



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Estudo comparativo entre a bromélia *Tillandsia usneoides* e as cascas da árvore *Tipuana tipu* para uso no biomonitoramento ativo da poluição atmosférica**

**GABRIEL ISHIMARU**

**Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:  
Profa. Dra. Mitiko Saiki**

**São Paulo  
2022**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**Estudo comparativo entre a bromélia *Tillandsia usneoides* e as  
cascas da árvore *Tipuana tipu* para uso no biomonitoramento ativo  
da poluição atmosférica**

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

**GABRIEL ISHIMARU**

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de Mestre  
em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear -  
Aplicações

**Orientadora:**  
**Profa. Dra. Mitiko Saiki**

São Paulo

2022

Fonte de Financiamento: CAPES

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

Como citar:

ISHIMARU, G. ***Estudo comparativo entre a bromélia Tillandsia usneoides e as cascas da árvore Tipuana tipu para uso no biomonitoramento ativo da poluição atmosférica***. 2022. 124 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Ishimaru, Gabriel

Estudo comparativo entre a bromélia *Tillandsia usneoides* e as cascas da árvore *Tipuana tipu* para uso no biomonitoramento ativo da poluição atmosférica / Gabriel Ishimaru; orientador Mitiko Saiki. -- São Paulo, 2022.

124 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. Biomonitoradores da poluição atmosférica. 2. Cascas de *Tipuana tipu*. 3. *Tillandsia usneoides*. I. Saiki, Mitiko, orient. II. Título.

*Para Hellenice Espanga*

## **AGRADECIMENTOS**

À Profa. Dra. Mitiko Saiki, por compartilhar seus conhecimentos comigo em uma orientação generosa e por contribuir com seu olhar atento, rigor, dedicação e disciplina para o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus familiares, em especial à minha mãe Ana Cláudia e ao meu pai Alvaro, por todo apoio, cuidado, compreensão e incentivo que sempre me proporcionam.

Aos professores, pesquisadores e funcionários do Centro do Reator de Pesquisas que contribuíram direta ou indiretamente para a concretização deste trabalho, em especial ao Prof. Dr. Edson Gonçalves Moreira e à Profa. Dra. Vera Akiko Maihara por seus conhecimentos compartilhados, pela disponibilidade e por todas as sugestões e as contribuições dadas ao trabalho.

Aos professores Drs. Paulo Sérgio Cardoso da Silva, Frederico Antonio Genezini e Guilherme Soares Zahn, pelo apoio recebido durante a pandemia para o desenvolvimento de atividades e para uso de equipamentos.

À Dra. Carolina Yume Sawamura Theophilo, pela valiosa ajuda na exposição das minhas amostras e na realização da parte experimental, pelas discussões científicas e pelas experiências compartilhadas durante o meu mestrado.

À Dra. Regiani Carvalho de Oliveira, do Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental na Faculdade de Medicina da USP, pela disponibilidade, orientação e auxílio na moagem das minhas amostras.

Aos colegas que fiz durante meu mestrado: Caio Justino, Caroline Albuquerque, Cláudia Arruda, Daniele Prado, Iberê Ribeiro, Lilian Ninoska, Nicole Lima e, em especial, à Rafaella Ayllón, por compartilharem bons momentos e experiências comigo e por me ajudarem sempre, principalmente, no período de pandemia.

Aos meus amigos que sempre estão presentes, mesmo que virtualmente, pelo interesse que demonstraram pela minha pesquisa, pela cumplicidade e pela contribuição positiva que exercem na minha saúde mental.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, pela oportunidade concedida para realização do meu mestrado, pela acolhida e por toda a infraestrutura que tornou possível a realização dos meus experimentos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, (Processo FAPESP 2013/21728-2) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, (Processo CNPq 303662/2018-2) pelo auxílio financeiro.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, uma instituição de grande importância para o desenvolvimento da educação e da pesquisa no Brasil, pela minha bolsa PROEX concedida no Processo nº 88887.357694/2019-00 que possibilitou a minha dedicação exclusiva ao desenvolvimento das atividades do programa de pós-graduação.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

*Madrugada camponesa  
faz escuro ainda no chão,  
mas é preciso plantar.  
A noite já foi mais noite,  
a manhã já vai chegar.*

*Não vale mais a canção  
feita de medo e arremedo  
para enganar solidão.  
Agora vale a verdade  
cantada simples e sempre,  
agora vale a alegria  
que se constrói dia a dia  
feita de canto e de pão.*

*Breve há de ser (sinto no ar)  
tempo de trigo maduro.  
Vai ser tempo de ceifar.  
Já se levantam prodígios,  
chuva azul no milharal,  
estala em flor o feijão,  
um leite novo minando  
no meu longe seringal.*

*Madrugada da esperança,  
já é quase tempo de amor.  
Colho um sol que arde no chão,  
lavro a luz dentro da cana,  
minha alma no seu pendão.*

*Madrugada camponesa.  
Faz escuro (já nem tanto),  
vale a pena trabalhar.  
Faz escuro mas eu canto  
porque a manhã vai chegar.*

*Thiago de Mello*

## RESUMO

ISHIMARU, G. ***Estudo comparativo entre a bromélia Tillandsia usneoides e as cascas da árvore Tipuana tipu para uso no biomonitoramento ativo da poluição atmosférica.*** 2022. 124 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

O biomonitoramento da poluição atmosférica é uma técnica na qual organismos são utilizados para quantificação dos níveis de poluentes. Atualmente, diferentes espécies de plantas têm sido analisadas a fim de avaliar a viabilidade para uso no biomonitoramento de poluentes. O objetivo desta pesquisa foi fazer uma comparação entre a bromélia *T. usneoides* e as cascas da árvore *T. tipu* para aplicação no biomonitoramento ativo da poluição atmosférica. A parte experimental consistiu das etapas: aquisição de amostras de ambas as espécies de biomonitores, preparo de amostras para exposição, exposição, coleta de amostras expostas, tratamento das amostras para análise e análises pela técnica de Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA). O controle da qualidade analítica foi realizado pelas análises dos materiais de referência certificados, cujos resultados indicaram boa precisão e exatidão com valores de  $|En\ score| < 1$ . Os resultados obtidos nas análises de biomonitores indicaram que em ambas as espécies foi possível a determinação de As, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, V e Zn e foi verificado que houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as frações mássicas médias obtidas nas amostras controles e nas expostas para a maioria dos elementos. A *T. usneoides* apresentou fatores de enriquecimento das frações mássicas mais elevados que os das cascas da *T. tipu* para a maioria dos elementos, devido, possivelmente, aos mecanismos distintos de retenção de poluentes entre as duas espécies. Para *T. tipu* não foi possível utilizar uma única amostra controle representativa para exposição devido à variabilidade dos teores de elementos das cascas coletadas de árvores cultivadas no mesmo local de amostragem. Entretanto, esta dificuldade foi sanada analisando uma amostra controle para cada ponto de exposição. Os resultados indicaram acúmulo de elementos durante a exposição para a maioria dos elementos e a correlação



destes elementos com possíveis fontes de emissão em ambas as espécies. Pelos resultados obtidos pode se concluir que a *T. usneoides* e as cascas da *T. tipu* podem ser utilizadas no biomonitoramento ativo da poluição do ar de áreas urbanas.

Palavras-chave: Biomonitores; Cascas de árvore; *Tipuana tipu*; *Tillandsia usneoides*; Poluição atmosférica; Biomonitoramento ativo.

## ABSTRACT

ISHIMARU, G. ***Comparative study between the bromeliad Tillandsia usneoides and the Tipuana tipu tree barks for use in active biomonitoring of atmospheric pollution.*** 2022. 124 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

Biomonitoring of atmospheric pollution is a technique in which organisms are used to quantify pollutant levels. Nowadays, several plant species have been analyzed in order to assess their feasibility for use in biomonitoring of air pollutants. The objective of this research was to compare the bromeliad *T. usneoides* with the *T. tipu* tree barks for application in the active biomonitoring of atmospheric pollution. These two species of biomonitors have been extensively analyzed, mainly in the State of São Paulo. The experimental part consisted of the steps: acquisition of samples of both species of biomonitors, preparation of samples for exposure, exposure, collection of exposed samples, treatment of samples for analysis, and analysis by the Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA). Analytical quality control was performed by the analyses of certified reference materials, which indicated good precision and accuracy with values of  $|En \text{ score}| < 1$ . Results obtained in the biomonitor analyses indicated that in both species the elements As, Br, Ca, Cl, Co, Cr, Cs, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Rb, Sb, Sc, V, and Zn could be determined. Also, it was verified that there is a significant difference ( $p < 0.05$ ) between the means of mass fractions obtained in the control and in the exposed samples for most elements in both species. The *T. usneoides* showed higher enrichment factor of mass fractions than those obtained for the *T. tipu* barks for most elements, possibly due to the different mechanisms of pollutant retention between the two species. For *T. tipu* barks a single representative control sample for exposure was not used due to the variability of the elements content for bark collected from trees cultivated at the same sampling site. However, this difficulty was solved by using a control sample for each exposure point. The results indicated that there was accumulation of elements during exposure for most elements, and the correlation of these elements with possible sources of emission in both species

was verified. From the results obtained, it can be concluded that the *T. usneoides* and the *T. tipu* barks can be used in the active biomonitoring of air pollution in urban areas.

