enquanto a outra estava em contato com o solo e as raízes da planta. Esse sistema garantiu assim uma irrigação contínua das plantas por capilaridade (adaptado de Silva, 2012).

Figura 7. Modelo de exposição do experimento

4.4. Condições meteorológicas e material particulado no ar

Os valores médios de temperatura e umidade relativa do ar e os particulados presentes na atmosfera de Cubatão foram continuamente monitorados pela estação de qualidade do ar da CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental), localizada no centro de Cubatão (-23.8799583; -46.4179333).

Foram obtidos os valores horários dos MP10 (material particulado com diâmetro inferior a 10µm). A partir desses valores foram calculados os valores médios e máximos diários de cada período de exposição.

4.5. Processamento do material vegetal

Os vasos de *P. guajava*, após exposição, foram levados para o laboratório do CEPEMA, e cada folha foi cortada ao meio, para que uma parte fosse utilizada para análise de metais e a outra metade análise de HPAs. Assim, as folhas foram divididas em 2 partes, destinadas à análise de HPAs e à determinação dos metais/massa seca.

Para as análises de HPAs, as amostras vegetais foram pesadas e conservadas em freezer até a extração dos compostos de interesse. Para a massa seca, as amostras frescas foram pesadas e colocadas em estufa a 70 ºC, onde permaneceram até peso constante. As massas fresca e seca de cada conjunto de folhas foram determinadas em balança de precisão. Com os dados obtidos foram calculadas as médias de massa seca. As medidas de massa de matéria seca foram realizadas em todas as plantas ao término de cada exposição (90 dias).

4.6. Análise de metais

- **Digestão de amostras**

As amostras foram preparadas a partir das folhas secas das mudas de cada ponto de amostragem, foram moídas em moinho de bolas de ágata.

Foi tomado 0,5 g de material vegetal e adicionados 5 ml de ácido nítrico concentrado da marca Merck em tubos de 100 ml e então deixado a temperatura ambiente por 12 horas. Logo após, foram colocados no bloco de digestão e aquecidos até 160ºC. Quando a maior parte do ácido nítrico foi evaporada, adicionou-se 1,3 ml de ácido perclórico e aquecido até 210ºC. A digestão foi completa quando a solução se tornou incolor (Parkinson e Allen, 1975).

- **Quantificação**

Para a quantificação dos metais As, B, Cd, Cr, Mn, Ni, Pb e Zn foi utilizada a Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) da marca Varian modelo 720ms. Todas as amostras foram filtradas com filtro acrodisc de celulose (0,45µm) antes de serem analisadas. As amostras de plantas de referência (NIST 1515, Apple Leaves) foram preparadas e analisadas de maneira semelhante para validar os resultados.

4.7. Extração e análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)

As folhas das mudas foram coletadas após 90 dias em campo, pesadas e congeladas em freezer -80°C. Para a análise de HPAs foi necessária realização de extração destes e foi seguido o protocolo descrito por Lehndorff & Schwark (2004). Foi utilizado o método de extração por soxhlet (figura 8). Como solução extratora usou-se uma mistura de diclorometano e hexano (3:1) grau HPLC. Após 24 horas no extrator Soxhlet, os extratos obtidos das plantas foram evaporados em evaporador rotativo, até obter aproximadamente 3 mL da solução extração, e então foi adicionado 0,2 g de sulfato de sódio em cada amostra, para remoção da água. Em

seguida, centrifugados a -2ºC, por 15min e a 3500 rpm, para a separação da fração com o solvente e os compostos em estudo, da cera e do sulfato de sódio. Os extratos resultantes foram evaporados novamente e então retomados com 2 ml de acetonitrila grau cromatográfico e congelados a -80 ºC (Rinaldi et al., 2012)

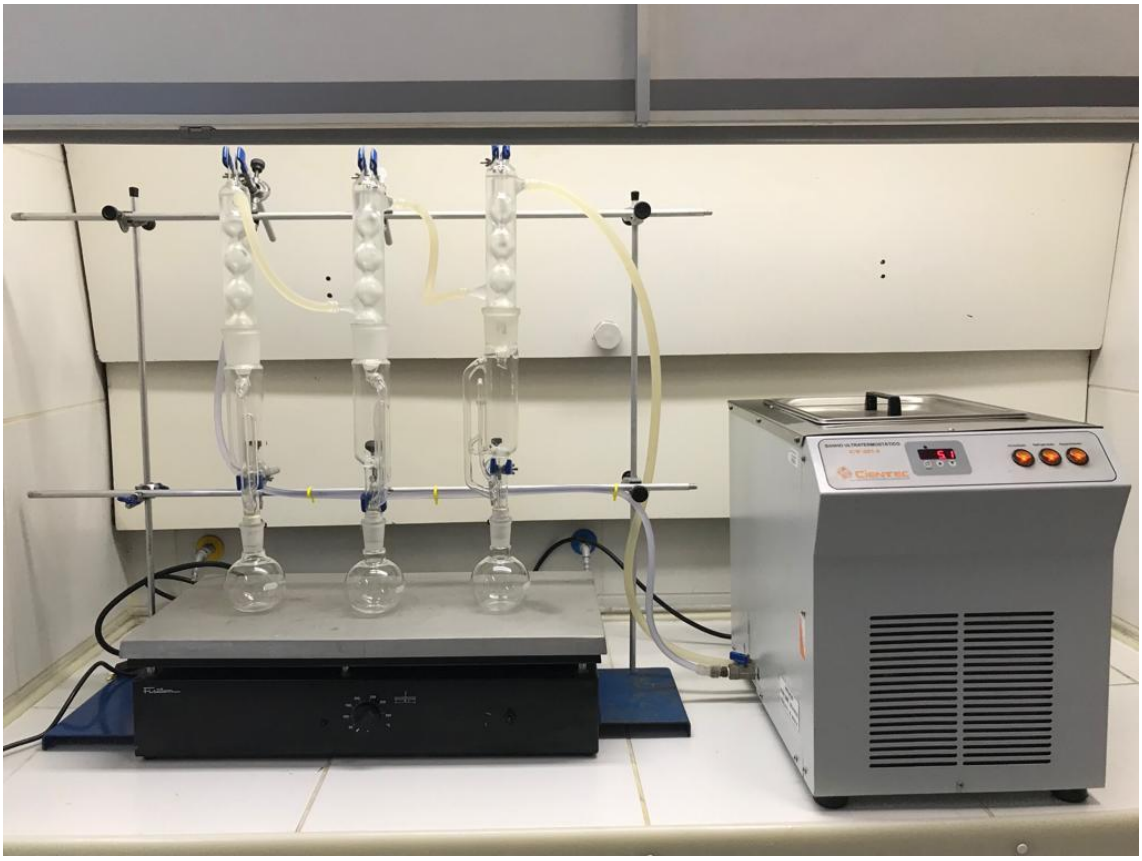

Figura 8. Conjunto de Extratores Soxhlet utilizados para a extração de HPAs nas folhas

Para a separação e quantificação dos compostos 11 HPAs: naftaleno (NAF), acenafteno (ACE), fluoreno (FLU), fenantreno (FEN), antraceno (ANT), fluoranteno (FLT), pireno (PIR), benzo[a]antraceno (BaA), criseno (CRI), benzo(b)fluoranteno (BbF) e benzo(k)fluoranteno (BkF) foi utilizada a cromatografia líquida de alta eficiência, o equipamento da marca Shimadzu acoplado a um detector de arranjos de diiodos (HPLC/PDA). A coluna cromatográfica utilizada na separação dos HPAs foi a C18 Supelcosil LC-PAH, de 25cm x 4,6mm d.i., com partículas de 5 µm de tamanho, acoplada a uma pré-coluna. Foi desenvolvido um método de eluição para a melhor condição de separação dos analitos. A fase móvel empregada na análise foi composta de água e acetonitrila, a uma vazão de 0,9 mL/min. O programa de

eluição consistiu em uma mistura de 60% água e 40% acetonitrila por 30 5minutos, seguido por apenas acetonitrila por 2 minutos e então a mistura inicial por mais 5 minutos. O volume de injeção da amostra foi de 30 µL.Todas as amostras foram filtradas com filtro acrodisc de celulose (0,45µm). O procedimento analítico foi baseado em testes preliminares que apontaram uma recuperação dos compostos de HPAs de 82% a 105% (Dias, 2015). O limite de detecção dos compostos foi 0,2835408 e o limite de quantificação é 0,93 ppb.

4.8. Tratamento de dados e estatísticas.

As concentrações individuais de cada HPA das duas exposições foram unificadas e comparadas por análises de variância não paramétrica Kruskal-Wallis one way ANOVA on Ranks com o teste de comparações múltiplas pelo método de Dunn para indicar diferenças entre si e entre diferentes locais. A mesma análise foi feita para as concentrações individuais de metais. Com a finalidade de obter um conjunto de dados robusto para o tratamento estatístico, os dados abaixo do limite de detecção do método analítico foram substituídos pelo próprio limite de detecção para os metais e HPAs (Migliavacca et al., 2012). O software utilizado foi Sigma Plot 11.

Análises de cluster foram calculadas (agrupamento pelo método de Ward e similaridade pelo coeficiente de Pearson) para verificar a similaridade de grupos formados pelas concentrações de metais e pelos grupos diferentes locais.

Foi feita estimação geoestatística através do método de krigagem plotado em um gráfico de contorno utilizando o software Past 3.0.

4.9. Razões diagnósticas

Foi realizado o cálculo das razões diagnósticas com o propósito de verificar quais são as possíveis fontes de emissão dos HPAs no município de Cubatão. Este método consiste na comparação de tais razões, com valores das mesmas encontradas na literatura. Ainda que esta seja uma ferramenta muito útil para auxiliar na identificação das fontes de emissão de HPAs, o método das razões diagnósticas deve ser utilizado com cautela, devido à dificuldade em distinguir entre algumas fontes, bem como ao fato das concentrações dos HPAs estarem suscetíveis à alteração, em função de suas reatividades com espécies atmosféricas e variáveis ambientais (Ravindra et al., 2008; Neilson, 2010). As proporções calculadas, quando possível, foram as seguintes: FLT/(FLT+PIR), BaA/(BaA+CRI), ANT/(FEN+ANT), devido essas serem utilizadas com mais frequência.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Dados meteorológicos

A temperatura média no município de Cubatão no período entre março de 2018, e outubro de 2018 foi de 22,8ºC, com máxima e mínima de 26 e 19 °C, respectivamente. A umidade relativa do ar média foi de 83%, no período citado acima, com máxima de 91% e mínima de 76%. A figura 9 apresenta dados de temperatura e umidade relativa do ar obtido no site da CETESB.

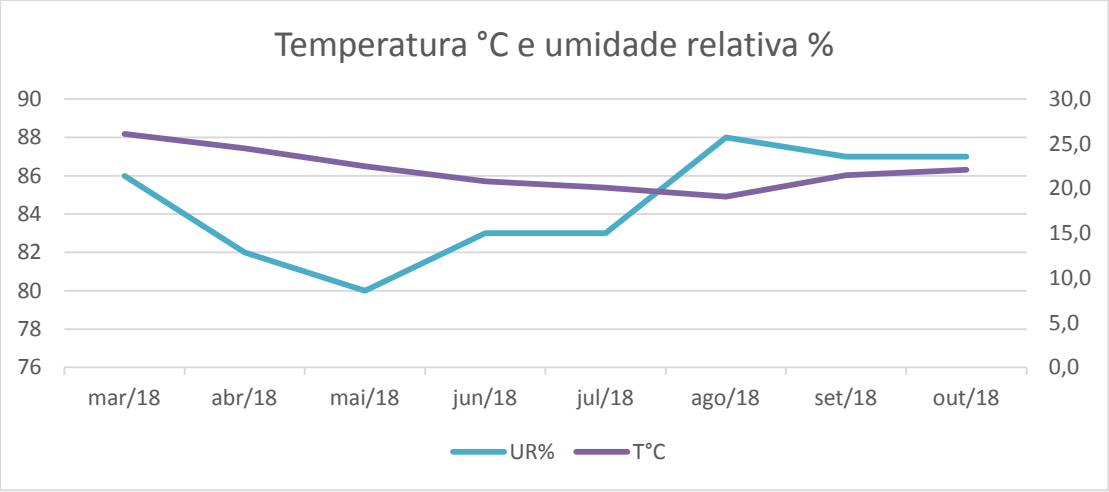

Figura 9. Temperatura e umidade relativa do ar em Cubatão-SP, no período de Março a outubro de 2018.

5.2. Material particulado

A concentração de material particulado (MP10), no período do experimento, variou entre as estações do ano. Considerando as concentrações máximas, a menor e a maior foram verificadas nos meses de maio e agosto, respectivamente, sendo 58 e 115 µg/m^3. Os dados de MP10 foram extraídos do site da CETESB para a estação de monitoramento localizada no centro de Cubatão e são apresentados na figura 10.

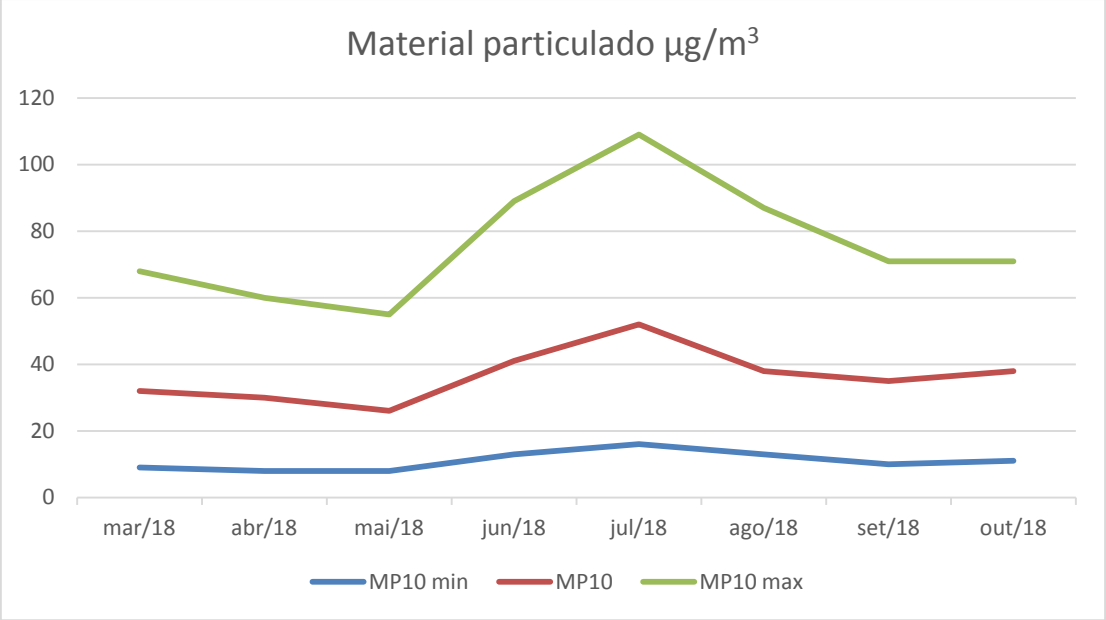

Figura 10. Perfil diário das concentrações de MP10 mínimo (linha azul), máximo (linha verde) e média (linha vermelha) no ar no período do estudo em Cubatão-SP.

5.3. Metais

A tabela 3 apresenta as concentrações medianas dos elementos metálicos acumulados em folhas de *P. guajava* expostas na cidade de Cubatão.

Os resultados obtidos em cada local para cada elemento são apresentados na forma de gráficos de box plot (figuras 13 a 20), onde são mostrados os percentis 25 a 75 do conjunto de dados (retângulos), as medianas (linha horizontal dividindo os retângulos), as barras de erro e os valores *outliers* (°). Estes são também apresentados em gráficos de contorno, objetivando descrever as variações espaciais nas concentrações de cada elemento.