Keywords: Biomonitors; Tree bark; *Tipuana tipu*; *Tillandsia usneoides*; Atmospheric pollution; Active biomonitoring.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplos de publicações sobre diferentes espécies do gênero <i>Tillandsia</i> usadas na avaliação da poluição atmosférica na América Latina.....	30
Tabela 2 – Exemplos de publicações sobre uso de cascas de árvores para avaliação da poluição atmosférica no Brasil .....	35
Tabela 3 – Dados das soluções padrão de elementos utilizados na preparação dos padrões sintéticos .....	51
Tabela 4 – Tempos de contagens das amostras e padrões utilizados no procedimento da irradiação de curta e de longa duração .....	54
Tabela 5 – Características dos radioisótopos utilizados.....	55
Tabela 6 – Escala interpretativa dos valores de fatores de enriquecimento no acúmulo ou perda das frações mássicas dos elementos .....	59
Tabela 7 – Frações mássicas médias de elementos obtidas em uma amostra de <i>T. usneoides</i> moída em moinho criogênico de aço inoxidável e em moinho planetário de bolas de ágata .....	62
Tabela 8 – Médias, desvios padrão, desvios padrão relativos e erros relativos das frações mássicas dos elementos obtidos no MRC INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs pelo método de INAA.....	63
Tabela 9 – Médias, desvios padrão, desvios padrão relativos e erros relativos das frações mássicas dos elementos obtidos no MRC IAEA-336 Lichen pelo método de INAA .....	64
Tabela 10 – Limites de detecção, limites de quantificação e frações mássicas de elementos obtidos em <i>Tillandsia usneoides</i> e em casca da <i>Tipuana tipu</i> pela INAA .....	66
Tabela 11 – Média aritmética, mediana e faixas de frações mássicas de elementos em bromélia <i>Tillandsia usneoides</i> .....	68
Tabela 12 – Média aritmética, mediana e faixa das frações mássicas de elementos em cascas da árvore <i>Tipuana tipu</i> .....	71
Tabela 13 – Valores das médias e das medianas de fatores de enriquecimento de elementos para os biomonitores bromélia <i>T. usneoides</i> e casca da <i>T. tipu</i> .....	73
Tabela 14 – Classificação de acúmulo ou perda dos elementos segundo FRATI et al. (2005) para fatores de enriquecimento médios obtidos para <i>T. usneoides</i> e cascas de <i>T. tipu</i> .....	74
Tabela 15 – Matriz de correlação de Pearson entre os fatores de enriquecimento dos elementos determinados nas amostras de <i>T. usneoides</i> .....	81
Tabela 16 – Matriz de correlação de Pearson entre os fatores de enriquecimento dos elementos determinados nas amostras de cascas de <i>T. tipu</i> .....	82

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação do tricoma absorvente da <i>Tillandsia</i> , visto de cima (ilustração à esquerda) e em seção longitudinal (ilustração à direita).....	29
Figura 2 – Fotografia da bromélia <i>Tillandsia usneoides</i> .....	31
Figura 3 – Mapa da distribuição da espécie <i>Tillandsia usneoides</i> pelo mundo.....	31
Figura 4 – Esquema do tronco expandido de uma árvore .....	34
Figura 5 – Fotografia da árvore <i>Tipuana tipu</i> e sua casca .....	36
Figura 6 – Mapa da distribuição da espécie <i>Tipuana tipu</i> pelo mundo .....	37
Figura 7 – Representação esquemática da reação nuclear do tipo (n,γ). .....	41
Figura 8 – Foto da bromélia <i>Tillandsia usneoides</i> adquirida para exposição .....	45
Figura 9 – Fotos do ramo de árvore e da amostra de casca de árvore obtida para exposição.....	46
Figura 10 – Fotos das amostras de <i>T. usneoides</i> e de corpo de prova de casca de <i>T. tipu</i> em embalagens de redes plásticas expostas no biomonitoramento ativo .	47
Figura 11 – Foto da solução padrão sendo pipetada sobre tiras de papel de filtro .....	50
Figura 12 – Foto do dispositivo “coelho” de alumínio, da amostra embrulhada em folha de alumínio e do suporte de aço inoxidável utilizados na irradiação de longa duração .....	52
Figura 13 – Foto do dispositivo “coelho” de polietileno, do invólucro de polietileno, do padrão sintético e da amostra ambos em invólucros de polietileno utilizados na irradiação de curta duração .....	53
Figura 14 – Valores de $E_n$ score obtidos para os materiais de referência certificados INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs e IAEA-336 Lichen analisados pelo método de INAA.....	65
Figura 15 – Gráficos boxplots dos fatores de enriquecimento dos elementos determinados em <i>T. usneoides</i> .....	76
Figura 16 – Gráficos boxplots dos fatores de enriquecimento dos elementos determinados em cascas de <i>T. tipu</i> .....	76
Figura 17 – Gráficos de radar dos fatores de enriquecimentos de elementos obtidos para os ponto de exposição dos biomonitores <i>T. usneoides</i> (em laranja) e cascas de <i>T. tipu</i> (em azul) .....	77
Figura 18 – Dendrograma obtido pela análise de agrupamentos de elementos químicos determinados nas amostras de <i>T. usneoides</i> .....	83
Figura 19 – Dendrograma obtido pela análise de agrupamentos de elementos químicos determinados nas amostras de cascas de <i>T. tipu</i> .....	84

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	16
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	19
<b>3</b>	<b>CONSIDERAÇÕES SOBRE A UTILIZAÇÃO DE BIOMONITORES PARA AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA</b>	20
3.1	Poluição atmosférica e monitoramento	20
3.2	Biomonitores da poluição ambiental: definição, classificação e aplicação	21
3.3	Considerações sobre espécies utilizadas no biomonitoramento da poluição atmosférica	24
3.4	A bromélia <i>Tillandsia usneoides</i> como biomonitora da poluição atmosférica	28
3.5	As cascas de árvores como biomonitoras da poluição atmosférica	33
3.5.1	O uso das cascas da <i>Tipuana tipu</i> no biomonitoramento da poluição atmosférica	36
<b>4</b>	<b>MÉTODO ANALÍTICO</b>	39
4.1	Princípio da análise por ativação com nêutrons instrumental	40
4.2	Vantagens, limitações e aplicações da INAA	43
<b>5</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	45
5.1	Aquisição e preparo dos biomonitores para exposição	45
5.2	Exposição e coleta de biomonitores	47
5.3	Preparo das amostras das cascas da <i>T. tipu</i> e da bromélia <i>T. usneoides</i> para análise	48
5.3.1	Testes preliminares realizados para moagem das amostras de <i>T. usneoides</i>	49
5.4	Análise dos materiais de referência certificados	49
5.5	Procedimento para análise de amostras de <i>T. usneoides</i> e de cascas de <i>T. tipu</i> pela análise por ativação com nêutrons instrumental	50
5.5.1	Preparação dos padrões sintéticos de elementos	50
5.5.2	Procedimento para irradiações de longa duração	51
5.5.3	Procedimento para irradiações de curta duração	53
5.5.4	Espectrometria gama das amostras das irradiações de longa e curta duração	54
5.6	Tratamento dos dados	56
5.6.1	Estatística descritiva	56

5.6.2	Diferença padronizada ( $E_n$ score).....	56
5.6.3	Limites de detecção e de quantificação.....	57
5.6.4	Fator de enriquecimento.....	58
5.6.5	Testes estatísticos.....	59
5.6.6	Correlação de Pearson.....	60
5.6.7	Análise de Agrupamentos.....	60
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>61</b>
<b>6.1</b>	<b>Resultados do ensaio preliminar para escolha do moinho a ser utilizado na moagem das amostras de <i>Tillandsia usneoides</i></b> .....	<b>61</b>
<b>6.2</b>	<b>Resultados das análises dos materiais de referência certificados</b> .....	<b>63</b>
<b>6.3</b>	<b>Limites de detecção e de quantificação dos elementos na análise por ativação com nêutrons de <i>T. usneoides</i> e casca da <i>T. tipu</i></b> .....	<b>66</b>
<b>6.4</b>	<b>Análises das amostras de biomonitores de <i>Tillandsia usneoides</i> e de cascas da <i>Tipuana tipu</i></b> .....	<b>67</b>
6.4.1	Resultados das análises das amostras controle e expostas de <i>Tillandsia usneoides</i> .....	67
6.4.2	Resultados das análises das amostras controles e expostas de cascas da <i>Tipuana tipu</i> .....	69
6.4.3	Avaliação da ocorrência de acúmulo ou perda de elementos na exposição dos biomonitores.....	72
6.4.4	Identificação das possíveis fontes de emissão dos elementos acumulados na exposição dos biomonitores.....	79
<b>6.5</b>	<b>Considerações sobre a viabilidade de aplicação da <i>T. usneoides</i> e das cascas da <i>T. tipu</i> no biomonitoramento ativo da poluição</b> .....	<b>86</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>90</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>93</b>
	<b>APÊNDICES</b> .....	<b>107</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda por soluções integradas ao desenvolvimento sustentável para resolução de problemas ambientais, o biomonitoramento de poluentes tem se destacado como uma alternativa de Solução baseada na Natureza (SbN) para avaliar e monitorar a contaminação ambiental, utilizando recursos da própria natureza de maneira eficaz e proporcionando benefícios ao bem-estar humano e à biodiversidade (MARTINS et al., 2021; THEOPHILO et al., 2021). Além disso, o biomonitoramento é uma técnica cada vez mais popular devido ao seu baixo custo e à facilidade na amostragem de poluentes (MARCÉ et al., 2015).

A técnica de biomonitoramento consiste no uso de organismos vivos para obter informações quantitativas sobre características da biosfera (WOLTERBEEK, 2002). Estas informações são deduzidas de mudanças no comportamento do organismo monitor, incluindo os impactos na composição ou na população das espécies, no desempenho fisiológico ou ecológico, na morfologia e nas concentrações de poluentes acumulados pelas espécies (MARKERT, 2007).

Segundo MARKERT (2007), o biomonitoramento pode ser ativo ou passivo. No biomonitoramento ativo, os biomonitores, criados em laboratórios ou coletados em regiões com baixas concentrações de poluentes, são transplantados de maneira padronizada para o local de estudo por períodos delimitados e, posteriormente, são analisados. No biomonitoramento passivo, os organismos que já estão presentes no local de estudo são coletados para a realização das determinações dos poluentes.

A técnica de biomonitoramento ativo vem sendo utilizada em diversos estudos de poluição atmosférica, visto que permite avaliar uma ampla gama de poluentes por um período estabelecido previamente em distintas áreas de estudo, inclusive em regiões onde não há estações de monitoramento ou em locais em que não há espécies de biomonitores disponíveis ou apropriadas para análise. Além disso, esta técnica fornece uma amostragem ordenada espacialmente, pois os pontos de exposição podem ser escolhidos previamente, e permite uma



padronização dos biomonitoradores, o que leva a um maior controle de variáveis nos estudos (FORBES et al., 2015; HOFMAN et al., 2017).

Dentre as diversas espécies utilizadas no biomonitoramento da poluição atmosférica, destacam-se os fungos liquenizados, os musgos, folhas de plantas, principalmente do gênero *Tillandsia*, e cascas de diferentes espécies de árvores (ABAS, 2021; SANCHÉZ-CHARDI, 2016; CHRABAŚCZCZ e MRÓZ, 2017). Na escolha de biomonitoradores, a espécie deve se adequar ao objetivo do biomonitoramento, levando em consideração aspectos como a capacidade do organismo em acumular elementos oriundos da poluição atmosférica, a disponibilidade e adaptabilidade da espécie à região de estudo e o conhecimento das características específicas de cada organismo (WOLTERBEEK, 2002).

Devido à diversidade de espécies de biomonitoradores disponíveis e de suas características de acúmulo de poluentes, diversos estudos comparativos entre biomonitoradores têm sido realizados (PACHECO et al., 2008; BERMUDEZ et al., 2009; COCOZZA et al., 2016; GIAMPAOLI et al., 2016). Estudos deste tipo têm como objetivo auxiliar na escolha de uma espécie que apresente melhor desempenho para determinados poluentes em distintas regiões e condições ambientais.

Uma das espécies que tem sido utilizada em diversos trabalhos sobre avaliação da poluição atmosférica e considerada como uma espécie adequada para o biomonitoramento ativo da qualidade do ar é a bromélia *Tillandsia usneoides* (Linnaeus, 1762) (FIGUEIREDO et al., 2007; CARDOSO-GUSTAVSON et al., 2016; SANTOS et al., 2018; SCHRECK et al., 2020). Entretanto, deve-se considerar a possibilidade desta espécie não se aclimatar às condições ambientais da região de estudo, sendo importante e necessário comparar o seu desempenho com o de outras espécies biomonitoradoras (GIAMPAOLI, 2015).

O uso das cascas de árvore tem se tornado cada vez mais popular em trabalhos de biomonitoramento passivo da poluição atmosférica (HOFMAN et al., 2017; MOREIRA et al., 2018). Apesar de não ser capaz de acumular poluentes atmosféricos tão facilmente como os fungos liquenizados, musgos e plantas epífitas, o principal fator favorável ao uso das cascas no biomonitoramento passivo é sua ampla disponibilidade (PACHECO et al., 2001; CHRABAŚCZCZ e MRÓZ, 2017; BOUHILA et al., 2021). Contudo, nas publicações sobre o uso de cascas de árvores no biomonitoramento ativo ainda são bastante escassas.

As análises das cascas de árvore podem prover informações sobre os níveis de poluição do ar e do solo, visto que a camada externa (morta) da casca retém os poluentes provenientes da poluição atmosférica e a camada interna (viva) absorve os poluentes do solo por meio do sistema radicular. Considerando este aspecto, o uso das cascas no biomonitoramento ativo pode ampliar as vantagens da sua aplicação, dado que é possível considerar que não há interferência de elementos absorvidos pelas raízes das árvores nos resultados obtidos por meio da sua exposição. Além disso, tem sido descartada a possibilidade de não aclimatação das cascas nas áreas de estudo, devido à ausência de processos metabólicos no ritidoma, parte externa da casca que retém os poluentes oriundos da poluição atmosférica (MOREIRA, 2015; CHRABAŚCZ e MRÓZ, 2017).

Sendo assim, julgou-se importante realizar um estudo comparativo entre a bromélia *Tillandsia usneoides* e as cascas da árvore *Tipuana Tipu* (Benth.) Kuntze para uso no biomonitoramento ativo da poluição atmosférica de elementos, visto que estas espécies têm sido muito analisadas em estudos de biomonitoramento da poluição do ar no Estado de São Paulo.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral desta pesquisa foi comparar as cascas da árvore *Tipuana tipu* com a bromélia *Tillandsia usneoides* para uso no biomonitoramento ativo da poluição atmosférica.

Os seguintes objetivos específicos fizeram parte do desenvolvimento deste trabalho para atingir o objetivo geral:

- Quantificar as frações mássicas de elementos químicos na bromélia *T. usneoides* e nas cascas da árvore *T. tipu* antes e após a exposição;
- Avaliar a qualidade analítica dos resultados das análises dos biomonitores por meio das análises de materiais de referência certificados;
- Examinar a variabilidade das frações mássicas de elementos entre as amostras dos biomonitores analisadas;
- Comparar a capacidade de acúmulo de elementos químicos nas duas espécies dos biomonitores;
- Avaliar a correlação entre os elementos químicos determinados nas espécies dos biomonitores para verificar a possibilidade de identificação das fontes de emissão.

### **3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A UTILIZAÇÃO DE BIOMONITORES PARA AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA**

Neste capítulo são apresentadas as considerações sobre o monitoramento e os biomonitores da poluição atmosférica. Além disso, são descritas as espécies de plantas usadas no biomonitoramento ativo da poluição atmosférica, em especial, a bromélia *Tillandsia usneoides* e as cascas da árvore *Tipuana tipu*, que são estudadas neste trabalho.

#### **3.1 Poluição atmosférica e monitoramento**

A poluição atmosférica é um grave problema que causa impactos na saúde humana e no meio ambiente. Segundo a WORLD HEALTH ORGANIZATION (2019), mais de quatro milhões de mortes ocorrem anualmente em decorrência dos impactos da poluição e cerca de 90% da população mundial vive em locais que excedem os limites estabelecidos para qualidade do ar.

Os efeitos desta poluição podem estar relacionados com doenças respiratórias e cardiovasculares, distúrbios psicológicos e impactos sociais e econômicos, visto que não afetam somente a saúde de indivíduos, mas também a saúde planetária (LU, 2020; WHITMEE et al., 2015).

O material particulado (MP) é um dos poluentes mais perigosos para a saúde humana, uma vez que sua fração mais fina pode ser facilmente inalada (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2016). Os elementos-traço são componentes importantes do MP, especialmente na sua fração mais fina, e suas concentrações podem variar conforme as fontes emissoras de poluentes a que o ambiente está sujeito (ZHOU et al., 2014; CHOW et al., 2015).

Dessa maneira, monitorar a poluição de elementos químicos presentes no MP, bem como identificar as suas fontes de emissão são importantes para elaborar medidas que visem a redução da poluição e, conseqüentemente, a preservação da saúde da população (THUNIS et al., 2019; TAKAHASHI et al., 2020).

Grande parte dos dados de concentrações de poluentes atmosféricos disponíveis é obtida por métodos físico-químicos instrumentais convencionais utilizando equipamentos de estações fixas ou móveis. A partir das medidas obtidas nestas estações de monitoramento, tem sido possível realizar uma análise histórica dos dados e avaliar se as políticas de controle de emissões adotadas estão sendo eficazes (CARVALHO et al., 2015; ANDRADE et al., 2017).

Entretanto, avaliar a variabilidade da poluição do ar, principalmente em ambientes urbanos complexos, requer densas redes de dispositivos de medição, que, geralmente, são escassas em países em desenvolvimento, devido ao alto custo de suas instalações e manutenções. Além disso, muitas das redes de monitoramento disponíveis fornecem apenas medidas da concentração de MP, sem a indicação da composição química de elementos associada (MARÇ et al., 2015; MOREIRA et al., 2018).

Devido às limitações do monitoramento convencional, diversos estudos vêm sendo realizados utilizando formas alternativas para determinação de poluentes, como o sensoriamento remoto por satélites (PRUD'HOMME et al., 2013; YUAN et al., 2018; XIAN et al., 2020) e a utilização de sensores móveis (KINGHAM et al., 2006; CHANG et al., 2018; KRECL et al., 2018). Outra forma também difundida nos estudos da poluição atmosférica é o biomonitoramento, técnica que será abordada neste trabalho.

### **3.2 Biomonitoradores da poluição ambiental: definição, classificação e aplicação**

Um biomonitor é um organismo (uma parte de um organismo ou uma comunidade de organismos) que contém informações sobre aspectos quantitativos da qualidade ambiental. A técnica de biomonitoramento, que consiste no uso desses biomonitoradores para obter informações sobre as características da biosfera, pode ser aplicada para avaliação de poluentes presentes nas águas, nos solos e na atmosfera (MARKERT, 2007).

A escolha de uma espécie para biomonitorar os aspectos ambientais de uma região depende das alterações morfológicas, histológicas, celulares, metabólicas e bioquímicas dos organismos, além de suas alterações comportamentais e populacionais. Com relação aos aspectos ambientais quantitativos, os processos de bioacumulação são fundamentais para

determinação das concentrações de poluentes de interesse, visto que a capacidade de uma espécie de acumular compostos e elementos poluentes são requisitos essenciais que possibilitam seu uso como um biomonitor (WOLTERBEEK, 2002; MARKERT, 2007).

No biomonitoramento da poluição atmosférica, as concentrações de poluentes obtidas dependem das diferenças morfológicas e ecofisiológicas de cada espécie biomonitora, podendo influenciar na detecção dos diferentes perfis de poluição. Dessa forma, a utilização de biomonitores não pretende e não consegue substituir medições de concentrações de poluentes obtidas por meio dos métodos físico-químicos convencionais. Para uma compreensão mais abrangente de poluentes atmosféricos nos perfis regionais, uma alternativa válida e satisfatória seria a utilização dos resultados provenientes do biomonitoramento como uma forma de complementar os dados das estações de monitoramento (KLUMPP et al., 2001; FORBES et al., 2015).

O biomonitoramento pode ser classificado, quanto à origem dos biomonitores, como passivo ou ativo. Convém salientar que as técnicas de biomonitoramento ativo e passivo apresentam especificidades que são determinantes para estudos de monitoramento da poluição atmosférica. No caso do biomonitoramento passivo, é possível avaliar a poluição integral de um período mais longo de maneira menos onerosa, porém há uma limitação espacial, uma vez que a espécie a ser analisada deve estar presente na área de estudo escolhida. Esta técnica de biomonitoramento pode ser utilizada para a diagnose dos níveis de poluentes do ar e identificação das fontes de poluentes (SZCZEPANIAK e BIZIUK, 2003; MOREIRA, 2015).

O biomonitoramento ativo é indicado para estudos mais específicos com um maior controle dos parâmetros biológicos. As principais vantagens da escolha do biomonitoramento ativo são a delimitação do tempo de exposição e a possibilidade de escolha da região que será estudada (CHAPARRO et al., 2020). Portanto, torna-se um método atrativo para estudos em áreas urbanas e industrializadas, visto que as áreas verdes, onde se encontram as espécies de biomonitores, principalmente no Brasil, estão em regiões menos urbanizadas ou em áreas mais nobres de cidades com altos níveis de urbanização (MOREIRA, 2015; AMATO-LOURENÇO et al., 2016a).