A análise de cluster agrupou em dois grandes grupos os locais próximos ao centro (C1, C2, C3, C4, P1 e AR) e os próximos às indústrias e na periferia de Cubatão (I1, I2, I3, P2 e P3). Com isso, para melhor compreensão, os resultados serão apresentados por em dois grupos: Região Central e Região Periférica-Industrial. A região Rural (AR), por estar mais afastada que as demais áreas, será abordada em um tópico separado.

As concentrações de metais foram agrupadas em 3 grandes grupos. O grupo 1 é formado pelos elementos Mn, Pb e Zn, o grupo 2 é formado pelos elementos Ni e Cr e o grupo 3 é formado pelos elementos Zn, B e As. Com esses agrupamentos, foi possível definir as fontes de emissão de cada região.

Tabela 3. Concentrações medianas (ppm) dos metais acumulados em folhas expostas de *P. guajava* em cada local de amostragem.

Local	As	B	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Zn
AR	1,88	38,56	0,13	3,52	79,85	1,38	1,34	15,5
C1	2,23	43,1	0,13	1,71	83,99	1,31	1,04	19,5
C2	1,82	38,19	0,13	1,59	70,94	0,91	1	18,97
C3	2	37,5	0,11	1,92	75,96	1,1	0,97	17,12
C4	1,81	40,66	0,07	1,02	80,96	0,77	0,92	21,14
I1	1,33	34,08	0,1	2,15	94,72	1	0,99	17,73
I2	1,3	28,45	0,14	3	95,09	1,84	0,76	21,03
I3	1,8	35,9	0,15	2,27	108,37	1,41	0,87	21,47
P1	1,47	41,64	0,14	2,9	86,83	1,19	1,03	24,7
P2	1,42	31,25	0,09	1,44	83,84	0,59	0,87	15,56
P3	1,38	35,94	0,06	4,77	85,1	1,73	0,91	19,36

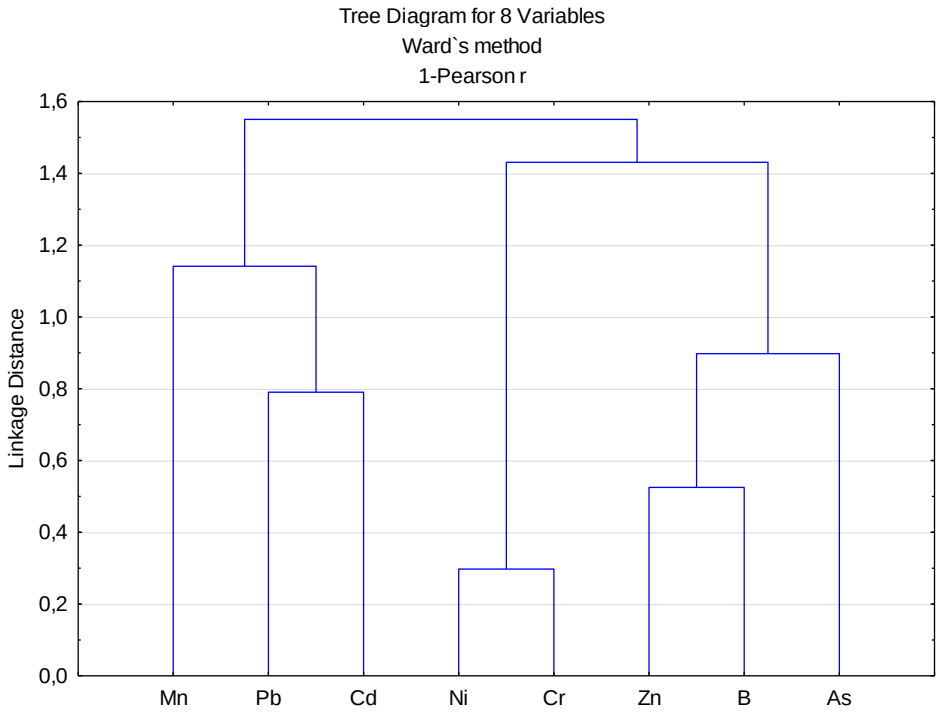

Figura 11. Dendrograma resultante da análise de cluster realizado a partir das concentrações dos elementos em folhas de *P. guajava* 'Paluma'. Grupo 1 (Mn, Pb e Cd); Grupo 2 (Ni e Cr) e Grupo 3 (Zn, B e As).

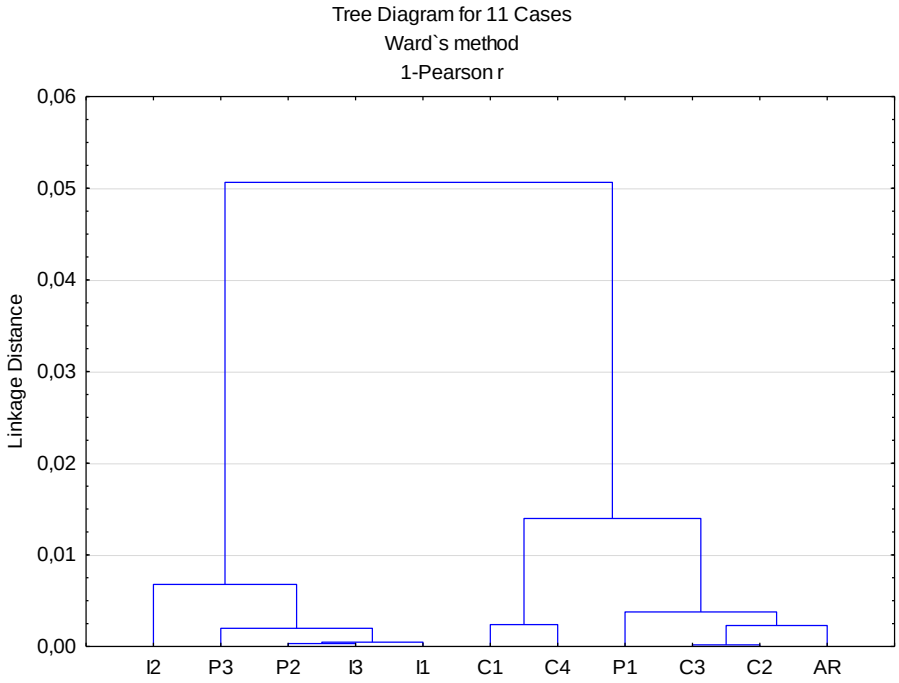

Figura 12. Dendrograma resultante da análise de cluster realizado a partir das concentrações dos elementos em folhas de *P. guajava* 'Paluma'. Grupo 1 formado pelos locais C1, C4,P1, C3. (Região Central). Grupo 2 formado pelos locais I2,P3,P2,I3 E I1 (Região Periférica-Industrial).

- ***Grupo 1 (Região Central)***

O Grupo 1 foi formado pelos pontos: C1, C2, C3, C4 e P1. O ponto P1 pertence à região periférica, mas é o local mais próximo da área central. Os locais C1, C2, C3, C4 estão em área comercial e residencial e apresentam ampla circulação de pessoas, carros e caminhões e estão no entorno de indústrias de diversos segmentos.

Neste grupo, os metais com maiores concentrações foram: As, B e Zn. Na área C1, as concentrações medianas de As (figura 13) e B (figura 14) foram as maiores de todos o experimento, com 2,23 ppm e 43,1 ppm, respectivamente. Esses dois elementos são descritos como provenientes de fontes industriais de emissão (Amato et. al. 2011, Moreno et al. 2011). Na região estudada há presença de indústrias de refinaria de petróleo, siderurgia, produção de fertilizantes e do setor químico. As concentrações medianas de As nas outras áreas foram de 1,82 ppm (C2), 2 ppm (C3), 1,81 ppm (C4) e 1,47 ppm (P1).

As concentrações de B foram de 38,1 ppm (C2), 37,5 ppm (C3), 40,6 ppm (C4) e 41,6 (P1). Este elemento é também descrito como proveniente de fontes naturais, principalmente marinhas, que proporcionalmente, contribuem com uma maior parte nas emissões de B para a atmosfera (Howe, 1998). Sendo assim, todos os pontos receberam contribuição dessa fonte. Os boratos também têm usos variados na indústria como os setores de fibra de vidro, retardantes de chama, pesticidas agrícolas e fertilizantes (Kabata-Pendias, 2011). A indústria de fertilizantes está presente no complexo industrial de Cubatão, sendo uma provável fonte deste elemento. Bulbovas et. al. (2015) utilizaram a *P. guajava* para biomonitorar a região industrial de Campinas e observaram o valor semelhante ao encontrado no ponto I2, em torno de 30 ppm para B. Outro estudo na mesma região e com a mesma espécie apresentaou um valor médio de 32,7 ppm de B (Nakazato et. al. 2018). O MP carrega o metal adsorvido em sua estrutura e pode ser transportado através

dos ventos para outros locais mais distantes (Rodriguez et. al. 2010, Vasconcellos et. al. 2011). Sendo assim, sugere-se que a Região Central (Grupo 1) sofra influência das emissões vindas do polo industrial.

As concentrações medianas do elemento Zn (figura 15) nas áreas C1, C2, C3, C4 e P1 foram de 19,5, 18,9, 17,1, 21,1 e 24,7 ppm, respectivamente. O elemento Zn é descrito como proveniente de fontes industriais como refinaria de petróleo (Valirini, 2011). Nakazato et. al. (2018) apresentaram uma concentração média de 31,1 ppm de Zn em folhas de *P. guajava* expostas na região industrial de Cubatão. Em uma área industrial da Macedônia, concentrações medias de Zn em torno de 20 ppm foram observadas em líquens de *Evernia prunastri* (Balabanova et. al., 2012). Essas concentrações foram semelhantes às encontradas nos pontos I2 e I3. Na região industrial Campinas, a concentração média de Zn em plantas de *P.guajava* foi de 60 ppm, maior tanto no Grupo 1 como no Grupo 2 do presente estudo (Bulbovas et al., 2015).

Alguns metais são considerados marcadores universais (Amato et al., 2009; Fergusson et al., 1991). O Zn está relacionado a desgaste de pneus e aditivo de combustível e são tidos como bons indicadores de fontes móveis de emissão (Calvo et. al. 2013, Nakazato et. al. 2015). Portanto, no presente estudo, é possível atribuir as fontes móveis como prováveis fontes de de zinco na região do Grupo 1.

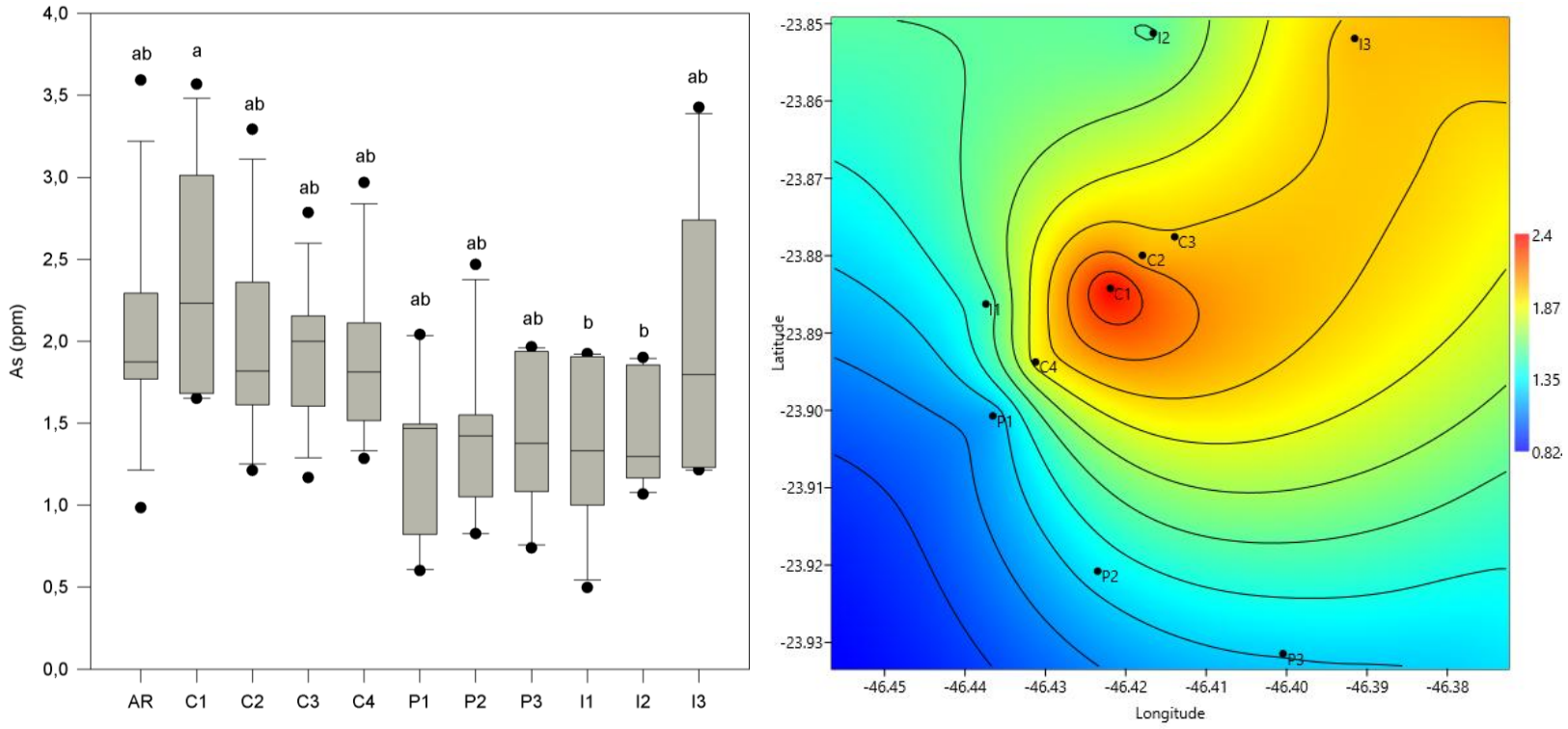

Figura 13. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de arsênio em ppm de cada local amostrado