Diversas pesquisas têm sido publicadas sobre o biomonitoramento da poluição atmosférica utilizando as mais variadas espécies capazes de acumular poluentes em seus organismos, tais como os fungos liquenizados (FUGA et al., 2008; KOCH et al., 2016; KLAPSTEIN et al., 2020), os musgos (SALO e MÄKINEN, 2014; UROŠEVIĆ et al., 2017), as plantas vasculares como a trapoereba-roxa (*Tradescantia pallida*) (SANTOS et al., 2015; CAMPOS et al., 2016; SPOSITO et al., 2017), a bromélia *Tillandsia usneoides* (FIGUEIREDO et al., 2007; GIAMPAOLI et al., 2015; AMATO-LOURENÇO et al., 2016b; CARDOSO-GUSTAVSON et al., 2016) e as folhas e cascas de árvores de diversas espécies (GURGATZ et al., 2016; BIRKE et al., 2018; MOREIRA et al., 2018; SOLGI et al., 2020; ŚWISŁOWSKI et al., 2020).

O biomonitoramento vegetal, que consiste em usar respostas de plantas ou associações de plantas para detectar ou prever mudanças no ambiente, é bastante comum, visto que muitas plantas são bioacumuladoras de poluentes. Porém, a seleção das espécies não depende somente da capacidade das mesmas em acumular poluentes de interesse, ela depende também dos objetivos do biomonitoramento (TEMMERMAN et al., 2005), podendo ser:

- Avaliação da distribuição espacial dos poluentes do ar, a fim de mapear os efeitos da poluição em escala regional, onde as diferenças climáticas são mínimas;
- Avaliação da distribuição temporal de poluentes (séries ao longo do tempo);
- Aplicação a uma ampla gama de poluentes;
- Avaliação da influência da poluição do ar nas comunidades de plantas e ecossistemas para detectar efeitos sobre a biodiversidade;
- Obtenção do suporte científico para elaboração de valores limites e diretrizes sobre a qualidade do ar;
- Aquisição de dados para alertar a população sobre os problemas de poluição do ar.

A técnica de biomonitoramento permite determinar os mais variados tipos de poluentes atmosféricos, tais como: os elementos-traço (CONTARDO et al., 2020; SCHRECK et al., 2020; LAZO et al., 2019; KOUSEHLAR e WIDOM, 2019), os poluentes gasosos, como O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub> (AGATHOKLEOUS et al., 2020; LIKUS-

CIEŚLIK et al., 2020; LAFFRAY et al., 2010), os poluentes orgânicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (WU et al., 2014; BUSSO et al., 2018; MUKHOPADHYAY et al., 2020) e os radionuclídeos (KOVÁCS et al., 2020; SUCHARA et al., 2011).

Em geral, os dados de biomonitoramento têm sido utilizados de diferentes maneiras nas pesquisas ambientais. Nos primeiros estudos que utilizaram estes dados, o objetivo principal era mapear os níveis de poluentes em determinados países, principalmente, do continente europeu (SZCZEPANIAK e BIZIUK, 2003). Atualmente, com a evolução das pesquisas, estes dados têm sido utilizados em estudos de correlação com parâmetros como precipitação, concentrações de material particulado, dados de especiação e estatísticas de saúde pública para avaliação dos impactos dos poluentes presentes na atmosfera na saúde humana, sendo muito úteis para estudos epidemiológicos (NIU et al., 2019; OCCELLI et al., 2020).

### **3.3 Considerações sobre espécies utilizadas no biomonitoramento da poluição atmosférica**

Os critérios para escolha de espécies de biomonitoradores são fatores cruciais para que os resultados obtidos no biomonitoramento da poluição do ar sejam confiáveis. A taxa de acumulação de elementos poluentes de interesse é um critério muito relevante que deve ser considerado em estudos de biomonitoramento. O impacto da poluição atmosférica nos organismos e as relações de dose-resposta nos biomonitoradores de interesse também devem ser levados em consideração (WOLTERBEEK, 2002). Para auxiliar na escolha de biomonitoradores apropriados ao uso, estudos comparativos entre espécies têm sido realizados em diversas condições ambientais.

Dentre os trabalhos em que foram realizadas comparações entre espécies de biomonitoradores aplicados no biomonitoramento ativo, destaca-se o de PACHECO et al. (2008) que analisaram os resultados de biomonitoramento obtidos com amostras de cascas de árvore da espécie *Platanus hybrida* Brot. e fungos liquenizados da espécie *Flavoparmelia caperata* L. transplantados na região sudeste da costa atlântica em Portugal. Além destas espécies transplantadas,



foram analisadas as amostras nativas de *Evernia prunastri* L. para o biomonitoramento passivo.

Os resultados obtidos por estes pesquisadores indicaram que as cascas e os fungos liquenizados apresentaram concentrações de elementos correlacionadas com a deposição atmosférica. Também, foi verificada uma correlação significativa entre as amostras transplantadas e as nativas. Em relação ao desempenho das duas espécies transplantadas, as cascas apresentaram melhores resultados que os fungos liquenizados para as condições de exposição do experimento. Os autores atribuíram o baixo desempenho na acumulação de elementos pelos fungos liquenizados ao estresse induzido pelo transplante (PACHECO et al., 2008).

BAPTISTA et al. (2008) também transplantaram as mesmas espécies, utilizadas por PACHECO et al. (2008) no mesmo local de estudo e sob as mesmas condições de exposição para determinação de Cu, Ni e Pb. Para ambos os biomonitores, seus resultados indicaram a seguinte sequência para as concentrações acumuladas  $[Pb] > [Ni] > [Cu]$ . Os autores consideraram que a interceptação superficial das partículas atmosféricas pode ter desempenhado um papel importante na acumulação destes elementos nas cascas.

Os resultados de BAPTISTA et al. (2008) ainda mostraram que as amostras expostas por períodos mais longos não necessariamente apresentaram concentrações mais elevadas, indicando que pode ocorrer remoção de metais ao longo da exposição. Os autores destacaram que ambos os biomonitores responderam à disponibilidade dos elementos presentes no ambiente.

Já os autores BERMUDEZ et al. (2009) fizeram comparações entre quatro espécies de biomonitores da poluição do ar: três espécies do gênero *Tillandsia* (*T. capillaris* Ruíz e Pav. f. *capillaris*, *T. recurvata* L. e *T. tricholepis* Baker) e uma espécie de fungo liquenizado *Ramalina celastri* (Spreng.) Krog. e Swinsc. As espécies foram transplantadas de regiões consideradas não contaminadas para locais com fontes de emissões urbanas, agrícolas e industriais por períodos de exposição de três, seis e nove meses.

A partir dos resultados obtidos, BERMUDEZ et al. (2009) verificaram a seguinte sequência das espécies para eficiência de acumular os elementos  $T. recurvata > T. tricholepis > R. celastri > T. capillaris$ . Quanto ao poder de identificação das fontes de emissão e às respostas fisiológicas das espécies, os

autores concluíram que a *T. tricholepis* e a *T. capillaris* são mais sensíveis à poluição oriunda das atividades agrícolas, enquanto a *T. recurvata* é mais sensível para detectar poluentes originários de atividades urbanas e industriais.

Outro estudo comparativo usando uma espécie do gênero *Tillandsia* foi desenvolvido por GIAMPAOLI et al. (2016). O objetivo deste estudo foi avaliar a eficácia das espécies *Tillandsia usneoides* e *Aechmea fasciata* para o biomonitoramento de elementos tóxicos e potencialmente tóxicos. Nesta pesquisa, as amostras das duas espécies foram expostas em zonas industriais, agrícolas e urbanas do Estado de São Paulo, sob o clima sazonal tropical por oito períodos consecutivos de exposição, sendo que cada um destes períodos teve duração de 12 semanas.

Os resultados apresentados por GIAMPAOLI et al. (2016) indicaram que as duas espécies são recomendadas para o uso no biomonitoramento. As concentrações dos elementos B, Ca, Co, Cu, Fe, N, Ni, S e Zn mais elevadas foram obtidas na espécie *T. usneoides* e a *A. fasciata* apresentou maior capacidade de retenção para os elementos Co, Cu, Cr, Fe, Ni, Pb e V. Os autores concluíram que a *A. fasciata*, espécie avaliada pela primeira vez como biomonitor de elementos tóxicos, é bastante apropriada para detectar o nível de poluição atmosférica destes metais mencionados. Por outro lado, a espécie *T. usneoides* apresentou melhor desempenho para monitorar as variações espaciais, além de indicar de maneira mais adequada as fontes de emissão para cada elemento na região estudada. Em relação aos diferentes períodos de exposição, ambas as espécies foram eficazes para indicar diferenças sazonais dos níveis de poluição dos elementos determinados (GIAMPAOLI et al., 2016).

COCOZZA et al. (2016) realizaram um estudo comparativo do uso integrado de anéis, cascas e folhas de árvore e fungos liquenizados no biomonitoramento passivo das concentrações de poluentes em uma distribuição espacial e temporal nas proximidades de um incinerador na área industrial da Itália Central. Os autores determinaram elementos-traço em folhas e cascas de *Quercus pubescens* e em talos do fungo liquenizado *Xanthoria parietina*. Também foram determinadas as razões de isótopos de carbono, oxigênio e nitrogênio em amostras de anéis de árvores. Seus resultados não indicaram variações temporais e espaciais dos poluentes nos biomonitores estudados, possivelmente, devido aos baixos níveis de desenvolvimento industrial da região. No entanto, as análises de

núcleos de anéis de árvores combinadas às análises de folhas, cascas e fungos liquenizados indicaram uma contribuição potencial para avaliar impactos históricos de poluentes no ar (COCOZZA et al., 2016).

ALAHABADI et al. (2017) compararam a capacidade de acumulação de Cd, Cu, Pb e Zn em cascas e folhas de 14 espécies de árvores. As amostras foram coletadas em áreas com características similares na cidade de Iazde, Irã. Seus resultados indicaram que as espécies *Pinus eldarica* e *Wistaria sinensis* apresentaram maior capacidade para acumular metais oriundos do solo. Já a *Morus alba* e a *Nigral morus* apresentaram maior capacidade para acumular metais do ar atmosférico. As mais altas taxas de acúmulo de Cd, Cu, Pb e Zn em folhas foram obtidas nas espécies *Pinus eldarica* e *Morus alba* e em cascas nas espécies *Morus alba*, *Buxushyrcana* e *Nigral morus*. Desta maneira, os autores indicaram que estas espécies podem ser usadas como biomonitores para avaliar a poluição dos elementos determinados na região de estudo.

Em estudo realizado por SANTOS et al. (2021), as cascas de duas espécies arbóreas Sibipiruna (*Poincianella pluviosa*, DC) e Tipuana (*Tipuana tipu*, Kuntze) foram analisadas para a avaliação de poluentes atmosféricos na cidade de São Paulo. Os resultados deste estudo indicaram que as cascas da Tipuana apresentaram concentrações mais altas para a maioria dos elementos determinados, tais como As, Cd, Co, Cr, Fe, La, Pb, Sb, Sc e Zn. Por outro lado, as cascas de Sibipiruna apresentaram concentrações levemente mais elevadas para os elementos Br, Cs, K e Rb.

Os autores concluíram que as concentrações mais altas de elementos obtidas nas cascas da Tipuana podem ser atribuídas às características da superfície da casca, visto que elas são mais porosas, ásperas e fissuradas do que as das cascas de Sibipiruna, que são mais escamosas (SANTOS et al., 2021).

Recentemente, BOUHILA et al. (2021) analisando a composição elementar em amostras de cascas de árvores e de fungos liquenizados da cidade de Draria, Argélia, por meio da técnica de análise por ativação com nêutrons instrumental verificaram uma excelente correlação linear entre os elementos-traço determinados nestas duas amostras.

Os autores salientaram que o risco de interferência nas concentrações de elementos nos fungos liquenizados oriundo do substrato das cascas de árvore, pode ser reduzido com a aplicação do biomonitoramento ativo e foi concluído que

tanto as cascas como os fungos liquenizados apresentaram potencialidade para atuar como biomonitores da poluição atmosférica na região de estudo e auxiliar na caracterização de fontes de emissão poluidoras (BOUHILA et al., 2021).

### **3.4 A bromélia *Tillandsia usneoides* como biomonitora da poluição atmosférica**

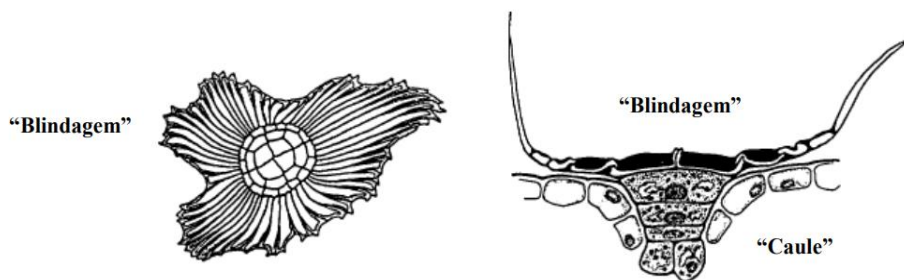
As espécies do gênero *Tillandsia* vivem em árvores ou substratos inertes, sem necessariamente estabelecer contato direto com o solo. Estas plantas são epífitas e possuem estruturas chamadas de tricomas epidérmicos para absorver água e nutrientes diretamente do ar que, também, possibilitam a absorção de poluentes atmosféricos (BRIGHINA et al., 1997; MARTÍNEZ-RESÉNDIZ et al., 2015).

Por essas razões, as plantas deste gênero são muito apropriadas para o monitoramento da poluição atmosférica, sendo mais adequadas do que outras espécies epífitas como musgos e fungos liquenizados, que são organismos com um nível evolucionar muito baixo e que apresentam restrições de habitat particulares (NOGUEIRA, 2006; PELLEGRINI et al., 2014).

No gênero *Tillandsia*, as plantas possuem raízes reduzidas que têm como principal função a fixação da planta em substratos. O caule e as folhas são cobertos por escamas, que protegem os estômatos da desidratação e são responsáveis pela maior parte da absorção de aerossóis e água. Essas plantas possuem um processo metabólico complexo, denominado metabolismo ácido crassuláceo (CAM), que reduz o estresse hídrico e potencializa sua sobrevivência ou sua fácil adaptação a outras condições ambientais (NOGUEIRA, 2006; MARTÍNEZ-RESÉNDIZ et al., 2015).

As folhas das plantas do gênero *Tillandsia* possuem estruturas chamadas de tricomas, que têm um “caule” e acima dele uma “blindagem”. O caule é formado por 5 ou 6 células superpostas situadas no fundo da epiderme, uma vez que as numerosas células da blindagem ficam na superfície da folha em anéis concêntricos. Além do papel absorvedor, os tricomas representam o meio natural pelo qual a planta realiza suas funções (BRIGHINA et al., 1997; NOGUEIRA, 2006). Na Figura 1 é possível observar uma representação do tricoma em vista superior e seção longitudinal.

Figura 1 – Representação do tricoma absorvente da *Tillandsia*, visto de cima (ilustração à esquerda) e em seção longitudinal (ilustração à direita)



Fonte: Adaptado de BRIGHINA et al., 1997.

As espécies do gênero *Tillandsia*, como *T. usneoides*, *T. capillaris* e *T. recurvata* têm sido muito utilizadas no monitoramento de poluentes. Na Tabela 1 são apresentados exemplos de trabalhos em que espécies de *Tillandsia* foram utilizadas para avaliação da poluição atmosférica na América Latina.

Dentre as espécies de *Tillandsia*, a bromélia *T. usneoides* (Figura 2) tem sido bastante utilizada nos estudos de biomonitoramento. Esta espécie, popularmente conhecida no Brasil como barba-de-velho, é classificada como fotossintética não-parasitária e epífita, ou seja, cresce na ausência de solo e obtém todos os nutrientes necessários para a sobrevivência do ar. Suas folhas são curvas e filiformes, com cerca de 2 a 7 cm de comprimento e 1 a 2 mm de largura, e são cobertas por uma densa camada de tricoma que produz uma aparência cinza-prata (MARTÍNEZ-RESÉNDIZ et al., 2015).

A *T. usneoides* possui características intrínsecas que favorecem sua utilização como biomonitora da poluição atmosférica, como a alta superfície de exposição que permite a acumulação de elementos atmosféricos, crescimento lento, ausência de interferência de elementos originários do solo e sua adaptação em regiões secas e quentes em clima tropical (CALASANS e MALM, 1997). Na Figura 3 é possível observar os locais de ocorrência da espécie *T. usneoides* pelo mundo.

Tabela 1 – Exemplos de publicações sobre diferentes espécies do gênero *Tillandsia* usadas na avaliação da poluição atmosférica na América Latina

Espécie	Elementos determinados	Local	Referência
<i>T. capillaris</i>	Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	Córdoba, Argentina	WANNAZ et al., 2012
	Al, Ag, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Th, Ti, U, V, W, Zn e Zr	Oruro, Bolívia	GOIX et al., 2013
<i>T. caput-medusae morren</i>	Cd, Cu e Pb	São José, Costa Rica	BRIGHIGNA et al., 1997
<i>T. duratii</i>	Cd, Hg e Pb	Assunção, Paraguai	SÁNCHEZ- CHARDI, 2016
<i>T. loliacea</i>	Cd, Hg e Pb	Assunção, Paraguai	SÁNCHEZ- CHARDI, 2016
<i>T. meridionalis</i>	Cd, Hg e Pb	Assunção, Paraguai	SÁNCHEZ- CHARDI, 2016
<i>T. recurvata</i>	Cd, Cr, Cu, Fe, Pb e Zn	Curitiba, PR, Brasil	PIAZZETTA et al., 2019
	Cd, Hg e Pb	Assunção, Paraguai	SÁNCHEZ- CHARDI, 2016
<i>T. tricholepis</i>	Cd, Hg e Pb	Assunção, Paraguai	SÁNCHEZ- CHARDI, 2016
<i>T. usneoides</i>	Al, As, Ba, Br, Ca, Ce, Cl, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, V, Yb e Zn	São Paulo, SP, Brasil	FIGUEIREDO et al., 2007
	Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, Pb, S, Sr, V e Zn	México Central, Mexico	MARTÍNEZ- CARRILLO et al., 2010
	Ba, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn	São Paulo, SP, Brasil	CARDOSO- GUSTAVSON et al., 2016
	B, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, N, Ni, P, Pb, S, Sr, V e Zn	Estado de São Paulo, Brasil	GIAMPAOLI et al., 2016

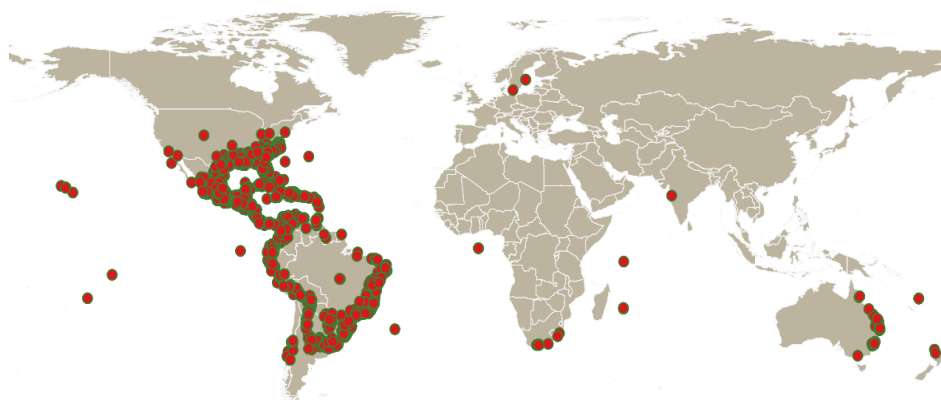
Fonte: autor da dissertação.

Figura 2 – Fotografia da bromélia *Tillandsia usneoides*



Fonte: GBIF, 2021.

Figura 3 – Mapa da distribuição da espécie *Tillandsia usneoides* pelo mundo



Fonte: Adaptado de GBIF, 2021.

A deposição de nutrientes e poluentes na *T. usneoides* pode ser realizada por três mecanismos que são: deposição úmida (por meio da chuva), deposição seca (poeira transportada pelo vento) e deposição originária da decomposição da planta hospedeira em que a bromélia se sustenta (MARTÍNEZ-RESÉNDIZ et al., 2015).

O uso da bromélia *T. usneoides* no biomonitoramento ativo da poluição atmosférica tem sido bastante comum em estudos para avaliação espacial dos poluentes a fim de identificar as fontes de emissão de poluentes. Estes estudos têm como foco principal as áreas urbanas e os poluentes derivados do tráfego veicular (VIANNA et al., 2011; PELLEGRINI et al., 2014; CARDOSO-GUSTAVSON et al.,

2016), porém permitem também avaliar a poluição de áreas com influência de fontes de emissão industriais (ISAAC-OLIVÉ et al., 2012; SANTOS et al., 2018), rurais (GIAMPAOLI et al., 2015) e de mineração (SCHRECK et al., 2020).