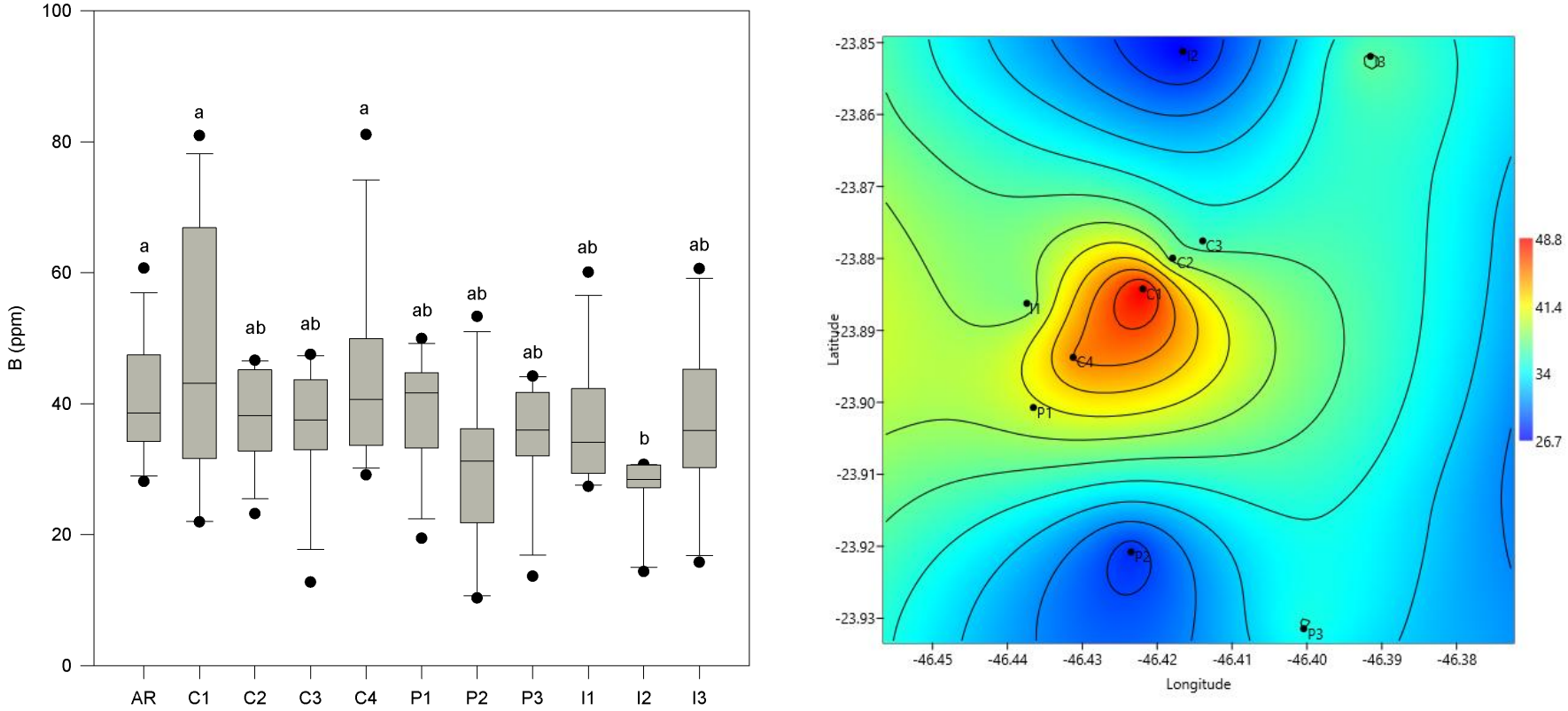

Figura 14. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de boro em ppm de cada local amostrado

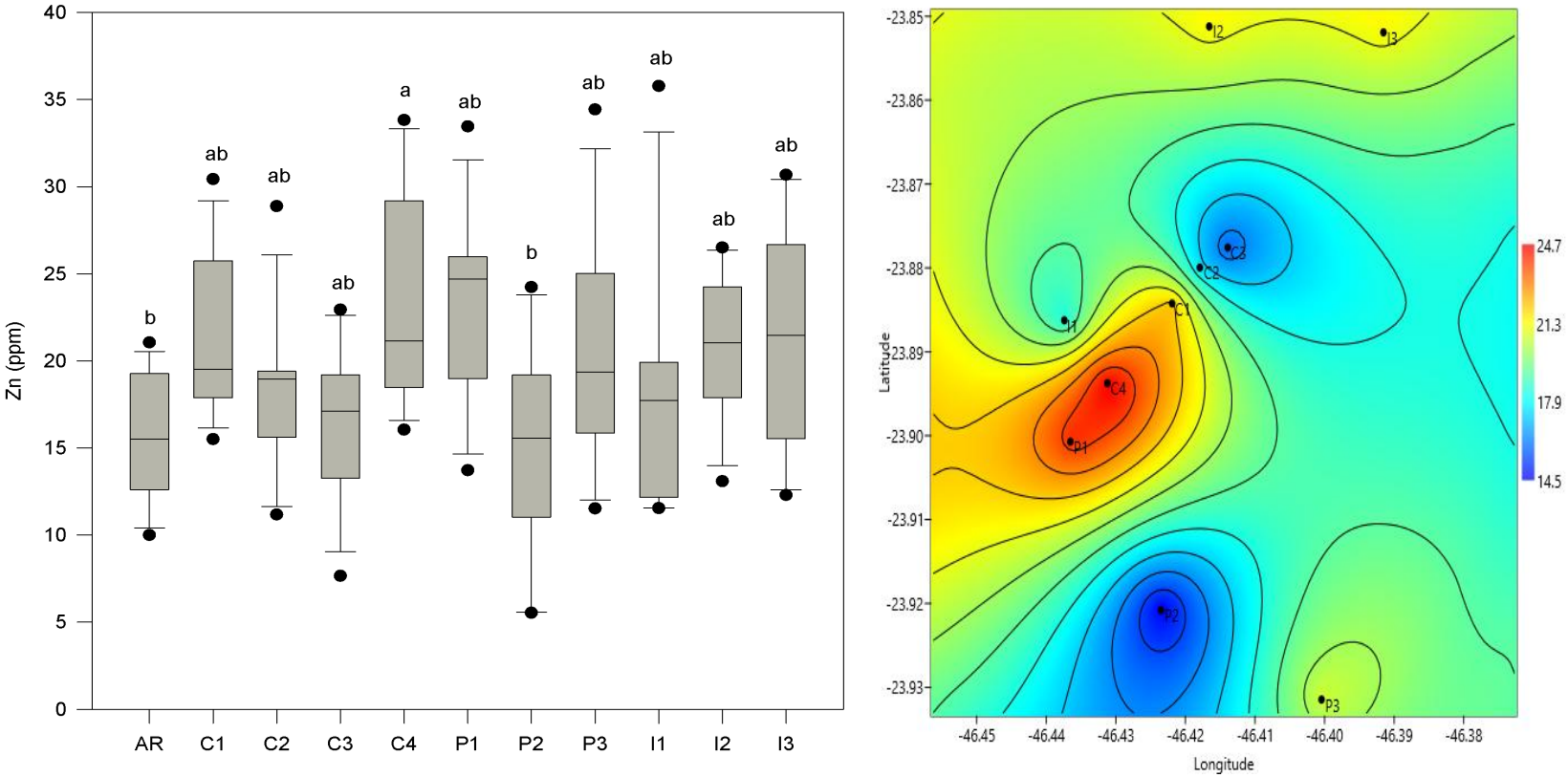

Figura 15. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de zinco em ppm de cada local amostrado.

- ***Grupo 2 (Região Periférica-industrial)***

O Grupo 2 foi formado pelos pontos I1, I2, I3, P2 e P3. Os metais que mais influenciaram esse grupo foram Cr e Ni (figuras 16 e 17). As concentrações medianas de Cr para I1, I2, I3, P2 e P3 foram de 2,1, 3, 2,2, 1,44 e 4,77 ppm, respectivamente. As concentrações de Ni para I1, I2, I3, P2 e P3 foram de 1,0, 1,8, 1,4, 0,5 e 1,7 ppm, respectivamente.

A instalação de uma termelétrica movida a gás natural, responsável pela geração de energia em uma refinaria de petróleo na área industrial de Cubatão, ocasionou uma pequena diminuição na concentração de acúmulo foliar de Cromo (3,96 ppm) em plantas expostas na região nas encostas da serra do mar, atrás da refinaria de petróleo (Nakazato et al., 2014). No presente estudo, o maior acúmulo foliar em *P. guajava* na região industrial foi de 3 ppm na área I2.

Na região industrial do município de Canoas-RS, foram observadas concentrações entre 4 e 5 ppm maiores em plantas de *L. Multiflorum* que em regiões periféricas (Meincke 2018).

O Ni é liberado em processos industriais de fundições (Pacyna, 1998). Também é liberado na combustão de óleo combustível em vários processos industriais. Por isso, o Ni é atribuído como um marcador de contaminação industrial (Pacyne, 1998; Jang et. al, 2007; Ahn and Lee; 2006). Calvo et. al, (2013) também descreve que pode ser emitido na combustão de combustível fóssil.

O estudo de Nakazato et. al. (2016) que utilizou *P. guajava* para monitorar a região industrial de Cubatão, obteve concentrações de Cr semelhantes aos resultados obtidos na área P3 (cerca de 2 ppm). Cr e Ni são bons marcadores de contaminação por fontes relacionadas ao petróleo e Cr também pode estar relacionado ao desgaste de freios e pneus (Bosco et al., 2005; Calvo et al., 2013; Nakazato et al., 2015).

Dentre as áreas periféricas, a região P3 foi o local mais impactado. As maiores concentrações de cromo no ponto de amostragem P3, região periférica e próxima de uma área industrial, podem estar relacionadas ao intenso tráfego de veículos que circula na Rodovia Anchieta e a proximidade ao Porto de Santos, bem como sofrer influência do MP vindo da área industrial do Bairro Alemoa.

Deste modo, é sugerido que a Região Periférica- industrial (Grupo 2) sofra, além das emissões da indústria de refinaria de petróleo, siderurgia, fertilizante entre outras presentes no polo industrial, influência das emissões provenientes do tráfico de veículos na área.

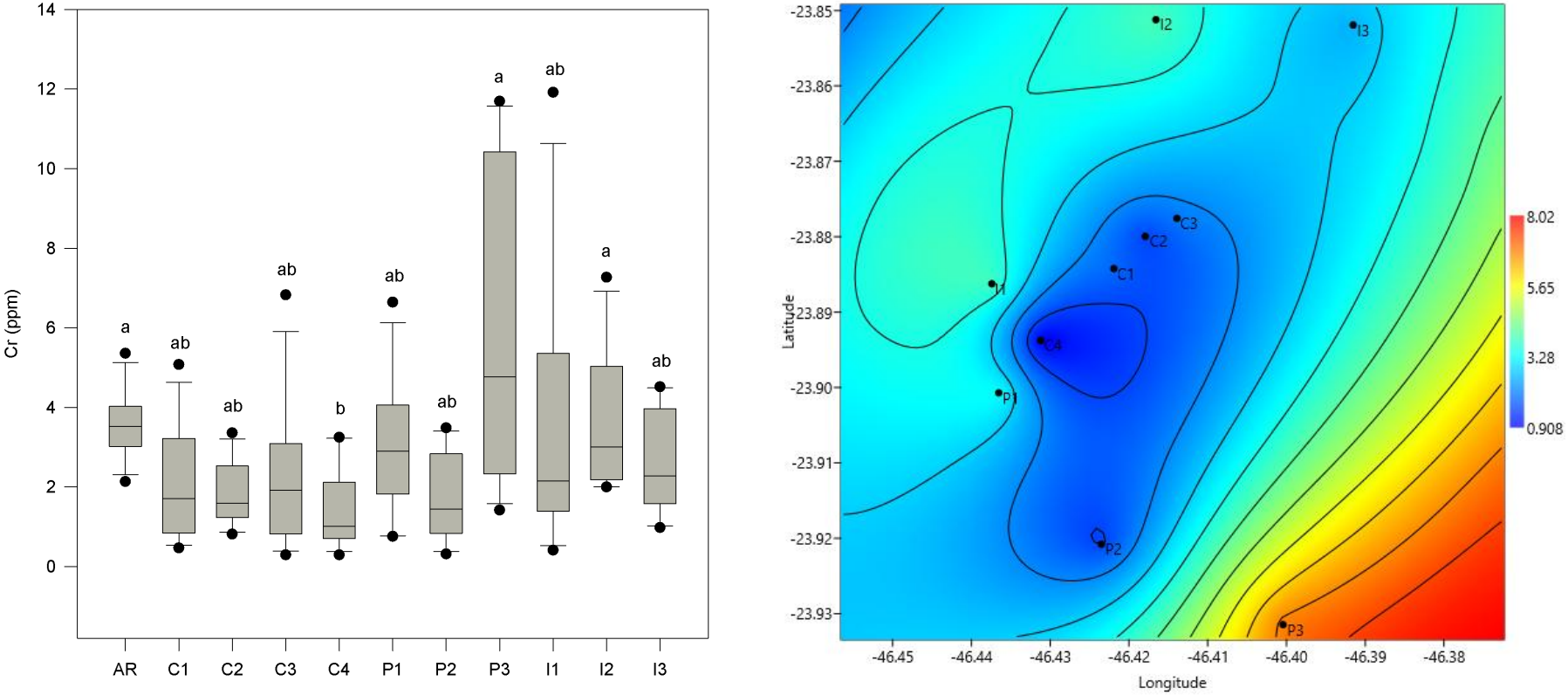

Figura 16. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de cromo em ppm de cada local amostrado

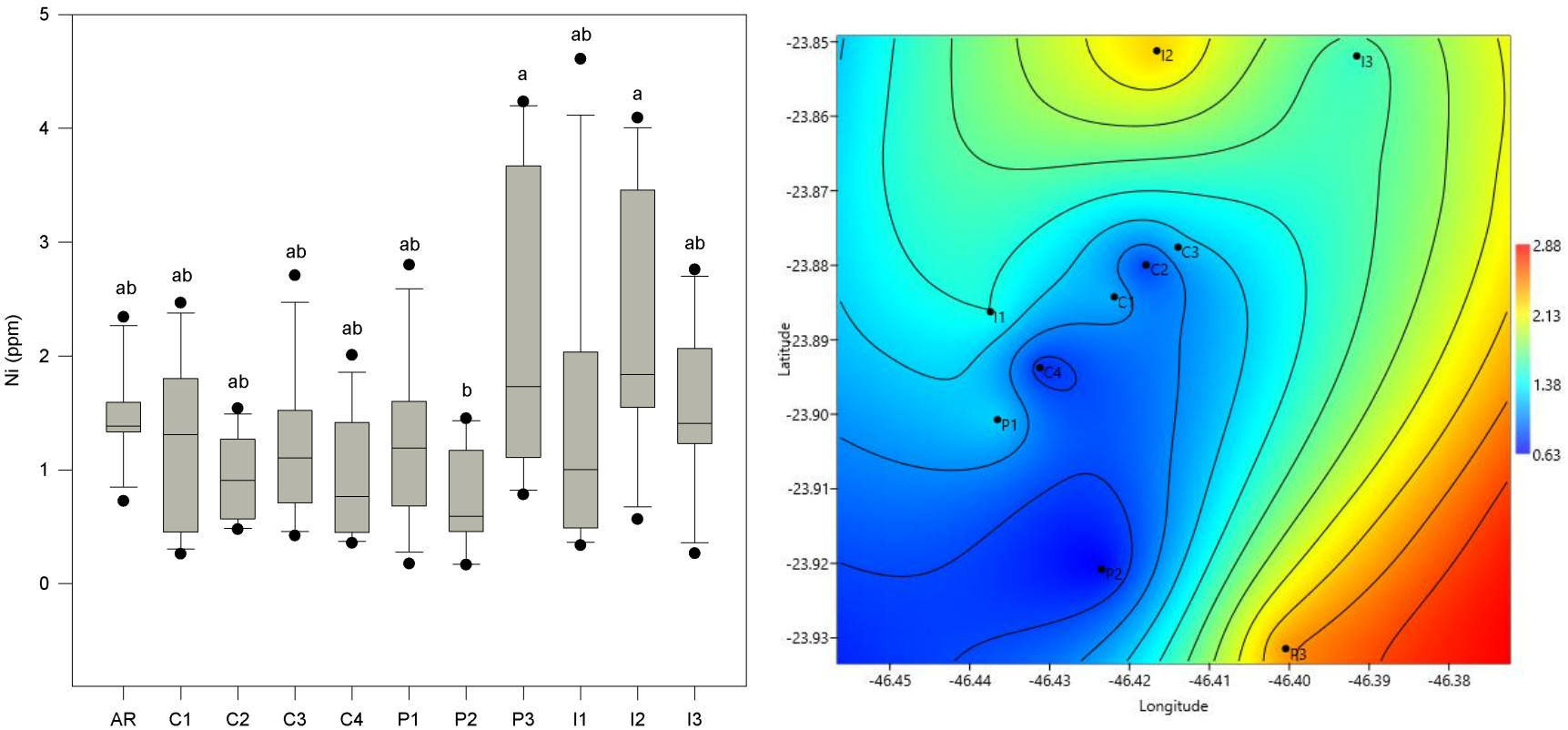

Figura 17. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de níquel em ppm de cada local amostrado

- ***Área rural***

A área rural foi escolhida para ser um local de referência no trabalho, teoricamente menos impactada. Os metais que influenciaram essa região foram As, B, Cr, e Ni. As concentrações medianas dos metais foram: As 1,88 ppm, B 38,56 ppm Cr 3,52 ppm e Ni 1,38 ppm. Essas concentrações foram similares a locais mais próximos a fontes de emissão antropogênicas.