Em um dos primeiros trabalhos realizados para avaliar a poluição por metais usando biomonitores na cidade de São Paulo, FIGUEIREDO et al. (2007) analisaram amostras de *T. usneoides* expostas em diferentes locais e verificaram que em áreas próximas às avenidas de intenso tráfego veicular, Zn e Ba apresentaram altas concentrações, indicando que a origem destes elementos pode estar relacionada às emissões de fontes veiculares.

VIANNA et al. (2011) quantificaram metais pesados em bromélias nas cidades do Rio de Janeiro e de Salvador. Estes autores obtiveram as concentrações de metais pesados significativamente mais altas nas amostras dos locais de exposição quando comparadas com as dos locais controle, principalmente para os elementos Cd, Cr, Pb, Cu e Zn. As partículas de MP encontradas adsorvidas pela *T. usneoides* estavam, majoritariamente, na faixa de tamanho da fração inalável (menores que 10 µm), indicando que estas partículas podem afetar a saúde humana.

Em um estudo de biomonitoramento realizado durante o período de construção e após a inauguração de uma rodovia no estado de São Paulo, CARDOSO-GUSTAVSON et al. (2016) verificaram que houve aumento nas concentrações de metais nas amostras de *T. usneoides*, principalmente, dos que estão associados às fontes de emissão veiculares. Além disso, estes pesquisadores relataram que as anomalias apresentadas na estrutura da bromélia podem ser consideradas como bioindicadores abrangentes da poluição atmosférica, capazes de detectar mudanças no perfil geral de poluição causada por uma nova fonte de emissão de poluentes.

THEOPHILO et al. (2021) realizaram um estudo sobre biomonitoramento ativo com *T. usneoides* na cidade de Guarujá, SP, para avaliar os níveis de Cd por um período de exposição de um mês. Seus resultados indicaram que as frações mássicas do Cd foram, no mínimo, quatro vezes maiores quando comparadas às das regiões controle. Neste estudo foi ressaltada a importância da aplicação do biomonitoramento como uma ferramenta de Solução baseada na Natureza de grande valia para tomadas de decisão nas políticas públicas ambientais.



Além da aplicação da *T. usneoides* como biomonitora da poluição do ar, estudos recentes têm mostrado a viabilidade de seu uso como planta purificadora do ar, devido à sua capacidade de absorção de poluentes nos tricomas. Sua eficiência para remoção de material particulado com diâmetro inferior a 2,5 µm (MP<sub>2,5</sub>) pode atingir 16,5%, segundo trabalho publicado por KIM et al. (2020).

### **3.5 As cascas de árvores como biomonitoras da poluição atmosférica**

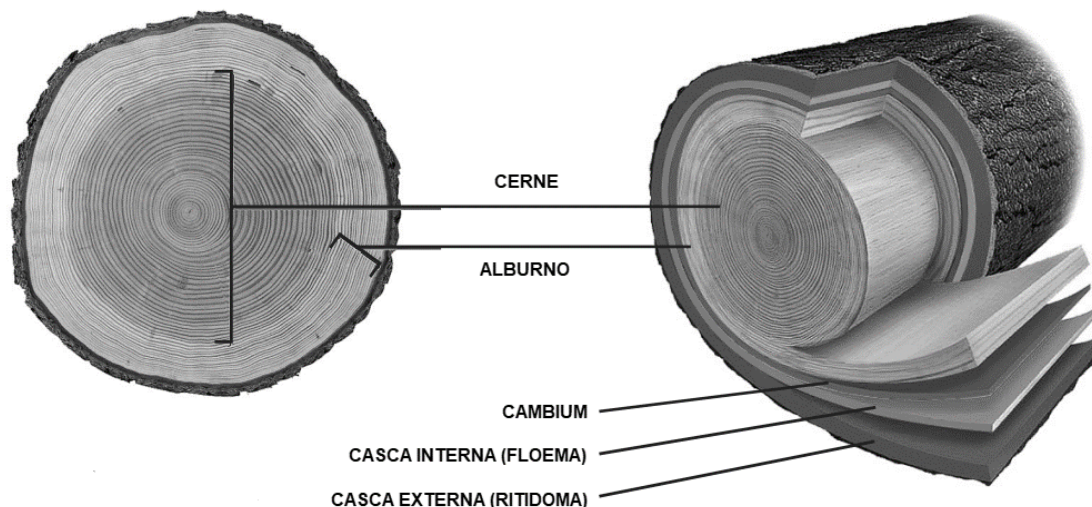
O uso das cascas de árvores no biomonitoramento da poluição atmosférica tem sido recorrente, devido às suas diversas vantagens, dentre elas estão (CHRABAŚZCZ e MRÓZ, 2017):

- A propriedade de retenção das cascas que permite a determinação permanente e temporária de poluentes do ar de diferentes origens químicas;
- A possibilidade de comparação dos dados com a seleção de espécies comuns nas áreas estudadas, de mapeamento da propagação da contaminação e de identificação das fontes emissoras;
- A ampla disponibilidade das árvores em extensas regiões geográficas;
- A facilidade e o baixo custo da amostragem;
- A tolerância das árvores às variações ambientais da área de interesse para monitoração com alta influência antrópica.

Apesar destas diversas vantagens, as cascas de árvores têm sido utilizadas como biomonitores com menor frequência que os musgos e os fungos liquenizados, isto porque elas podem acumular teores mais baixos de poluentes atmosféricos inorgânicos do que outras espécies. Além disso, convém ressaltar que não há um protocolo estabelecido para tratamento das cascas de árvore para uso no biomonitoramento da poluição, nem para transplante desta espécie no biomonitoramento ativo (FORBES et al., 2015).

As cascas de árvore podem fornecer informações sobre concentrações de elementos originários do ar e do solo. Desta maneira para a avaliação da poluição do ar, utiliza-se somente a camada mais externa da casca denominada ritidoma (KUANG et al., 2007; SAWIDIS et al., 2011). Na Figura 4 é apresentada uma ilustração com o esquema do tronco expandido de uma árvore.

Figura 4 – Esquema do tronco expandido de uma árvore



Fonte: Adaptado de LEPAGE e SALIS, 2015.

A casca de árvore tem sido considerada um biomonitor adequado para avaliar a poluição atmosférica, principalmente, devido à ausência de processos metabólicos no ritidoma que contribui para um menor acúmulo de elementos químicos oriundos do solo (CHIARANTINI et al., 2016; YUAN et al., 2016). Porém, verifica-se que estudos que relacionam a contribuição das raízes das árvores na transferência de elementos químicos do solo para a casca ainda são bastante incipientes.

Segundo o levantamento feito por CHRABAŞZCZ e MRÓZ (2017), existem trabalhos publicados sobre o biomonitoramento da poluição do ar utilizando cascas de árvores de 58 espécies distintas de diversos locais do mundo, principalmente, de países europeus, para determinação de poluentes inorgânicos como o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), de poluentes orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e os bifenilos policlorados, de elementos tóxicos e potencialmente tóxicos e de radionuclídeos.

No Brasil, muitos trabalhos sobre biomonitoramento da poluição atmosférica usando cascas de árvores de diferentes espécies têm sido publicados. Na Tabela 2 são listados alguns exemplos destas publicações com os respectivos dados da espécie arbórea, dos elementos químicos determinados e dos locais de monitoramento realizados no Brasil.

Tabela 2 – Exemplos de publicações sobre uso de cascas de árvores para avaliação da poluição atmosférica no Brasil

Espécie arbórea	Elementos determinados	Local de monitoramento	Referência
<i>Araucaria angustifolia</i>	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, S, Si, V e Zn	São Mateus do Sul, PR	RIBEIRO et al., 2017
<i>Bauhinia variegata</i>	Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Se, Sr, V e Zn	Porto Alegre, RS	FLECK et al., 2017
<i>Ligustrum sp</i>	Al, Ba, Cu, Fe, Mn, S e Zn	São Paulo, SP	MOREIRA et al., 2018
<i>Myracrodruon urundeuva</i>	Al, Ba, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Rb, S, Sr e Zn	Sobradinho, DF	SANTOS et al., 2014
<i>Poincianella pluviosa</i>	Al, Ba, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Rb, S, Sr e Zn	São Paulo, SP	MOREIRA et al., 2018
	Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn	Volta Redonda, RJ	SOUZA et al., 2019
	Al, Ba, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Sr e Zn	Santo André, SP	LOCOSSELLI et al., 2020
	As, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, K, Pb, Sb, Sc, Zn	São Paulo, SP	SANTOS et al., 2021
<i>Terminalia catappa</i>	Al, Ba, Fe, K, Sr e Zn	Paranaguá, PR	GURGATZ et al., 2016
<i>Tipuana tipu</i>	Al, Ba, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Rb, S, Sr e Zn	São Paulo, SP	MOREIRA et al., 2018
	Al, Ba, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Sr, Zn	Santo André, SP	LOCOSSELLI et al., 2020
	As, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, K, Pb, Sb, Sc, Zn	São Paulo, SP	SANTOS et al., 2021

Fonte: autor da dissertação.

No trabalho de MOREIRA et al. (2018), foi salientado que a habilidade das cascas de árvores detectarem a variabilidade espacial de poluentes pode depender da sua morfologia externa. Estes pesquisadores recomendaram o uso da espécie *Tipuana tipu* por apresentar uma casca relativamente sulcada, altamente porosa e áspera, consistindo de um tecido solto em que as células têm seu lúmen exposto à atmosfera, permitindo uma maior deposição de poluentes atmosféricos.

### 3.5.1 O uso das cascas da *Tipuana tipu* no biomonitoramento da poluição atmosférica

A *T. tipu* é uma espécie exótica originária do sul da Bolívia e do norte da Argentina, que foi extensivamente plantada em São Paulo na metade do século XX. É uma árvore robusta, heliófila e mesófila, com crescimento que varia de médio a rápido. Pode atingir 40 m de altura e 1,6 m de diâmetro de tronco, com fuste medianamente retilíneo e casca pardo-clara, saliente, sulcada longitudinalmente e gretada transversalmente. Suas flores são amarelas e os frutos do tipo sâmara, geralmente, com uma ou duas sementes (LORENZI, 2003; BRAZOLIN, 2009). Na Figura 5 é mostrada uma fotografia da árvore *T. tipu* com sua casca em detalhe.

Figura 5 – Fotografia da árvore *Tipuana tipu* e sua casca



Fonte: GBIF, 2021.

Espécimes desta espécie de árvore estão espalhados em diversas regiões do mundo, como em diversas cidades brasileiras e em outros países da América do Sul, América do Norte, África, Europa e Oceania (GBIF, 2021). Na Figura 6 é apresentado o mapa de distribuição da *T. tipu* pelo mundo.