Os elementos As, Cr e Ni estão relacionados fonte de emissão de veículos (Wang et. al. 2006, WHO, 2010, Nakazato et. al. 2016). Por isso, sugere-se que a área sofreu influência de fontes móveis de perturbação, como por exemplo, veículo motorizado utilizados na agricultura movidos a óleo diesel.

- ***Cd, Mn e Pb***

A análise estatística ANOVA Kruskal-Wallis demonstrou que não houve diferença na concentração mediana de Cd Pb e Mn em todo o experimento (figuras 18 a 20).

O elemento Cd apresentou concentração mediana máxima de 0,15 ppm (I3) e mediana mínima de 0,05 ppm (C4). Nakazato et. al. (2018) utilizando como biomonitora a espécie *L. multiflorum* na região industrial de Cubatão apresentou a concentração mediana de Cd de 0,05 ppm. Comparando com o presente trabalho a região industrial apresentou concentração mediana maior (0,14 ppm). A liberação de Cd para o meio ambiente está relacionado a operação de processo de fundição, queima de carvão, queima de óleo e tráfico de veículo (Calvo et. al. 2013, Nakazato et. al. 2016)

A maior concentração mediana de Pb foi de 1,34 ppm (AR) e menor de 0,76 ppm (I2). No estudo de Nakazato et. al. (2016) que utilizaram *P.guajava* na região industrial de Cubatão, a concentração mediana de acúmulo foliar de Pb foi em torno de 0,5 ppm. Esse resultado é semelhante ao encontrado no presente trabalho (I2). Esse elemento é considerado marcador de emissões de refinaria de petróleo, entre outras indústrias petroquímicas e combustão de petróleo e incineração de lixo (Nagajyoti et. al., 2010; Nakazato et. al. 2015).

As maiores concentrações medianas de Mn foram no ponto I3 (108 ppm) e menores no ponto C1 (70,9 ppm). No estudo de Nakazato et.al. (2018) utilizando a espécie *P. guajava* na região de Cubatão apresentou concentrações medianas próximas a 102 ppm, similar ao valor encontrado no presente estudo, na área I3 (108 ppm). Na região metropolitana de Campinas utilizando a mesma espécie, a concentração mediana foi de 63 ppm (Bulbovas et al, 2015). Este elemento está relacionado a emissão de indústria de ferro, queima de óleo (Calvo et. al. 2013)

Devido às concentrações medianas dos elementos Cd, Pb e Mn em todo o experimento não apresentarem diferenças significativas, não foi possível indicar área de risco e/ou fonte de contaminação do elemento na região. Entretanto, os gráficos de contorno indicaram tendências para maiores concentrações de Cd, Pb e Zn na região periférica-industrial.

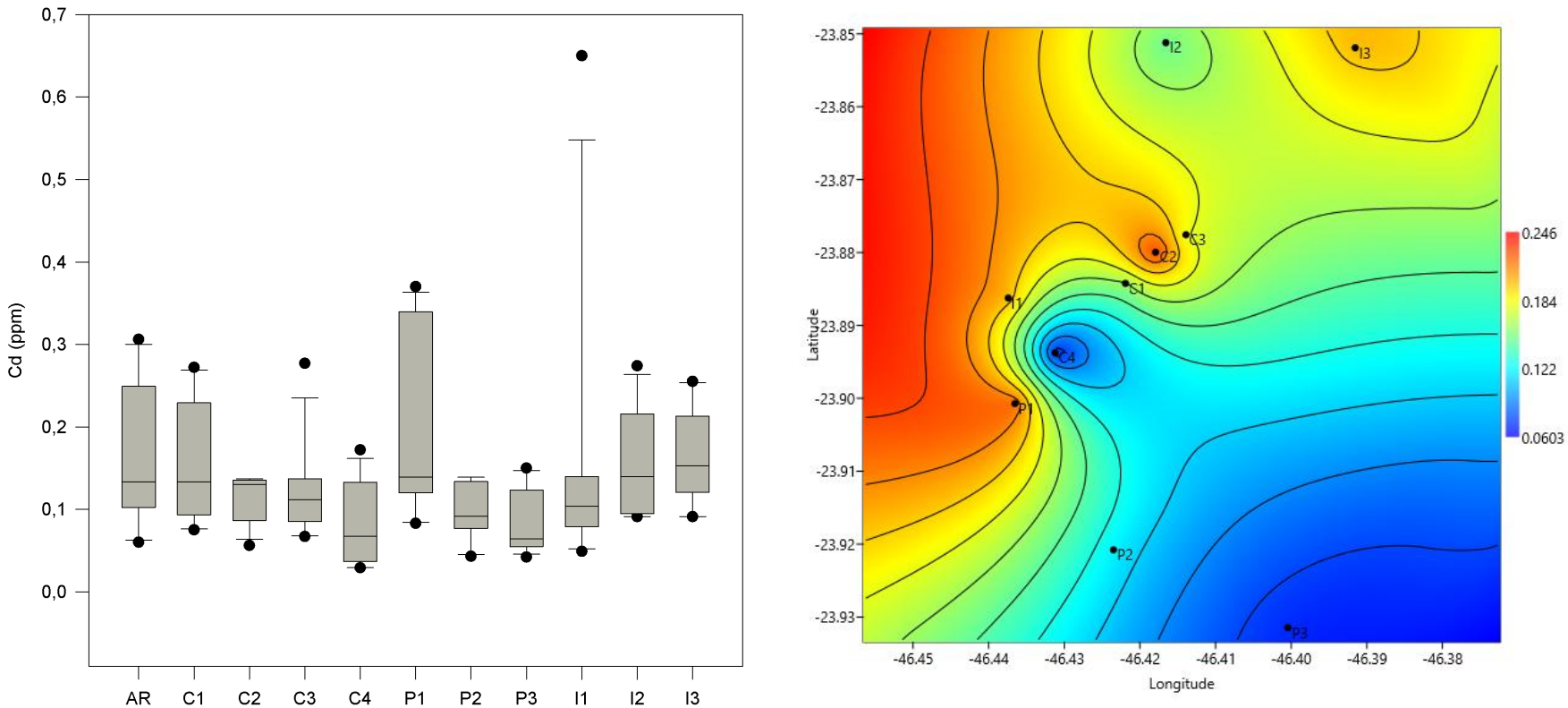

Figura 18. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de cádmio em ppm de cada local amostrado

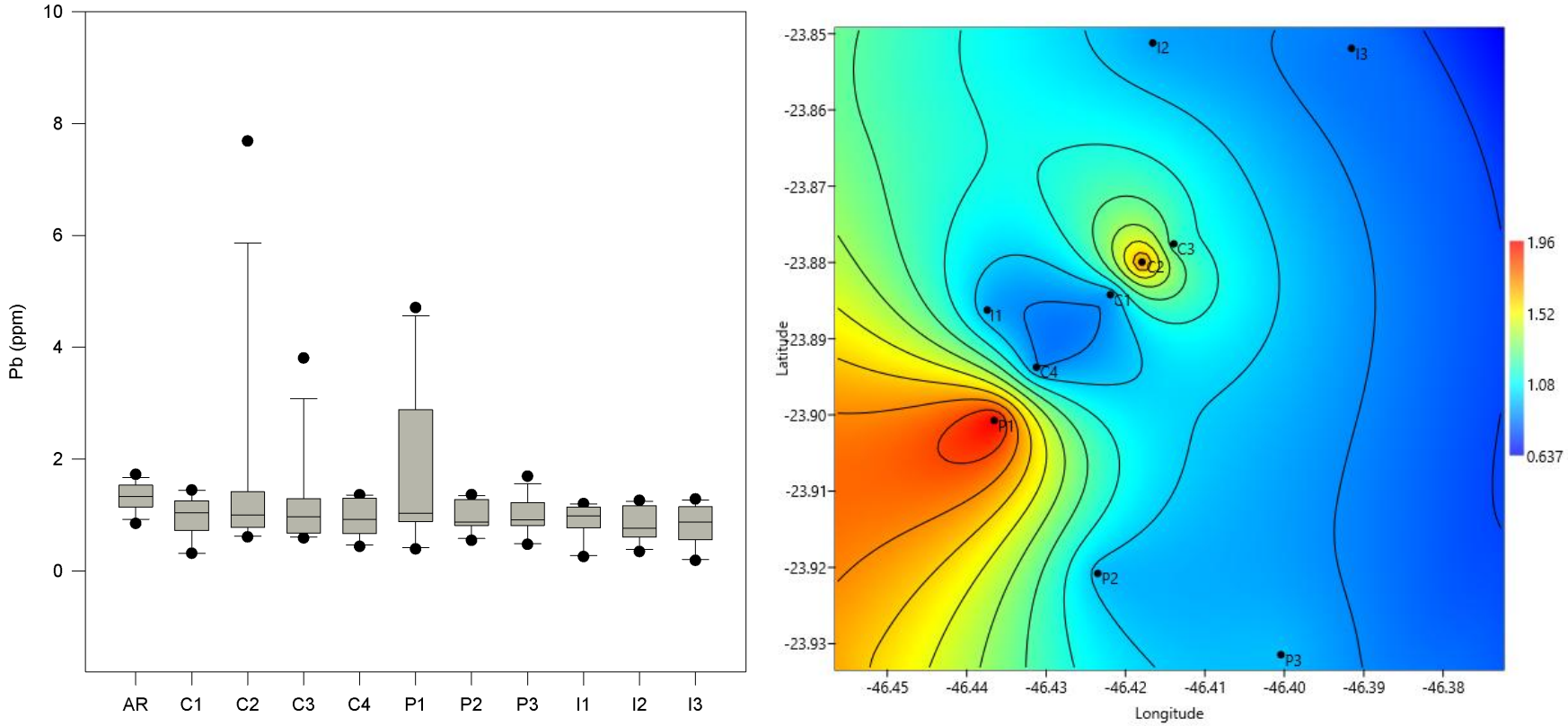

Figura 19. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de chumbo em ppm de cada local amostrado.

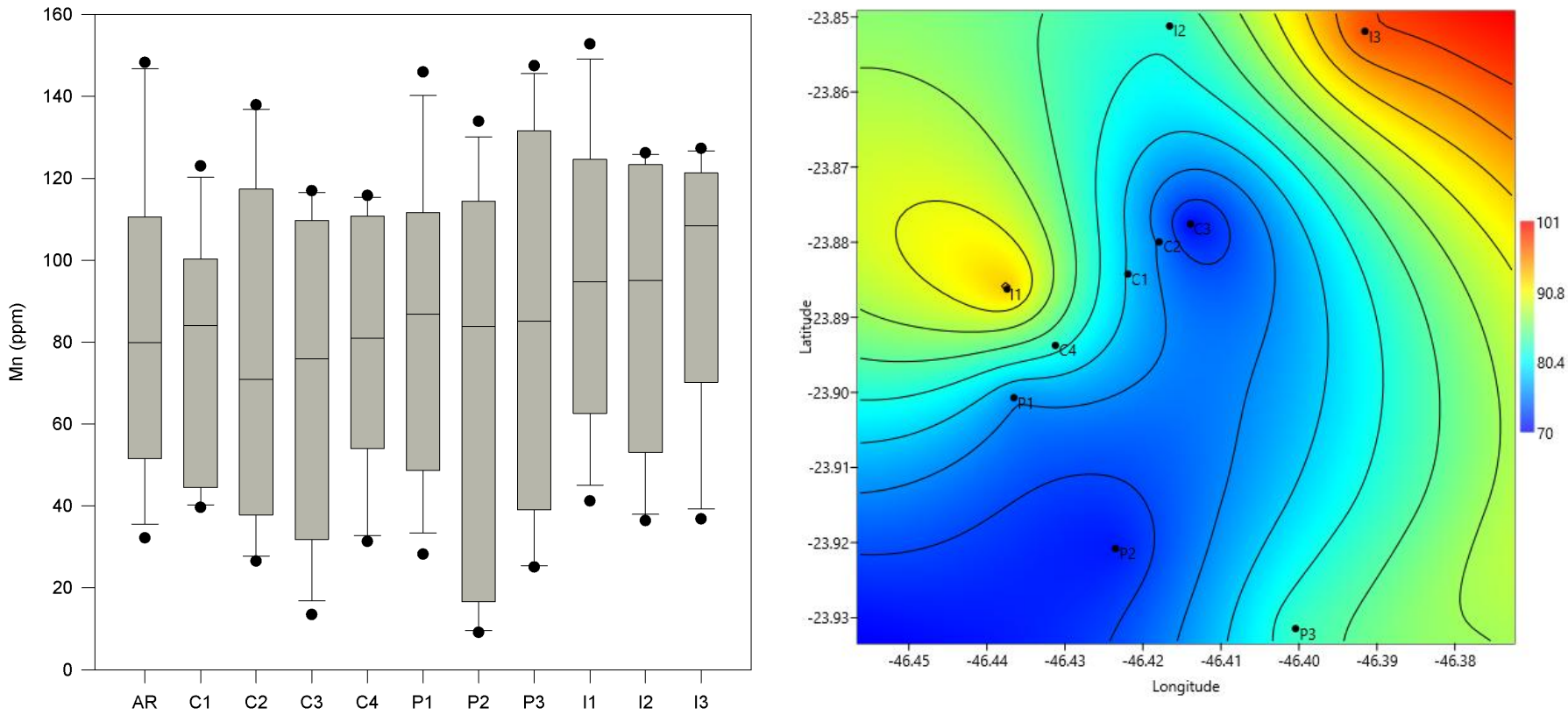

Figura 20. Gráfico Box plot (lado esquerdo) e contorno (lado direito) apresentando as concentrações medianas de manganês em ppm de cada local amostrado.

5.4. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs)

Os resultados obtidos foram agrupados por número de anéis aromáticos presentes em sua estrutura. Os HPAs que foram agrupados em 2-3 anéis foram: naftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno; 4 anéis foram: fluoranteno, benzo(a)antraceno e criseno; 5 anéis foram pireno, benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno. Estes são apresentados na forma de gráficos de box-plot (figuras 19 a 21) e por gráficos de contorno, para apresentar as variações espaciais nas concentrações dos HPAs agrupados.

Através da análise estatística ANOVA on Ranks, foi observado que entre os pontos amostrados não houve diferenças significativas nas concentrações medianas dos HPAs estudados.

A tabela 4 apresenta a somatória da concentração de HPAs que variou entre 2170,4(C2) a 4442,9(I1) ng/g nos pontos amostrados. O valor maior da somatória das concentrações médias de HPAs foi observado na região industrial, mais precisamente no ponto I1, seguido dos locais P3, P1, C3, P2, C4, I2, I3, C1, AR, C3 e C2 respectivamente. Não foi possível quantificar o benzo(a)pireno, importante marcador de fonte móveis de emissão, pelo método proposto.

Para melhor compreensão, os resultados serão apresentados por região estudada:

Tabela 4. Somatória das concentrações médias (ng/g) dos HPAs por área.

ÁREA	Σ 11 HPAs (ng/g)
AR	2686,3
C1	2481,1
C2	2170,4
C3	2279,6
C4	2652,1
P1	3259,1
P2	3057,5
P3	4385,1
I1	4442,9
I2	2640,2
I3	2441,9

- ***Área industrial***

No ponto I1, a somatória das concentrações médias dos 11 HPAs foi de 4442,9 ng/g, essa concentração foi maior que a encontrada no estudo de Desalme et. al. (2013), que pesquisaram a deposição atmosférica dos 11 HPAs em plantas vasculares (*Cedrus deodara*, *Picea abies,* Pinus *halepensi,* entre outras) expostas em área industrial (1600 ng/g). As concentrações também foram maiores que as encontradas por Rinaldi et. al. (2012), que estudaram a eficiência de biomonitoramento de três espécies entre elas a *P.guajava* na região industrial de Cubatão, os resultados mostraram que a *P. Guajava* acumulou 3309 ng/g na somatória de doze HPAs diferentes.