Figura 6 – Mapa da distribuição da espécie *Tipuana tipu* pelo mundo



Fonte: Adaptado de GBIF, 2021.

As cascas de *T. tipu* quando usadas como biomonitoros se destacam por apresentar maior sensibilidade às variações da intensidade de tráfego veicular. Conforme o estudo de MOREIRA et al. (2018), pode-se observar um aumento das concentrações médias de Al, Ba, Cu, Fe, Mn e Zn nas cascas à medida que as árvores estão mais próximas de ruas com maior intensidade de tráfego. Portanto, a utilização de cascas de árvore como biomonitoros é uma ferramenta interessante para avaliação da poluição atmosférica em ambientes urbanos.

Além das cascas de *T. tipu* apresentarem uma valiosa fonte de informação recente da poluição atmosférica, as análises de anéis de crescimento desta espécie podem ser utilizadas para a avaliação histórica da poluição atmosférica. LOCOSSELLI et al. (2018) determinaram a distribuição de alguns elementos nos anéis de crescimento da *T. tipu* por meio da técnica de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para auxiliar na reconstrução da poluição ambiental passada da cidade de São Paulo.

Os resultados deste estudo indicaram que houve uma forte tendência de diminuição das concentrações de elementos como Cd, Cu, Ni e Pb nas últimas três décadas na região central da cidade de São Paulo. Os autores atribuíram esta redução nas concentrações de Pb à possível eliminação da adição deste elemento na gasolina, enquanto a diminuição das concentrações dos elementos Cd, Cu e Ni pode estar relacionada ao aumento da eficiência dos veículos e à desindustrialização na cidade de São Paulo. Esses resultados indicaram que a árvore *T. tipu* também pode ser uma importante fonte de informação sobre a

poluição atmosférica ao longo dos anos, visto que os anéis de crescimento de uma árvore estão ligados aos anos de sua existência (LOCOSSELLI et al., 2018).

A grande maioria das publicações sobre as cascas de árvore como biomonitores da poluição atmosférica são estudos de biomonitoramento passivo, ou seja, estudos em que são analisadas cascas de árvores que já estão presentes nos locais de interesse. O levantamento bibliográfico realizado mostrou que trabalhos sobre a aplicação de cascas de árvore no biomonitoramento ativo são bastante escassos e se trata de um tema pouco explorado que merece uma maior investigação.

Com relação às considerações sobre as aplicações de biomonitores na avaliação da poluição atmosférica apresentadas neste capítulo convém salientar que as referências bibliográficas consultadas indicaram que se trata de um assunto de contínuo desenvolvimento que tem despertado o interesse de muitos pesquisadores.

Há diversas publicações sobre a utilização das espécies do gênero *Tillandsia* e de cascas de diferentes espécies de árvores para monitorar a poluição do ar. Entretanto, trabalhos sobre a comparação entre o uso de cascas de árvores e de *T. usneoides* no biomonitoramento ativo são praticamente inexistentes, indicando que o tema do presente estudo é de alta relevância e mereceu uma investigação.

## 4 MÉTODO ANALÍTICO

Diversos métodos analíticos têm sido utilizados em estudos para determinação de elementos químicos em diferentes espécies de biomonitores da poluição atmosférica, tais como: espectrometria de absorção atômica (AAS) (VIANNA et al., 2011; SOLGI et al., 2020), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (BIRKE et al., 2018; SCHRECK et al., 2020), espectrometria de fluorescência de raios X (XRFS) (GIAMPAOLI et al., 2016; MOREIRA et al., 2016) e análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) (BERLIZOV et al., 2007; ISAAC-OLIVÉ et al., 2012; MADADZADA et al., 2019; BOUHILA et al., 2021).

O método analítico aplicado para análise das amostras de cascas de árvores e da *T. usneoides* no presente estudo foi a Análise por Ativação com Nêutrons Instrumental (INAA). A INAA é um método analítico utilizado para determinação de elementos baseado na conversão de núcleos estáveis em outros núcleos, geralmente, radioativos por meio de reações nucleares que ocorrem via bombardeamento do material a ser analisado com nêutrons seguida de medição dos produtos de reação (GREENBERG et al., 2011).

O procedimento para a realização da INAA consiste nas seguintes etapas: ativação da amostra via irradiação com nêutrons em um reator nuclear, medição da radiação gama após um tempo de decaimento apropriado, a interpretação dos espectros de raios gama relacionados aos radionuclídeos formados e o cálculo das frações mássicas dos elementos de interesse associados (GREENBERG et al., 2011).

A descoberta da técnica de INAA aconteceu em 1936, quando Hevesy e Levi estudavam a ação de nêutrons lentos em elementos de terras raras e verificaram que o elemento Dy em uma amostra se tornava altamente radioativo após a exposição a uma fonte de nêutrons, mostrando que a reação nuclear pode ser usada para determinar elementos em amostras desconhecidas pela medida da radioatividade induzida (VERMA, 2007; HAMIDATOU et al., 2013).



Após a descoberta, a técnica foi se consolidando como uma importante ferramenta analítica com o avanço do desenvolvimento de reatores nucleares de pesquisa na década de 40, da aplicação de técnicas radioquímicas usando detectores de cintilação de baixa resolução como o de NaI(Tl) na década de 50, do desenvolvimento de detectores semicondutores (Ge, Si, etc.) e do analisador multicanal na década de 60 e do advento de computadores e softwares relevantes na década de 70. Todo esse progresso científico contribuiu para um entendimento abrangente dos princípios da INAA, suas principais fontes de erros e metodologias para explicar e quantificar a contribuição destas fontes na incerteza da medição (GREENBERG et al., 2011; HAMIDATOU et al., 2013).

Gradualmente, a INAA adquiriu maturidade e assumiu um lugar de liderança em relação aos outros métodos analíticos. Em 2008, a INAA foi reconhecida pelo *Comité Consultatif pour la Quantité de Matière – Métrologie en Chimie* (CCQM) como um método de desempenho similar a outros métodos primários, ou seja, um método capaz de medir o valor de uma incógnita sem referência a um padrão de mesma quantidade, tornando o método passível de ser aplicado na certificação de materiais de referência (GREENBERG et al., 2011; MUNITA et al., 2019).

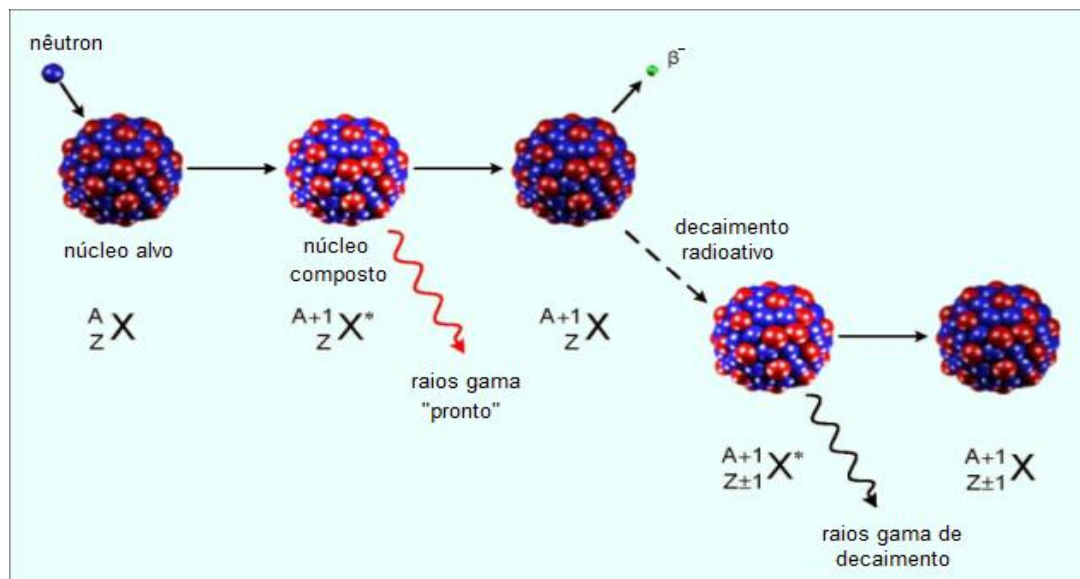
#### **4.1 Princípio da análise por ativação com nêutrons instrumental**

A análise por ativação com nêutrons instrumental (INAA) se baseia na medição da radioatividade induzida aos elementos da amostra pela sua irradiação com fluxo de nêutrons de um reator nuclear. Na irradiação, quando um nêutron interage com um núcleo alvo por meio de uma colisão não-elástica, forma-se um núcleo composto num estado excitado. O núcleo composto sofre desexcitação para uma configuração mais estável, por meio da emissão de raios gama "pronto" característicos. O tempo de vida do núcleo composto é da ordem de  $10^{-16}$  a  $10^{-14}$  s (GREENBERG et al., 2011; HAMIDATOU et al., 2013).

Em muitos casos, esta nova configuração produz um núcleo radioativo, que também sofre desexcitação por meio da emissão de um ou mais raios gama de decaimento característicos de acordo com o tempo de meia-vida do radionuclídeo. Este processo de interação para formação de um radionuclídeo pode ser representado pelo esquema da reação nuclear apresentado na Figura 7.



Figura 7 – Representação esquemática da reação nuclear do tipo (n,γ).



Fonte: Adaptado de HAMIDATOU et al., 2013.

As transformações nucleares são demonstradas a partir da medida do número de decaimentos nucleares. Segundo GREENBERG et al. (2011), o número de núcleos ativados  $N(t_i, t_d)$  presente no início da medição é dado pela equação (1) e o número de núcleos  $\Delta N(t_i, t_d, t_m)$  que decaem durante a medição é dado pela equação (2).

$$N(t_i, t_d) = \frac{RN_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} \quad (1)$$

$$\Delta N(t_i, t_d, t_m) = \frac{RN_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} (1 - e^{-\lambda t_m}) \quad (2)$$

em que  $N_0$  é o número de núcleos alvo,  $\lambda$  é a constante de decaimento,  $t_i$  é o tempo de irradiação,  $t_d$  é o tempo de decaimento (tempo entre o fim da irradiação e o início da medição),  $t_m$  é o tempo de medição e  $R$  é a taxa de reação (produto da seção de choque para ativação com nêutrons e o fluxo de nêutrons).