Os HPAs de 2-3 anéis aromáticos são característicos de fontes petrogênicas (provenientes do petróleo e seus derivados) (Zakarias 2002; Wang et al, 2010; Masih et al., 2010). Como pode ser observado na figura 21, o local I1 apresentou uma tendência de concentração maior de HPAs de 2-3 anéis, maior que todos os outros locais amostrados durante o experimento, provavelmente devido a sua proximidade a uma refinaria de petróleo. Comparando os pontos que estavam na região industrial com os demais, apresentaram uma tendência de concentração média maior para 2-3 anéis aromáticos. A porcentagem desses anéis para região industrial foi de 56% para I1, 49% para I2 e 49 % para I3 (figura 21).

A porcentagem dos agrupamentos dos anéis aromáticos (figura 22), indicou que os HPAs de 4 anéis aromáticos influenciaram mais os locais I1 e I2. A área I3 tendeu a ter concentrações maiores de HPAs de 5 anéis aromáticos. Essa tendência pode ser explicada pela presença de um pátio regulador de caminhões, cuja principal função é ser uma plataforma logística para o Porto de Santos, trazendo assim, fontes móveis de perturbação ambiental.

Os HPAs mais pesados de 4 e 5 anéis são atribuídos a fontes pirôgenicas, relacionadas a queima de material orgânico, como por exemplo combustíveis fósseis (Wang et al, 2010). Desse modo, pode ser observado que todos os locais tiveram uma contribuição desses HPAs.

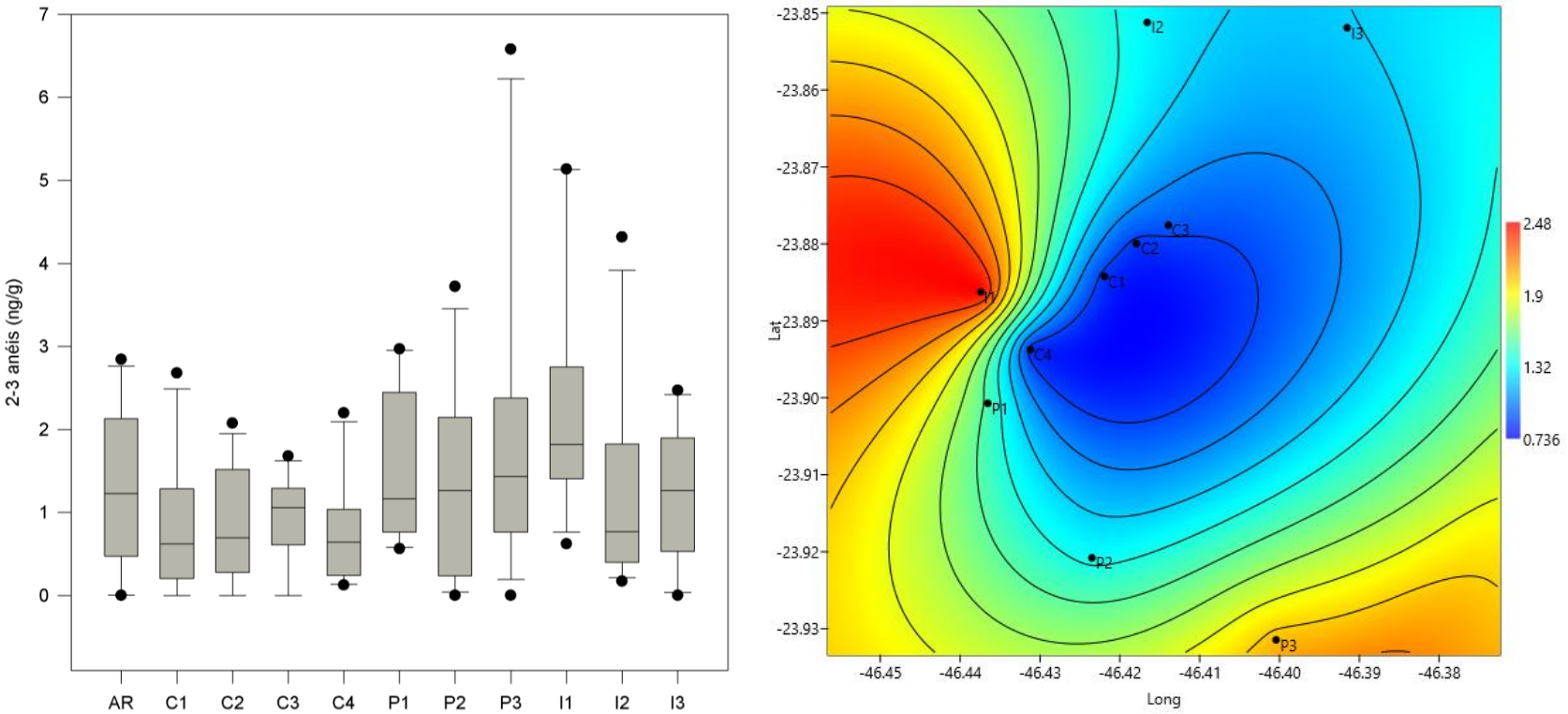

Figura 21. Gráfico box plot (lado esquedo) e gráfico de contorno (lado direito) com a distribuição espacial das concentrações médias de HPA somados em 2-3 anéis no município de Cubatão.

- ***Área periférica***

Na região periférica de Cubatão, o local mais perturbado por HPAs foi o ponto P3, que apresentou a média da somatória de HPAs de 4385,1 ng/g, valor próximo ao ponto I1. A média da somatória das concentrações média de HPAs foi de 3259,1 ng/g para o local P1 e 3057,5 ng/g no P2.

O perfil de concentração dos anéis aromáticos na área P1 (figura 22) foi de 45%, 40% e 15% para 2-3, 4 e 5 anéis respectivamente. Para o local P2 foi de 43%, 42 e 15% anéis respectivamente. Para área P3, o perfil foi um pouco diferente, sendo 47%, 37%, 16% para 2-3, 4 e 5 anéis respectivamente.

É possível observar no gráfico de contorno (figura 22) que toda área periférica apresentou maior tendência ao acúmulo de HPAs de 4 anéis aromáticos em comparação aos demais pontos.

Os trabalhos de Mihankhah et al. (2019), Wang et al. (2011); Khanal et. al. (2018) demonstraram que em regiões residenciais apresentaram o perfil de concentração maior para os HPAs leves com 2-3 anéis aromáticos. Assim, esses resultados se mostraram análogos aos resultados presentes neste trabalho.

Em todo o experimento, a região P3 apresentou maior tendência nas concentrações tanto para os HPAs mais leves (2-3 anéis) que são provenientes de fontes petrôgenicas, como para os mais pesados (4 e 5 anéis) que são liberados por fontes pirôgenicas. Esse resultado pode ser atribuído à localização do ponto, que está às margens da principal rodovia que leva ao porto de Santos, ocasionando intenso tráfego de veículo. A dispersão do particulado deve ser levada em consideração, visto que os HPAs leves podem ser carregados mais facilmente para áreas mais distantes, sugerindo que a influência de HPAs com 2-3 anéis possam estar vindo do Polo industrial de Cubatão e da região portuária de Santos (Ravindra et al 2008, Buchananet al., 2002; Graham et al., 2004; Grennfelt and Hov, 2005).

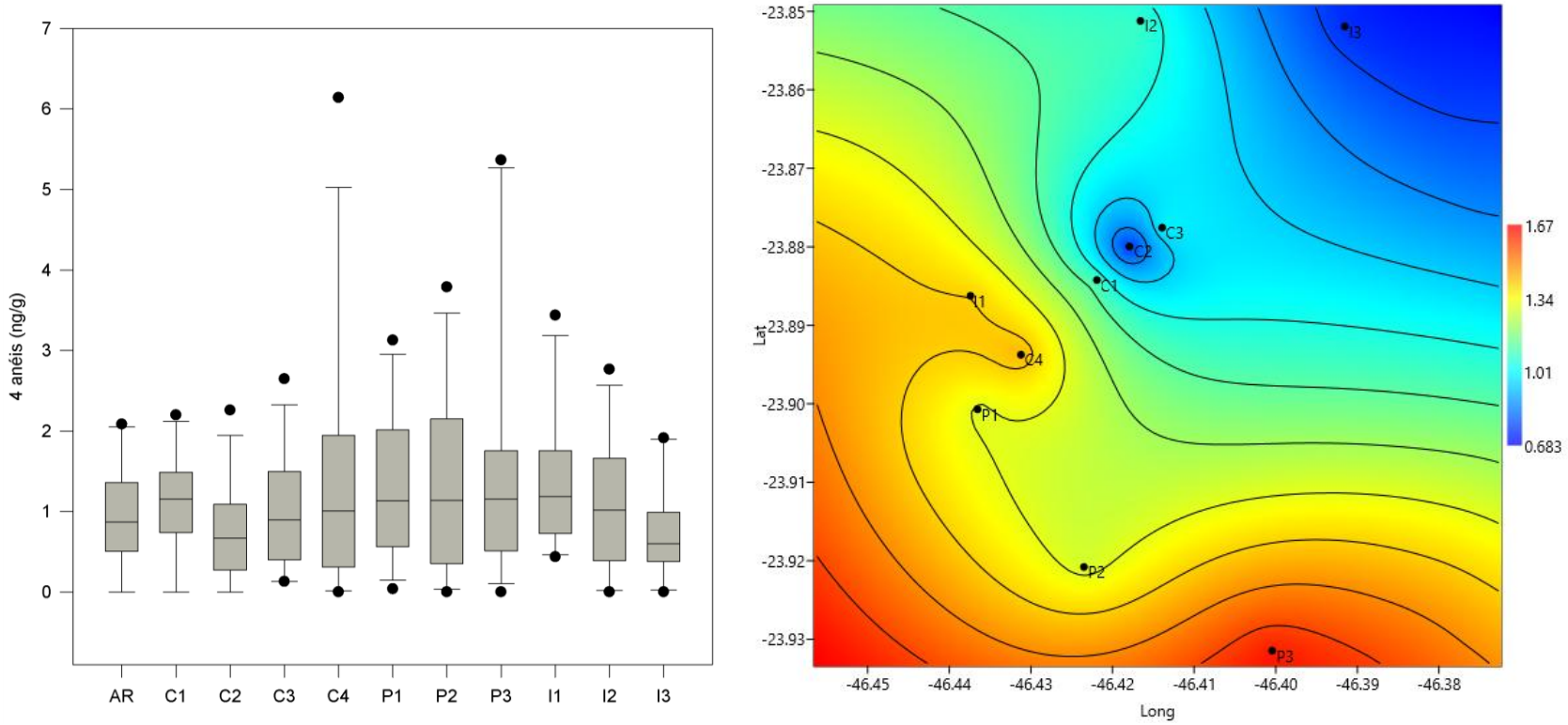

Figura 22. Gráfico box plot (lado esquerdo) e gráfico de contorno (lado direito) com a distribuição espacial das concentrações médias de HPA somados em 4 anéis no município de Cubatão

- ***Área Central***

Os maiores valores médios da somatória das concentrações de HPAs na área Central foi 2652,1 ng/g em C4, seguido de 2481 ng/g em C1, 2279 ng/g em C3 e menor 2170,2 ng/g em C2.

Como pode ser observada nas figuras 21 e 22, a área central apresentou menor tendência nas concentrações de HPAs mais leves, e maiores para 4 e 5 anéis (figura 23). O ponto C1 obteve o perfil de 34% 44% e 22% para 2-3, 4 e 5 anéis, respectivamente. Esse perfil é compatível com o encontrado em regiões comerciais discutidos nos trabalhos de Mihankhah et al. (2019) e Wang et al. (2011); neles houve uma predominância dos HPAs com 4 anéis aromáticos, resultado similar ao encontrado neste trabalho (figura 22).

Entre os locais na região central, o ponto C2 apresentou uma maior tendência nas concentrações médias para 5 anéis (figura 23). Veículos leves movidos à gasolina são as fontes dominantes de PAHs de maior peso molecular (Ravindra et al., 2008).

O perfil de distribuição de números de anéis aromáticos no trabalho de Shabbaj et. al. (2018) em áreas comerciais foi semelhante ao presente estudo em torno de 30%, 40% e 20% para 2-3, 4 e 5 anéis, aromáticos respectivamente.

É sugerido que essas tendências apresentadas representam o tráfego intenso da região (HPAs pesados) e os HPAs leves retratam a influência das emissões vindas da área industrial.

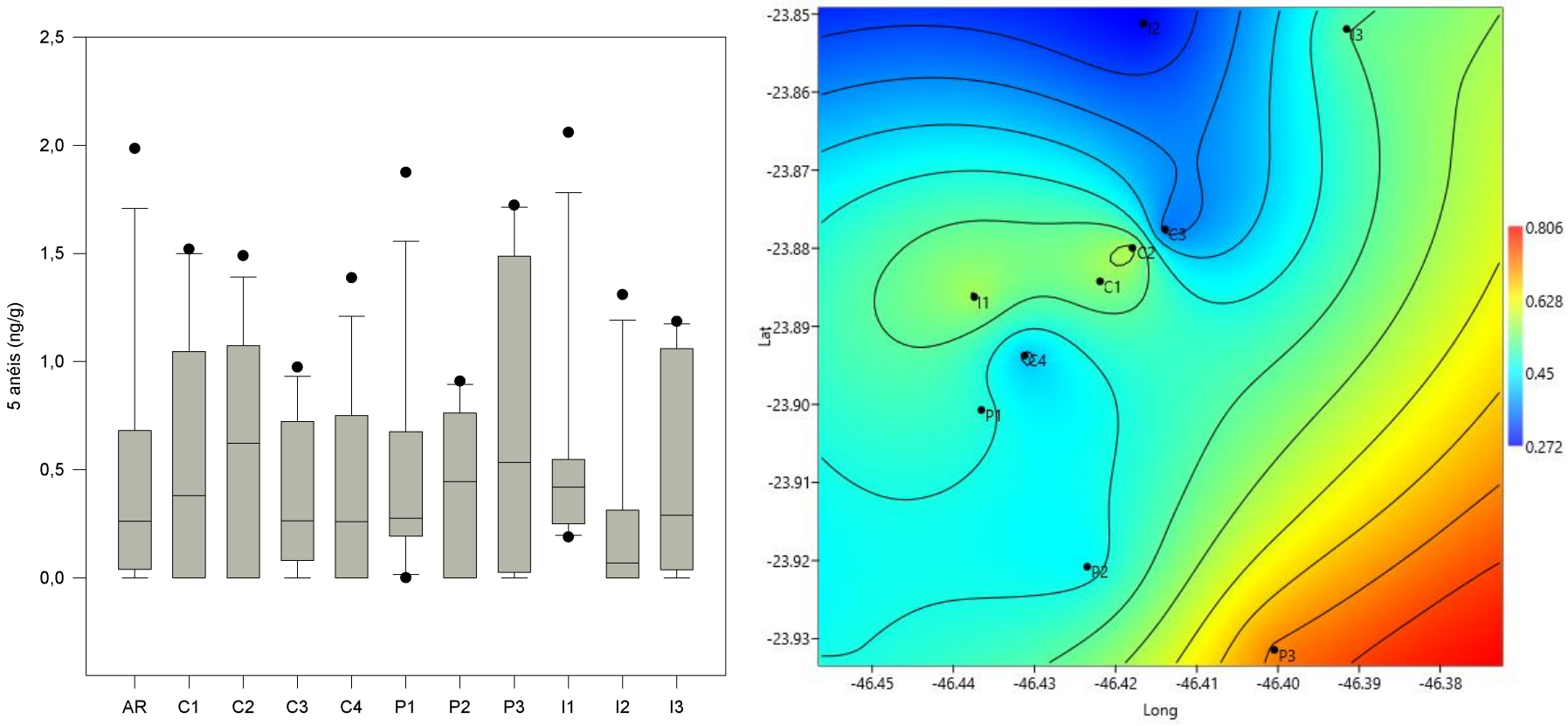

Figura 23. Gráfico box plot (lado esquerdo) e gráfico de contorno (lado direito) com a distribuição espacial das concentrações médias de HPA somados em 5 anéis no município de Cubatão

- ***Área rural (AR)***

As concentrações médias da somatória das concentrações de HPAs foi de 2642 ng/g, valor próximo ao encontrado na área industrial. Como observado na figura 24, o local apresentou uma maior tendência nas concentrações de HPAs com 2-3 anéis aromáticos. O perfil de distribuição de anéis aromáticos foi de 48%, 35% e 17 %, respectivamente. No trabalho de Mihankhah. et al. (2019), a área rural, apresentou um perfil diferente do presente trabalho: 82%, 12% e 6 por para 2-3, 4 e 5 anéis aromáticos.

Os HPAs leves podem ter origem natural, como por exemplo, o NAF, FEN e PER, compostos esses considerados importantes indicadores da síntese natural de HPAs em regiões tropicais (Azuma et al. 1996, Wilcke et al. 2000). A predominância de HPAs individuais como NAF em microorganismos e plantas podem ser uma considerável fonte de HPAs em áreas remotas ou isoladas de fontes antropogênicas de contaminação (Krauss et al. 2005).

Ainda assim, sugere-se que além de fontes naturais, a área rural sofra influência de fontes móveis de emissão. Sendo assim, pouco eficiente para ser considerado um local de referência. Uma vez que, como descrito anteriormente, as concentrações de metais analisadas na área rural, indicaram fontes antropogênicas e que as principais fontes de HPAs mais leves estão relacionadas às emissões por caminhões movidos a diesel (Miguel et al. 1998; Ravindra et. al. 2008).

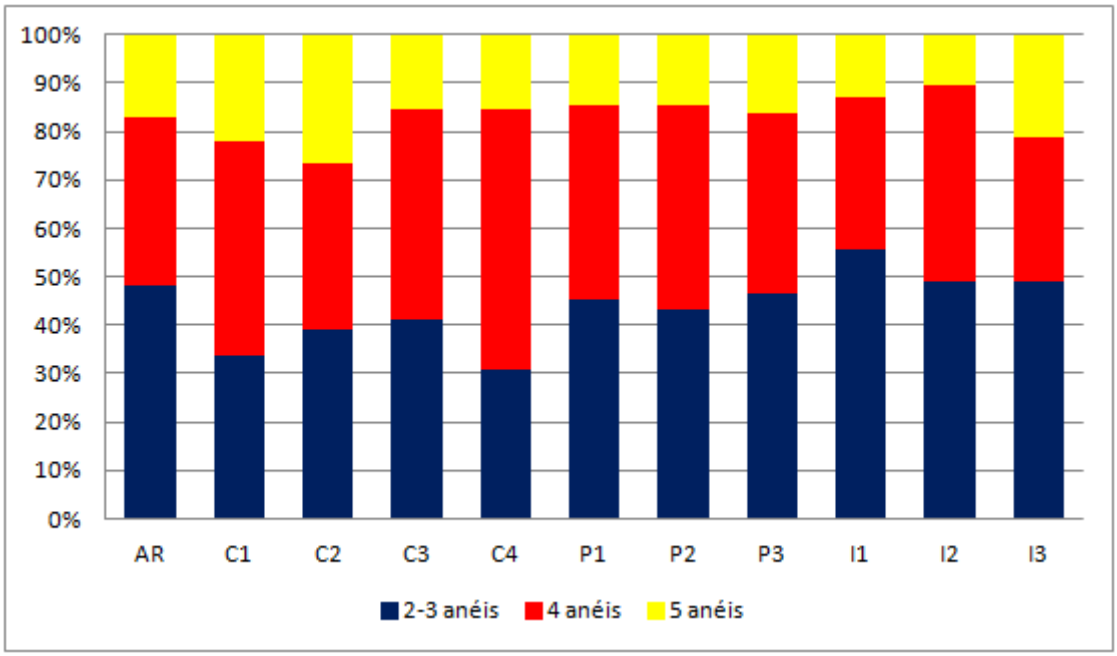

Figura 24. Representação em porcentagem das concentrações de HPAs agrupados por números de anéis aromáticos.

5.4.1. Fontes de emissões de HPA

Em geral, as emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente podem ocorrer através de duas possíveis fontes antropogênicas: pirogênica e petrogênica. Diferentes estudos vêm utilizando razões de HPAs individuais com o intuito de identificar e calcular possíveis fontes de origem desses contaminantes (Budzinski et al. 1997, Page et al. 1999, Readman et al. 2002). A utilização dessas razões está baseada na temperatura de formação dos HPAs, levando-se em conta a estabilidade química individual de cada composto (Yunker et. al. 2002)

Os autores Luo et al., (2008); Yunker et al. (1999); Meire et al. (2008) descreveram as razões entre FEN/ ANTR + FEN; FLT/PIR + FLT; CRIS/CRIS + BaA e apontaram possíveis fontes de emissão. Essas razões são aplicadas amplamente em trabalhos encontrados na literatura para estimar a origem dos HPAs (Dias 2015; Meincke 2018; Mihankhah et. al. 2020).

O FEN e o ANT podem ser co-gerados em processos pirogênicos ou petrogênicos, porém em proporções que variam de acordo com as características e condições da fonte geradora. O FEN é predominantemente formado em processos de maturação da matéria orgânica a baixas temperaturas (27 °C, fonte petrogênica), rendendo razões ANT/ANT + FEN < 0,10. Processos de alta temperatura (427 °C - 727 °C, combustão e pirólise), favorecem o aumento da produção de ANT e o valor da razão ANT/ANT + FEN alcança valores > 0,10. Dessa maneira, pode ser estabelecido que valores para as razões ANT/ANT + FEN < 0,10 estão relacionadas com origens petrogênicas e a razão ANT/ANT + FEN > 0,10 está relacionada a fontes pirogênicas (Budzinski et. al., 1997). A razão FLT/PIR + FLT também é aplicada para diferenciar a origem dos HPA entre pirogênica ou petrogênica. Valores para a razão FLT/PIR + FLT são < 0,4 para a maioria das amostras de petróleo e acima de 0,5 na combustão de pneus madeira, querosene, carvão e grama. Valores dessa razão entre 0,4 e 0,5 são atribuídos à combustão de gasolina, diesel e óleo cru (Yunker e Macdonald, 2003). A razão entre os isômeros BaA/BaA+ Cris com valores menores que 0,2 para a razão BaA/BaA

+ Cris são atribuídos a petróleo e seus derivados, enquanto os resultados entre 0,2 e 0,35 pode indicar fontes de petróleo ou combustão e por último valores acima de 0,35 são atribuídos a combustão. (Yunker e Macdonald, 2003; Budzinsky et al., 1997).

Assim, com a finalidade de discriminar possíveis fontes de HPAs, foram calculadas razões das concentrações de HPAs presentes nas folhas *de P. guajava.* As razões utilizadas no presente estudo foram: FLT / FLT+PIR ANT / ANT + FEN e BaA / BaA +CRI. Na tabela 5 são apresentados os parâmetros utilizados bem com suas razões para indicar a possível origem dos HPAs nas plantas *P. guajava*

Tabela 5. Valores diagnósticos para interpretação da fonte de HPA para os pontos de amostragem no município de Cubatão

Local	FLT/ PIR+FLT	ANT/ FEN+ANT	BaA/ CRI+BaA	FLT/ PIR+FLT	ANT/ FEN+ANT	BaA/ CRI+BaA
AR	0,45	0,44	0,64	Combustível fóssil	Pirogênico	Pirogênico
C1	0,32	0,03	0,75	Petrogênico	Petrogênico	Pirogênico
C2	0,46	0,38	0,62	Combustível fóssil	Pirogênico	Pirogênico
C3	0,63	0,75	0,61	Pirogênico	Pirogênico	Pirogênico
C4	0,37	0,45	0,44	Petrogênico	Pirogênico	Pirogênico
I1	0,59	0,81	0,63	Pirogênico	Pirogênico	Pirogênico
I2	0,40	0,46	0,76	Combustível fóssil	Pirogênico	Pirogênico
I3	0,48	0,28	0,73	Combustível fóssil	Pirogênico	Pirogênico
P1	0,61	0,67	0,79	Pirogênico	Pirogênico	Pirogênico
P2	0,24	0,42	0,52	Petrogênico	Pirogênico	Pirogênico
P3	0,73	0,56	0,64	Pirogênico	Pirogênico	Pirogênico

- ***Área Central***

Na região central (pontos C2, C3 e C4) é possível observar a tendência de presença predominante de fontes pirogênicas. No ponto C1, a razão de FLT/ (FLT+PIR) e FEN/(FEN+ANT) foi de 0,32 e 0,03 respectivamente. De acordo com Yunker e Macdonald (2003), Budzinski et al. (1997) é possível afirmar que a principal fonte de emissão é petrogênica. A região é

essencialmente comercial, além de intenso tráfego de veículos; o ponto C1 estava em frente ao um posto de gasolina. Consequentemente, existe risco de volatilização dos componentes dos combustíveis. Esses valores também foram encontrados em uma área comercial semelhante em Teerã (Mihankhah et al., 2020).

- ***Área Industrial***

Na região industrial, todas as razões tiveram o resultado apontando para fonte pirogênica, justificado pelas suas próprias atividades, através das quais desenvolvem processos pirogênicos mais variados, como por exemplo, queima de óleo combustível e carvão e refinaria de petróleo. No ponto I2, cuja razão diagnóstica de FLT/FLT+PIR foi 0,4, é proveniente de fonte pirogênica, mais especificamente oriunda de combustão de combustível fóssil (Macdonald, 2003; Budzinsky et al., 1997). Como já descrito anteriormente, esse local é caracterizado por grande movimento de caminhões e próximo à rodovia de trânsito intenso.

- ***Área Periférica***

A região periférica apresentou a maior parte das razões diagnósticas apontando para fontes pirogênicas. Nos pontos P1 e P3 o valor diagnóstico para FLT/PIR+FLT foi 0,61 e 0,73 respectivamente. Os autores Budzinsky et al.(1997) e Yunker et. al. (2002), descrevem que razões entre FLT/PIR+FLT >0,5 são provenientes de fontes pirogênicas, especificamente queima de carvão, pneu, querosene, grama e madeira. O ponto P2, localizado às margens da Rodovia que faz interligação no sistema Anchieta-Imigrantes, apresentou a razão entre FLT/PIR+FLT = 0,24. Esse resultado indica fonte de emissão petrogênica, que provavelmente evidencia a presença de tráfego intenso de veículos automotores, por processo de volatilização de petróleo e seus derivados próximo ao local.

Vale ressaltar que o estudo de Katsoyiannis et. al. (2011) demonstraram que em áreas onde são submetidas a diversas atividades, a reatividade dos HPAs juntamente com a mistura complexa de poluentes emitidos e ação de fatores ambientais, prejudica a eficácia do uso das razões diagnósticas. Devido à região de estudo apresentar tais características, as inferências sobre a origem dos HPAs devem ser avaliadas com cautela.

Identificar a degradação da qualidade do ar é um desafio. O uso de metodologias diversificadas é recomendado para um diagnóstico mais completo, bem como, profundo.

6. CONCLUSÃO

O trabalho concluiu que a Região Central composta por (C1, C2, C3, C4, P1 e AR) apresentou maior influência dos metais As B e Zn. A área C1 apresentou maior risco para As e B em relação às demais áreas. Esses dois elementos são provenientes de fontes industriais de emissão, adicionalmente B tem contribuição de fonte natural de emissão. A área P1 apresentou maior risco para o elemento Zn, este está relacionado à emissão industrial e tráfego de veículos. A Região Periférica-Industrial composta por I1, I2, I3, P2 e P3 apresentou maior influência de Cr e Ni. A área de maior risco para Cr foi o local P3. Para Ni foi o local I2. Os elementos Cr e Ni são emitidos tanto de fontes industriais, como móveis.

A análise estatística ANOVA on Ranks não demonstrou diferenças nas concentrações de HPAs entre todos os 11 pontos amostrados. O local com maior abundância de HPAs totais foi I1. O perfil de distribuição de HPAs indicou que na região industrial houve predominância de HPAs mais leves, considerados petrogênicos, na região Central e Periférica houve contribuição maior de HPAs mais pesados, pirogênicos. Através das razões diagnósticas, conclui-se que na maioria dos locais houve fontes pirogênicas de emissão.

A Área Rural, local de referência, sofreu influência maior dos elementos As, B, Cr e Ni. As concentrações foram similares a locais mais próximas a fontes de emissão antropogênicas. Para HPAs, esta área sofreu maior contribuição de HPAs mais leves, que podem ter origem de fonte natural ou antropogênica. Por isso, sugere-se que a área sofreu influência de fontes móveis de perturbação, como por exemplo, veículo motorizado utilizados na agricultura movidos a óleo diesel.

Referências

ADRIANO, D.C. Trace elements in the terrestrial environment. New York: Springer, 1986.

ALI, N. A.; AHMED, O. E.; DOHEIM,M. M. Evaluation of poly-aromatic hydrocarbons (PAHs)in the aquatic species of Suez Gulf water along El-Sokhnaarea to the Suez refineries. Environmental Monitoring and Assessment, v.186, p. 1261–1269, 2014.

ALONSO, C. D. & GODINHO, R. A evolução da qualidade do ar em Cubatão. Química Nova, v.15, p. 2-6, 1992.

ALVES, C**.** Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. Química Nova, v.28, p. 859-870, 2005.

ALVES DD, OSORIO DMM, RODRIGUES MAS, ILLI JC, BIANCHIN L, BENVENUTI T Concentrations of PM2.5–10 and PM2.5 and metallic elements around the Schmidt Stream area, in the Sinos River Basin, southern Brazil. Brazilian Journal of Biolology, v.75 p.43–52. 2015

ALVES, C. F. T. A. Relatório de Atividade Profissional De acordo com o despacho RT-38/2011 Mestrado em Ciências – Formação Contínua de Professores, 2018.

AMATO, F., PANDOLFI, M., ESCRIG, A., QUEROL, X., ALASTUEY, A., PEY, J.,PEREZ, N., HOPKE, P. K. Quantifying road dust resuspension inurban environment by Multilinear Engine: a comparison with PMF2. Atmosphere Environment, 43, p. 2770–278031, 2009.

AHN, Y.C., LEE, J.K.. Physical, chemical, and electrical analysis of aerosol particles generated from industrial plants. J. Aerosol Sci. 37,p. 187–202, 2006

AITKEN, J. On improvements in the apparatus for counting the dust particles in the atmosphere. Proc. R. Soc. Edinb. 16, p.135–172., 1890

ANDRADE, F., ORSINI, C., MAENHAUT, W. Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo city, Brazil.Atmospheric Environment, 28, p. 2307-2315. 1994.

ANDRADE, S. J., CRISTALE, J., SILVA, F. S., JULIÃO ZOCOLO, G., & MARCHI, M. R. R. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. Atmospheric Environment, v.44, p.2913-2919, 2010.

ANDRAL, B., STANISIERE, D., SAUZA DE, Y.,DAMIER, E.,THEBAULT,H.,GALGANI, F.,BOISSERY. Monitoring chemical contamination

levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. Marine Pollution Bulletin 49, p. 704–712. 2004.

ARAUJO, A. L. L., FERNANDES, E. J., BACCHI, M. A. Status of chemical elements in Atlantic Forest tree species near an industrial complex. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 278, p. 429–433, 2008.

ARNDT, B. BRETTHEUER,B. RUTHSAZT, L. Steubing (eds.).Biological monitoring: Signals from the environment. Vieweg & Sons, Eschborn, p. 199-298, 1996.

ARTICO, L.L; KOMMLING, G.; MIGITA, N.A.; MENEZES, A.P.S. Toxicological Effects of Surface Water Exposed to Coal Contamination on the Test System *Allium cepa,* Water air and soil pollution. v.229, p. 248-268, 2018.

AZUMA, M.; TOYOTA, Y.A. & KAWATO, S. Naphthalene – a constituent of Magnólia flowers. Phytochemistry, 42,p. 999-1004, 1996.

BAEK, S. O. FIELD, R. A , GOLDSTONE, M. E. ,KIRK, P. W. ,LESTER, J. N. , PERRY,R. a review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. Water, Air, and Soil Pollution, 60, p. 279-300,1991.

BAIRD, C. Environmental Chemistry. Nova Iorque: W.H. Freeman and Company, p. 557, 1998.

BAIRD, C. A química e a poluição do ar na troposfera. *In*: C. Baird (ed.) Química Ambiental. Bookman, Porto Alegre, p.107-123, 2002.

BAKER, A.J.M., M.C., GRATH, S.P., REEVES, R.D., SMITH, J.A.C. Metal hyperaccumulator plants: a review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal polluted-soils. In: Norman Terry, Gary, S. Banuelos (Editors), Phytoremediation of Contaminated Soil and Water, London: Lewis Publishers, p. 85-107, 2000.

BASHA, S., JHALA, J., THORAT, R., GOEL S, TRIVEDI, R., SHAH K, MENON, G., GAUR, P., MODY, K. H., JHA, B. Assessment of heavy metal content in suspended particulate matter of coastal industrial town,Mithapur, Gujarat, India. Atmospheric Reserch, v.97,p.257–265, 2010.

BECKWITH, P.R., ELLIS, J.B., REVITT, D.M. Particle size distribution of Cu, Pb and Zn across aroad surface. Abstract of the International Conference Heavy Metals in the Environment, Athens 1, p.174–176, 1985.

BENINCASA, M.M.P. Análise de crescimento de plantas (noções básicas). Jaboticabal: FUNEP, p. 41, 2003.

BIRANI, S. M.; FERNANDES, A. R.; DE SOUZA BRAZ, A. M.; PEDROSO, A. J. S.; ALLEONI, L. R. F. Available contents of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon. Chemie der Erde - Geochemistry, v. 75, p. 143-151, 2015.

BOSCO, M.L., VARRICA, D. Case study: inorganic pollutants associated with particulate matter from an area near a petrochemical plant. Environment Reserch,v.99, p. 18-30, 2005.

BRANDÃO, S., BULBOVAS, P. LIMA, M E L DOMINGOS, M. Biochemical Leaf Traits as Indicators of Tolerance Potential in Tree Species from the Brazilian Atlantic Forest against oxidative environmental stressors. Science Total Environmental, v.575, p. 406-417, 2017.

BRASSEUR GP, ORLANDO JJ, TYNDALL GS. Atmospheric Chemistry and Global Change. Oxford University Press, Inc., 1, p. 654, 1999.

BUCHANAN, C. M., BEVERLAND, I. J., HEAL, M.R. The influence of weather-type and long-range transport on airborne particle concentrations in Edinburgh, UK. Atmospheric Environment, v.36, p. 5343–54, 2002

BUDZINSKI, H., JONES, I., BELLOCQ, C., PIÉRARD, P.GARRIGUES. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. Marine Chemistry, 58, p. 85-97, 1997.

CALABUIG, G. Medicina Legal y Toxicologia. Barcelona: E. Villanueva Canadas, Masson, 6.ed., p.1394, 2004.

CALLÉN, M. S., LOPEZ, J. M., ITURMENDI, A. M. M. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area, Environmental Pollution, v. 183, p. 166-174,2013.

CALVELO, S. & LIBERATORE, S. Applicability of in Situ or transplanted lichens for assessment of atmospheric pollution in Patagonia, Argentina. Journal of Atmospheric Chemistry, 49,p.199-219. 2004

CALVO, A.I., ALVES, C., PONT, V., FRAILE, R. Reserch on aerosol sources and a chemical composition : past, current and emerging issues. Atmospheric Reserch, 120, p.1-28, 2013.

CARRERAS, H., PIGNATA, M. L. Biomonitoring of heavy metals and air quality in Cordoba City,Argentina, using transplanted lichens.Environmental Pollution. 117, p. 77-87, 2002.

CASTANHO, A.D.A. Determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo,1999.

CEPAL. Comissão Econômica para América Latina e Caribe, p. 220, 2015

CETESB. Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2007. Série Relatórios. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. p. 284, 2008.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2010. Série Relatórios. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2011.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Biomonitoramento da vegetação na região de Cubatão: fluoreto, cádmio, chumbo, mercúrio e níquel 2012 – 2013. Série Relatórios. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2015.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Biomonitoramento da vegetação na região de Cubatão Fluoreto atmosférico na região de Cubatão: biomonitoramento da vegetação e taxas atmosféricas 2016 Série Relatórios. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 2018.

CHENG, M. S. C. Desafios da gestão da qualidade do ar: dinâmicas e padrões de qualidade do ar no município de Cubatão e entorno, Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo. 2015.

CONAMA, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE .Resolução N.º 003 de 28 de junho de 1990. Estabelece padrões de qualidade do ar para controle de poluentes atmosféricos. Define as classes de qualidade do ar, bem como as quantidades máximas permitidas em cada uma. Disponível em <http://www2.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html> acessado em 09/02/2020

DAISY, H.B.; STROBEL, G.A.; CASTILLO, U.; EZRA, D.; SEARS, J.; WEAVER, D.K. & RUNYON, J.B. Naphthalene, an insect repellent, is produced by Muscodor vitigenus, a novel endophytic fungus. Microbiology, 148, p. 3737–3741, 2002.

DA SILVA, C. N., LOBATO, A. C., LAGO, R. M., CARDEAL, Z.L., de Quadros, A. L., Ensinando a Química do Efeito Estufa no Ensino Médio: Possibilidades e Limites, Química Nova na Escola, 31(4), 268-274, 2009.

DE NICOLA, F., MAISTO, G., PRATI, M.V. & ALFANI, A.. Leaf accumulation of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Quercus ilex L. Environmental Pollution 153, 376-383. 2008.

DESALME, D., BINET, P., CHIAPUSIO, G. Challenges in Tracing the Fate and Effects of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Deposition in Vascular Plants.Sci. Technol., 47 (9), p. 3967–3981, 2013.

DE TEMMERMAM L, BELL JNB, GARREC JP, KLUMPP A, KRAUSE GHM, TONNEIJCK AEG. Biomonitoring of air pollutants with plants – considerations for the future. In: Procedings of Eurobionet 2002 – Urban air pollution, bioindication and environmental awareness. A. Klumpp, W. Ansel, G. Klumpp (eds). p. 337 – 373, 2004.

DIAS, A. P. L. Aporte e remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em fragmentos florestais na região metropolitana de Campinas –SP.Tese de doutorado. Instituto de Botânica da Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2015.

DIAS, A. P. S., RINALDI, M. C. S. & MORAES, R. M. Alterações bioquímicas associadas a injúrias foliares visíveis em plantas jovens de *Psidium guajava* 'Paluma' mantidas em ambiente contaminado por ozônio. Hoehnea, v.34, p.231-238, 2007.

DÍAZ, M. I., HOLM, P. E., BARRIO-PARRA, F. MIGUEL, E. urban allotment gardens for the biomonitoring of atmospheric trace element pollution.Journal of Environmental Quality. P.222-233, 2019.

DOMINGOS M, KLUMPP A, KLUMPP G. Air pollution impact on the Atlantic Forest at the Cubatão region, SP, Brazil. Ciência e Cultura, 50, p.230 – 236, 1998.

DOMINGOS, M.;KLUMPP, A.; KLUMPP, G. . Air pollution impact on the Atlantic Forest at the Cubatão region, SP, Brazil. Ciência e Cultura (SBPC), São Paulo, v. 50, n.04, p. 230-236, 1998.

DOMINGOS, M.;Lopes, M. I. M.;Vuono, Y. S. Nutrient cycling disturbance in Atlantic Forest sites affected by air pollution coming from the industrial complex of Cubatão, Southeast Brazil. Revista Brasileira de Botânica, São Paulo, v. 23, n.3, p. 77-85, 2000.

DOMINGOS, M., KLUMPP A., RINALDI, M. C. S., MODESTO, L., KLUMPP, G., DELITTI, W. B. C. Combined effects of air and soil pollution by fluoride emissions on *Tibouchina pulchra* Cogn. at Cubatão, SE Brazil, and their relations with aluminum. Plant and Soil, 249, p. 297 – 308. 2003.

DRUM, F. C., GERHARDT, A. E., FERNANDES, P. C., SUCOLOTTI, M.S.,KEMERICH, P.D.C. Poluição atmosférica proveniente da queima de combustíveis derivados do petróleo em veículos automotores.REGET/UFSM, 18, p.66-78, 2014.

DRUMOND, A. R. S. Uso do método “moss bag” comsphagnum capillifolium para o biomonitoramento de metais da poluição atmosférica em Ipatinga, Minas Gerais. Dissertação de mestrado.Centro Universitário do Leste de Minas Gerais, 2012.

EEA, European Environment Agency. Air quality in Europe Report of 2016. European Environment Agency, 2016.

ELLENBERG H. Bioindicators and biological monitoring. In Biological monitoring. Signals from the Environment (H. Ellenberg, ed.). Vieweg, Braunschweig, p.13-127, 1991.

EMBERSON, L**.** Air pollution impacts on crops and forests: an introduction. *In*: L. Emberson, M.R. Ashmore & F. Murray (eds.). Air Pollution Impacts on Crops and Forests: a global assessment. Imperial College Press, London, p. 3-29, 2003.

ESPOSITO, M; DOMINGOS, M. Establishing the redox potential *of Tibouchina pulchra* (Cham.) Cogn., a native tree species from the Atlantic Rain Forest, in the vicinity of an oil refinery in SE Brazil. Environmental Science and Pollution Research International, v. 21, p. 5484-5495, 2014.

EUROBIONET. European Network for the Assessment of Air Quality by the Use of Bioindicator Plants. Klumpp, A., Ansel, W. & Klumpp, G. (eds.). University of Hohenheim, 2004.

FINLAYSON-PITTS, B.J. AND PITTS JR., J.N. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airbone Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Particles. Science, 276, p. 1045-1051, 1997.

FREEDMAN, B**.** Environmental ecology. The ecological effects of pollution, disturbance, and other stresses. Academic Press, San Diego, 1995.

FERGUSSON, J., E, KIM, N. D .Trace elements in street and housedusts: sources and speciation. Sci Total Environ 100:125–150, 1991.

FILELLA, I.; PENUELAS, J.; RIBAS, R. Using plant biomoniotrs and flux modelling todevelop O3 dose-response relationships in Catalonia. Environimental Pollution, v. 134, p.145-151, 2005.

FREITAS, A. M., SOLCI, M.C. Caracterização do MP10 e MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. Química Nova,v. 32, p. 100-110, 2009.

FURLAN, C. M.; SALATINO, A.; DOMINGOS, M. Leaf contents of nitrogen and phenolic compounds and their bearing on the herbivore damage to *Tibouchina pulchra* Cogn. (Melastomataceae), under the influence of air pollutants from industries of Cubatão, São Paulo. Revista Brasileira de Botânica 22, p. 317–23, 1999.

FURLAN, C.M., SALATINO, A., DOMINGOS, M. Influence of air pollution on leaf chemistry, herbivore feeding and gall frequency on *Tibouchina pulchra* leaves in Cubatão (Brazil). Biochemical Systematics and Ecology 32, p. 253 – 263. 24, 2004.

FURLAN, C.M., MORAES, R.M., BULBOVAS, P., DOMINGOS, M., SALATINO, M.J. *Psidium guajava* 'Paluma' (the guava plant) as a new bio-indicator of ozone in the tropics.Environmental Pollution, 147, p. 691-695, 2007.

GALVÃO, F. J. B.; RODRIGUES, A. A.; SHIRAIVA, N. Dois anos de controle da poluição ambiental em Cubatão. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 13, 1985.

GARTY, J. Comparisons between the metal content of a transplanted lichen before and after the start-up of a coal-fired power station in Israel. Canadian Journal of Botany 66, p.668–671, 1988

GRAHAM, B., FALKOVICH, A. H., RUDICH Y., MAENHAUT, W., GUYON P, ANDREAE, M.O. Local and regional contributions to theatmospheric aerosol over Tel Aviv, Israel: a case study using elemental, ionic and organic tracers. Atmos Environ.38, p.1593–604, 2004.

GUTBERLET, J. Uso de *sphagnum rf;.curyum p. beauv.* como biofiltro no monitoramenlo de poluiçao aerea industrial de metais pesados. Acta Botanica. Brasilica, v.2, p. 103-114, 1987.

GUTBERLET, J. Cubatão: desenvolvimento, exclusão social e degradação ambiental. Edusp, São Paulo. 1996.

HORTON, R., DAS, P. Pollution, health, and the planet: time for decisive action. The Lancet, 391, 9. 462-512, 2018.

HOWE, P. D. A review of Boron in the environment. Biol Trace Elem Res, 66, p. 159-166,1998.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estaística. Censo, 2010. Disponível em < https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/cubatao/panorama> acessado em 09/03/2020.

Ill, C. J.; VANCETTA, T.; ALVES, D. OSÓRIO, D. M. M.; BIANCHIN, L. Integrated assessment of air pollution by metals and source apportionment using ryegrass (*Lolium multiflorum* Lam.) in southern Brazil, Environ. Sci. Pollut. Res. 24,p. 2790-2803, 2017.

ITAL – Instituto de Tecnologia de Alimentos. Goiaba, cultura, matéria-prima, processamento e aspectos econômicos. 2 ed. Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, p. 233, 1988.

JANG, H.N., SEO, Y.C., LEE, J.H., HWANG, K.W., YOO, J.I., SOK, C.H., KIM, S.H.. Formation of fine particles enriched by V and Ni from heavy oil combustion: anthropogenic sources and drop-tube furnace experiments. Atmos. Environ. 41, p.1053–1063, 2007.

KABATA-PENDIAS, A. Trace elements in soils and plants. 4 ed. USA: Taylor and Francis Group, p. 534. 2011.

KHANAL, R., FURUMAI, H. NAKAJIMA, F.,YOSHIMURA, C. Carcinogenic profile, toxicity and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons acculated from urban road dust in TOKYO, Japan. Ecotoxicology Environment., 165, p. 440-449, 2018.

KLUMPP A, KLUMPP G, DOMINGOS M. Plant as bioindicators of air pollution at the Serra do Mar near the industrial industrial complex of Cubatão, Brazil. Environmental Pollution, 85, p. 109 – 116, 1994.

KLUMPP, A.; KLUMPP, G.; DOMINGOS, M. Bio-indication of air pollution in the tropics. The active monitoring programme near Cubatão, Brazil. Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft , 56, p. 27-31, 1996.

KLUMPP, A., KLUMPP, G.; DOMINGOS, M., SILVA, M. D. Fluoride impact on native tree species of the Atlantic Forest near Cubatão. Water, Air, and Soil Pollution, v.87, p. 57- 71, 1996.

KLUMPP, A.; DOMINGOS, M.; MORAES, R. M.; KLUMPP, G. Effects of complex ir pollution on tree species of the Atlantic rain forest near Cubatão, Brazil. Chemosphere, v.36, p. 989 – 994, 1998.

KLUMPP, G.; FURLAN, C. M.; DOMINGOS, M.; KLUMPP, A. Response of stress indicators and growth parameters of *Tibouchina pulchra Cogn*. exposed

to air and soil pollution near the industrial complex of Cubatão, Brazil. Science of Total Environment , v.246, p. 79 – 91, 2000.

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

KLUMPP, A.; KLUMPP, G.; DOMINGOS, M. Foliar nutrient content in tree species of the Atlantic Rain Forest as influenced by air pollution from the industrial complex of Cubatão. Water, Air and Soil Pollution, v.133, p. 315-333, 2002.

KLUMPP, A., ANSEL, W., KLUMPP, G. European Network for the assessment of air quality by the use of bioindicator plants. University of Hohenheim. Stuttgart, p.174, 2004

KRAUSS, M.; WILCKE, W.; CHRISTOPHER, M.; ADELMAR, G. B.; MARCOS, V.B.G. & WULF, A. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. Environmental Pollution, v.135, p. 143–154, 2005.

KRUPA, S. V. Air pollution, people and plants: an introduction. APS Press, Minnesota, 1997.

LEHNDORFF, E., SCHWARK, L. Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive samplerdPart II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Atmos. Environ. v.38, p.3793-3808, 2004.

LEITÃO, H. F.; PAGANO, S. N., CESAR, O.; TIMONI, J. L.; RUEDA, J. J. Ecologia da Mata Atlântica em Cubatão. EDUNESP, Rio Claro, 1993.

LIU, E., YAN, T., ZHU, Y. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban street dust of HUanggang, Central China: status, sources and a human health assessment. Aerosol Air Quality, v.11, 683-694, 2019.

LOPES, A. W. E.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. Química Nova, v. 9, p. 497-515, 1996.

LOPES, M.; RIBEIRO, A. S;, ZULIANI, S. C. C.; BULBOVAS, P., GIAMPAOLI, P.; DOMINGOS, M. Soil chemical and physical status in semideciduous Atlantic Forest fragments affected by atmospheric deposition in central-eastern São Paulo State, Brazil. iForest - Biogeosciences For,p. 1–11, 2015.

MACKENZIE, F. T. Our changing planet: an introduction to earth system science and global environmental change. 3th ed. Pearson Education, Inc. .p. 1 – 580. 2003

MARSHALL, F.M. Effects of air pollutants in developing countries. *In*: J.N.B. Bell & M. Treshow (eds.). Air Pollution and Plant Life. John Wiley & Sons LTD, England, p. 407-410, 2003.

MEDEIROS, S. Química ambiental. 3 ed, , Recife, p.122, 2005

MEIRE, R. O.; AZEVEDO, A.; TORRES, J. P. M. Aspectos ecotoxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Oecologia. Brasiliensis, v.11, p.188-201, 2007.

MEINCKE, L. Avaliação integrada da qualidade do ar utilizando biomonitoramento ativo (*lolium multiflorum*) e aerossóis atmosféricos para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais em áreas urbanas e semiurbanas da bacia hidrográfica do Rio dos Sinos, RS. Tese de doutorado. Universidade Feevale, 2018.

MIGLIAVACCA, D. M. Composição química da precipitação úmida da região metropolitana de Porto Alegre, Brasil, 2005-2007. Química Nova, v. 35, n. 6, p. 1075-1083. 2012.

MIHANKHAH, T.; SAEEDI, M. KARBASSI, A. Contamination and câncer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban dust from different land-uses in the most populated city of Iran. Ecotoxicology. And Envirmental, v. 187.p. 1-7, 2020.

MORAES, R. M., KLUMPP, A., FURLAN, C. M., KLUMPP, G., DOMINGOS, M., RINALDI, M.C.S. Tropical fruit trees as bioindicators of industrial air pollution in southeast Brazil. Environment International; v. 28, p. 367–74, 2002.

MORAES, R. M.; FURLAN, C. M.; BULBOVAS, P.; DOMINGOS, M.; MEIRELLES, S. T.; SANZ, M. J . Photosynthetic Responses of Tropical Trees to Short-Term Exposure to Ozone. Photosynthetica, República Tcheca, v. 42, p. 291-293, 2004.

MORENO, T. Daily and hourly sourcing of metallic and mineral dust in urban air contaminated by traffic and coal-burning emissions. Atmospheric Environment, v. 68, p. 33 – 44. 2013.

MOTELAY-MASSEI, A.; OLLIVON, D.; GARBAN, B.; CHEVREUIL, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in bulk deposition at a suburban site: assessment by principal component analysis of the influence of meteorological parameters. Atmospheric Environment, v. 37, p. 3135-3146, 2003.

NAGAJYOTI, P. C., LEE, K. D., SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. Environmental Chemistry Letters, v. 8, p. 199 – 216. 2010.

NAKAZATO, R. K.; ESPOSITO, M. P.; CARDOSO-GUSTAVSON, P. BULBOVAS, P.; PEDROSO, A.N.V.; ASSIS, P.I.L.S; DOMINGOS,M. Efficiency of biomonitoring methods applying tropical bioindicatorplants for assessing the phytoxicity of the air pollutants in SE, Brazil. Environ Sci Pollut Res, 106, p.1-15, 2018.

NAKAZATO, R. K.; RINALDI, M. C. S.; DOMINGOS, M. Will technological modernization for power generation at an oil refinery diminish the risks from air pollution to the Atlantic Rainforest in Cubatão, SE Brazil? Environmental Pollution, p. 1-8, 2015.

NAKAZATO, R. K.; RINALDI, M. C.S., DOMINGOS, M. Tropical trees: Are they good alternatives for biomonitoring the atmospheric level of potential toxic elements near to the Brazilian Atlantic Rainforest? Ecotoxicology and Environmental Safety, v. 134, p. 72-79, 2016.

NASCENTES, C. C.; COSTA, L. M., Química Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, p. 1 – 43, 2011.

NG, O., TAN, B. C., OBBARD, J. P. Lichens as Bioindicators of Atmospheric Heavy Metal Pollution in Singapore. Environmental Monitoring and Assessment, v. 123, p. 63 – 74. 2005.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitratos (NHPA): uma revisão metodológica. Química Nova, 23(6), p. 765-773, 2000.

NIELSEN, T., JORGENSEN, H.E., LARSEN, J.C., POULSEN, M**.** City air pollution of aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects. The Science of the Total Environment, v. 89/190, p. 41-49, 1996.

OGUNTIMEHIN, I., SAKUGAWA, H. Fluoranthene fumigation and exogenous scavenging of reactive oxygen intermediates (ROI) in evergreen Japanese red pine seedlings (Pinus densiflora Sieb. et. Zucc.). Chemosphere, v. 72, p. 747–754, 2008

OHURA T, AMAGALI T, FUSAYA M, MATSUSHITA H. Spatial distributions and profiles of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in two industrial cities in Japan, Environmental. Science. Technologic. v.38, p.49-55. 2004.

PACYNA, J.M. Source inventories for atmospheric trace metals. In: Harrison, R.M., Van Grieken, R.E. (Eds.), Atmospheric particles. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, v. 5, p. 387–423, 1998.

PARKINSON, J. A & ALLEN, S. E. A wet oxidation procedure suitable for the determination of nitrogen and mineral nutrients in biological material. Science and Plant Analysis, 6, p.1-11,1975.

PEDROSO, A. N. V. Poluentes atmosféricos e plantas bioindicadoras. Curso de Capacitação de Monitores e Educadores. Instituto de Botânica, São Paulo. 2007.

PENUELAS, J., RIBAS, A.; GIMENO, B. S., FILELLA, I. Dependence of ozone biomonitoring on meteorological conditions ofdiferent sites im Catalonia (N.E. Spain).Environmental Monitoring and Assessment, v.56,p.221-224, 1999

PERRY, C. T.; DIVAN, A. M. Jr., RODRIGUEZ, M. T. R., ATZ, V. L.. *Psidium guajava* as a bioaccumulator of nickel around an oil refinery, southern Brazil. Ecotoxicology and Environmental Safety, 73, p.647 – 654, 2010.

SOUZA, S.R.; MEIRELLES, S. T.; MORAES, R. M. *Psidium guajava Paluma* responses to environmental conditions and ozone concentrations in the urban forest of São Paulo, SE-Brazil. Ecological Indicators, v. 77, p. 1-7, 2017.

PINA, J. M.; MORAES, R. M. Ozone-induced foliar injury in saplings *of Psidium guajava* 'Paluma'. Chemosphere (Oxford), v. 66, p. 1310-1314, 2007.

PIO, C.; ALVES, C.; DUARTE, A. Organic composition of aerosols in a forested area of central Greece. Atmospheric Environment, 35, p. 389, 2001.

PLACENCIA, F.; FADIC, X.; YANES, K.; CERECEDA-BALIC, F. *Tradescantia* as a biomonitor for genotoxicity evaluation of diesel and biodiesel exhaust emissions. SCIENC. Of Total environment. 651, p. 2597-2605, 2019

POMPÉIA, S. L. Sucessão secundária da Mata Atlântica em áreas afetadas pela poluição atmosférica: Cubatão, SP. Tese de doutorado, Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.

RAJŠIĆ, S. Evaluation of the levels and sources of trace elements in urban particulate matter. Environmental Chemistry Letters, v. 6, p. 95 – 100. 2008.

RASCIO, N.; NAVARIZZO, F. Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? Plant science, 180, p.169-181, 2011.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; GRIEKEN, R. V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. Atmospheric Environment, 42, p. 2895–2921, 2008.

RENGARAJAN, T.; RAJENDRAN, P.; NANDAKUMAR, N.; LOKESHKUMAR, B.; RAJENDRAN, P.; NISHIGAKI, I. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. Asian Pac. J. Trop. Biomed. 25 (3), p. 182–189, 2015.

RIBEIRO, M. A. C. Contaminação do solo por metais pesados. Tese de doutorado. Universidade Lusófona de Humanidade e Tecnologias. 2013.

RINALDI, M.C.S.; DOMINGOS, M.; DIAS, A.P.L., ESPOSITO, J.B.N.; PAGLIUSO, J.D. Leaves of Lolium multiflorum “Lema” and tropical tree species as biomonitors of polycyclic aromatic hydrocarbons. Ecotoxicology. Environmental. Safety, v.79, p. 139–47. 2012.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. Introdução à Química Ambiental. Porto Alegre: Editora Bookman. 2009

RODRIGUEZ, J. H. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in the bioindicator plants *Tillandsia capillaris* and *Lolium multiflorum* exposed at PM10 monitoring stations in Stuttgart (Germany).Chemosphere, v. 80, p. 208–215. 2010.

ROY, R.; JAN, R.; GUNJAL, G.; BHOR, R.; PAI, K.; SATSANGI, P. G. Particulate matter bound polycyclic aromatic hydrocarbons: Toxicity and health risk assessment of exposed. Atmospheric Environment, 210, p. 47–57, 2019.

SCHWARTZ, J**.** Air pollution and daily mortality: a review and meta analysis. Environmental Research, 64, p. 36-52, 1994.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Atmospheric Chemistry and Physics. From air pollution to climate change. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2006

SHUGART, L. R. Biological Monitoring. In: Contaminants in the environment. A multidisciplinary assessment of risks to man and other organisms (A. Renzoni, N. Mattei, L. Lari & M.C. Fossi, eds.). Lewis Publishers, New York, p. 29 – 36, 1994.

SILVA, K. K., DUARTE, F.T.; MATIAS, S.A.M.M.D.; DUARTE, E. S. F.F. Physico-chemical properties and genotoxic effects of air particulate mattercollected from a complex of ceramic industries. Atmospheric Pollution Reserch. 10, p. 597-607, 2019.

SILVA, F. S. Biomonitoramento das emissões de uma refinaria de petróleo em Cubatão,SP, com indivíduos jovens de Psidium guajava L.´Paluma'. Dissertação de mestrado. Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente. 2012.

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

SIMONICH SL & HITES R A.Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. Nature. v. 370, p. 49-51. 1994

SINGH,N.,MURARR,V.,KUMAR,M.,BARMAN,S.C.,BANERJEE,T. Fine particulates over South Asia: Review and meta-analysis of PM2,5 source apportionment throught receptor model. Environmental Pollution, v.223, p.121-136, 2017.

SHABBAJ, I.I., ALGHAMDI, M. A., KHODER, M.I. Street Dust—Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Saudi Coastal City: Status, Profile, Sources, and Human Health Risk Assessment. Internacional Journal of Environment and Health.15, p. 2397-2417, 2018.

SOUSA, A. C. D. Evolução histórica da qualidade do ar em Cubatão, SP: o papel da legislação ambiental. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo. 2018.

SOUZA, S.R**.** Ácidos carboxílicos na atmosfera de São Paulo. Um estudo analítico e ambiental. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. 1998.

ST-AMAND, A.D., MAYER, P.M. & BLAIS, J.M. Modeling PAH uptake by vegetation from the air using field measurements. Atmospheric Environment 43, p.4283–4288, 2009

TOLENTINO, M., ROCHA-FILHO, R. C. A química no efeito estufa, Química Nova na Escola, 8, 10-14, 1998.

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

UNECLAC. Latin America and the Caribbean: looking ahead after the Millennium Development Goals; regional monitoring report on the Millennium Development Goals in Latin America and the Caribbean, 2015.

VALIRINI, S. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO EM CUBATÃO. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo.2011.

VASCONCELLOS, P. C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M. A.; POOL, C.; CARVALHO, L. F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airbone particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil Atmospheric Environment 37, p. 3009-3018, 2005.

VASCONCELLOS, ZACARIAS, D.; PIRES, M. A.; POOL, C.; BEHRENTZ, E. Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American cities. Atmospheric Environment, 45,p.5770-5777, 2011.

VDI -Verein Deutscher Ingenieure. Biological measuring techniques for the determination and evaluation of effects of air pollutants on plants. Determination and evaluation of the phytotoxic effects of photooxidants. Standardized tobacco exposure. VDI 3957/6. VDI/DIN Handbuch Reinhaltung der Luft, Vol. 1, Beuth, Berlin, 2003.

WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. Atmospheric science: as introductory survey: Academic Press, Elsevier Inc. International Geophysics Series, 2006.

WAGROWSKI, D.M., HITES, R. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban and rural vegetation. Environmental Science and Technology 31, p.279–282, 1997.

WANG, Y., LI, P.H., LI, H. L., LIU, X. H., WANG, W. X. PAHs distribution in precipitation at Mount Taishan China. Identification of sources and meteorological influence. Atmospheric Research, 95, p.1-7, 2010.

WANG, S., MULLIGAN, C.N. Occurrence of arsenic contamination in Canada: Sources,behavior and distribution. Science of total environment. 366, p. 701-720, 2006.

WILCKE, W.; LILIENFEIN, J.; LIMA, S.D.C. & ZECH, W. Contamination of highly weathered urban soils in Uberlândia, Brazil. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, v.162, p. 539-548, 1999.

WILCKE, W. & AMELUNG, W. Persistent organic pollutants in native grassland soils along a climosequence in North America. Soil Science Society of America Journal, v.64, p. 2140-2148, 2000.

WILCKE, W.; AMELUNG, W.; MARTIUS, C.; GARCIA, M.V.B. & ZECH, W. Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonia forest. Journal of Soil Science and Plant Nutrition, v.163, p. 27-30, 2000.

WORLD HEALTH ORGANIZATION, Public Health and Environment World Health Switzerland, 2010.

WRIGHT, M.S.; LAX, A.R.; HENDERSON, G.; CHEN, J. Growth response of Metarhizium anisopliae to two Formosan subterranean termite nest volatiles, naphthalene and fenchone. Mycologia, v.92, p. 42-45, 2000.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, VINGARZAN, R. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. Organic Geochemistry, v.33, p.489 – 515, 2002.

ZAKARIA, M. P.; TAKADA, H.; TSUTSUMI, K. O. ; YAMADA, J.; KOUNO, E. ; KUMATA, H. Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Rivers andEstuaries in Malaysia: A Widespread Input of Petrogenic PAHs. Environmental Science Technology, v.36, p.1907-1918, 2002.