Sabendo que o número de núcleos alvo ( $N_0$ ) pode ser dado pela relação  $(N_A m)/M$ , a atividade  $A$ , em taxa de contagens, de um pico no espectro de raios gama correspondente a uma dada energia de fóton pode ser calculada pela equação (3) (GREENBERG et al., 2011).

$$A = R \frac{N_A \theta m}{M} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_d} \frac{(1 - e^{-\lambda t_m})}{\lambda} \Gamma \epsilon \quad (3)$$

em que  $N_A$  é a constante de Avogadro,  $\theta$  é a abundância isotópica do isótopo alvo,  $m$  a massa irradiada do elemento,  $M$  é a massa atômica do elemento,  $\Gamma$  é a

abundância de raios gama (probabilidade de desintegração dos núcleos por emissão de fótons) e  $\epsilon$  é a eficiência do detector para o fotopico.

Por meio do método comparativo, é possível determinar as frações mássicas dos elementos irradiando as amostras com os padrões de massas conhecidas dos elementos de interesse sob as mesmas condições. Além disso, as atividades da amostra e do padrão devem ser medidas no mesmo equipamento com a mesma geometria. Escrevendo a equação (3) para o mesmo elemento da amostra e do padrão tem-se as equações (4) e (5), respectivamente.

$$A_a = R \frac{N_A \theta m_a}{M} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_{da}} \frac{(1 - e^{-\lambda t_{ma}})}{\lambda} \Gamma \epsilon \quad (4)$$

$$A_p = R \frac{N_A \theta m_p}{M} (1 - e^{-\lambda t_i}) e^{-\lambda t_{dp}} \frac{(1 - e^{-\lambda t_{mp}})}{\lambda} \Gamma \epsilon \quad (5)$$

em que os índices a e p representam amostra e padrão, respectivamente.

O método comparativo facilita a determinação da fração mássica do elemento, uma vez que as constantes físicas e os parâmetros de condições da irradiação da amostra e padrão são idênticos e, por consequência, cancelam-se matematicamente, restando apenas os parâmetros conhecidos de massa dos elementos no padrão e na amostra e dos tempos de decaimento e de medição da amostra e do padrão (VERMA, 2007; GREENBERG et al., 2011). As taxas de contagens  $A_a$  e  $A_p$  são dados obtidas nas medições. Estabelecendo uma relação entre as atividades da amostra e do padrão dadas nas equações (4) e (5) pode-se obter a equação (6) dada por:

$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{m_a e^{-\lambda t_{da}} (1 - e^{-\lambda t_{ma}})}{m_p e^{-\lambda t_{dp}} (1 - e^{-\lambda t_{mp}})} \quad (6)$$

Se os tempos de contagens  $t_{ma}$  e  $t_{mp}$  forem muito menores que a meia-vida do radionuclídeo em questão, pode-se considerar o decaimento como sendo desprezível. Portanto, eliminando os termos  $e^{-\lambda t_{ma}}$  e  $e^{-\lambda t_{mp}}$  da equação (6), temos a equação (7):

$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{m_a e^{-\lambda t_{da}}}{m_p e^{-\lambda t_{dp}}} \quad (7)$$

Como o objetivo é determinar a fração mássica do elemento presente na amostra e sendo a fração mássica ( $F_a$ ) o quociente da massa do elemento na amostra ( $m_a$ ) pela massa total da amostra ( $M_t$ ), temos que a equação (7) pode ser

transformada na equação (8). A equação (8) foi utilizada no presente trabalho para o cálculo das frações mássicas dos elementos pelo método comparativo.

$$F_a = \frac{m_p A_a}{M_t A_p} e^{\lambda(t_{da} - t_{dp})} \quad (8)$$

## 4.2 Vantagens, limitações e aplicações da INAA

A INAA é utilizada para determinar concentrações elementares em diferentes tipos de amostras devido às suas vantagens intrínsecas. Algumas dessas vantagens são apresentadas a seguir (VERMA, 2007; GREENBERG et al., 2011):

- A técnica é multielementar. Muitos elementos podem ser quantificados simultaneamente em uma mesma amostra;
- Apresenta alta sensibilidade para determinação de elementos traço (na ordem de microgramas a nanogramas) com uma boa precisão e exatidão. Elementos que, em muitos casos, compõem majoritariamente a matriz como H, C, O e N não formam radionuclídeos por meio da ativação com nêutrons. Portanto a técnica está quase livre do problema de interferências da matriz, facilitando a determinação de elementos traço;
- É considerada uma técnica não-destrutiva, pois a integridade da amostra não é alterada por tratamento químico, como a digestão, evitando a ocorrência de contaminações por reagentes que possam comprometer a análise;
- Para determinação da maioria dos elementos, a técnica não requer nenhum tratamento químico pós-irradiação. Isso faz com que o tempo de contato do analista com a amostra seja baixo;
- Não requer grandes quantidades de amostra para realização da análise (aproximadamente 100 mg, em geral, são suficientes);
- A sensibilidade da detecção de elementos da INAA depende de parâmetros como a seção de choque do elemento alvo, o fluxo de nêutrons, a duração do tempo da irradiação, a eficiência do detector e a composição da matriz. Portanto, com a escolha adequada destes

parâmetros é possível reduzir os limites de detecção dos elementos de interesse.

Em relação às limitações da INAA, alguns fatores têm sido considerados, tais como (VERMA, 2007):

- A técnica requer o uso de um reator nuclear;
- As interferências espectrais podem ocorrer quando diferentes radionuclídeos formados na amostra emitem raios-gama de energias semelhantes ou próximas. Entretanto, esse problema muitas vezes pode ser resolvido escolhendo picos de energias de raios-gama alternativos ou aguardando o decaimento de radionuclídeos de meias-vidas mais curtas antes da contagem;
- Medidas tomadas para reduzir os problemas das interferências, como a de usar detectores com eficiência menor, realizar medidas da amostra mais distante do detector ou alterar os tempos de irradiação ou de decaimento, muitas vezes podem piorar os limites de detecção de determinados elementos;
- A INAA não permite a identificação da forma química ou estado de oxidação do elemento na amostra;
- Uma análise completa pode demorar um longo período para sua conclusão. Quando se deseja medir elementos que formam radionuclídeos com meias-vidas muito longas, muitas vezes é necessário aguardar dias ou semanas para que radionuclídeos com meias-vidas curtas não causem interferências na medição;
- Alguns elementos como C, H, O, Pb e Li não apresentam características nucleares (como seção de choque, meia vida, abundância isotópica) adequadas para INAA.

Devido às suas diversas vantagens, a INAA apresenta inúmeras aplicações em muitos campos de pesquisa, como na geologia e geoquímica, na arqueologia, na biomedicina, na ciência dos materiais e no monitoramento ambiental, principalmente, para análise de poluentes atmosféricos. Outras áreas de pesquisa em que a INAA é aplicada incluem agricultura, nutrição, metrologia para garantia de qualidade analítica na certificação de materiais de referência e ciências forenses (VERMA, 2007; HAMIDATOU et al., 2013; MUNITA et al., 2019).

## 5 PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 Aquisição e preparo dos biomonitores para exposição

Na presente pesquisa foram utilizadas amostras da bromélia *Tillandsia usneoides* e das cascas da árvore *Tipuana tipu* para biomonitoramento ativo. A bromélia *T. usneoides* foi adquirida do Boiatche Bromeliário – Brasília, DF. Seu cultivo foi realizado neste bromeliário sem a utilização de fertilizantes (BRAGA, 2019)<sup>1</sup>. Na Figura 8, está a foto de um tufo da bromélia, com massa total de 342 g, adquirida para a exposição.

Figura 8 – Foto da bromélia *Tillandsia usneoides* adquirida para exposição



Fonte: autor da dissertação.

---

<sup>1</sup> Comunicação pessoal, informação fornecida por BRAGA, R. C., de Brasília, 2019. Site: <https://boiatchebromeliario.loja2.com.br/>

Para obter a amostra controle representativa da *T. usneoides* adquirida, subamostras foram retiradas de diversas partes da bromélia de maneira aleatória para garantir a representatividade da amostra. Esta amostra controle foi guardada em um envelope de papel para posterior tratamento e análise. As amostras da *T. usneoides* para exposição foram preparadas da mesma forma que a da amostra controle, e, neste caso, cerca de 10 g desta bromélia foram colocados em embalagens de rede plástica. As dimensões dessas embalagens foram de 15 cm x 30 cm, com as aberturas das malhas de 0,5 cm x 0,5 cm.

As amostras de cascas da *T. tipu* para exposição foram obtidas de ramos de árvores com diâmetro de, aproximadamente, 10 cm. Estes ramos foram obtidos de árvores distintas desta espécie em pontos bastante próximos da Cidade Universitária Armando de Salles Oliveira (CUASO) da Universidade de São Paulo (USP). Para obter as amostras para a exposição, estes ramos foram serrados obtendo-se amostras de corpos de prova em formatos cilíndricos com altura de, aproximadamente, 8 cm. O corte destes ramos na forma cilíndrica foi realizado pelo pessoal das Áreas Verdes do IPEN. Na Figura 9, estão as fotos de um ramo de árvore e de uma amostra de corpo de prova obtida por meio do corte de um ramo.

Figura 9 – Fotos do ramo de árvore e da amostra de casca de árvore obtida para exposição



Fonte: autor da dissertação.

Cada corpo de prova foi utilizado para constituir uma amostra de casca controle e uma amostra para exposição. Para isso as faces de cada corpo de prova foram divididas em quatro partes. A amostra controle foi obtida removendo a casca de duas faces opostas do corpo de prova com auxílio de um ralador de titânio. A espessura da superfície externa da casca removida foi de cerca de 3 mm. Cada



corpo de prova com as duas faces opostas cujas cascas não foram raladas foi colocado em embalagem de rede plástica para exposição.

## 5.2 Exposição e coleta de biomonitores

As amostras de *T. usneoides* e cascas da *T. tipu* foram expostas nos mesmos pontos de exposição a uma altura de cerca de 2 m do solo, penduradas por fios de nylon nos ramos de árvores, por um tempo de exposição de dois meses, do dia 04/09/2019 ao dia 04/11/2019. Na Figura 10 são apresentadas as fotos das amostras dos biomonitores expostas.

Figura 10 – Fotos das amostras de *T. usneoides* e de corpo de prova de casca de *T. tipu* em embalagens de redes plásticas expostas no biomonitoramento ativo



Fonte: autor da dissertação.

As amostras foram expostas em 9 pontos localizados em áreas com diferentes intensidades de tráfego veicular da Região Metropolitana de São Paulo, assim como em regiões de áreas verdes e residenciais. Foram registradas as coordenadas geográficas destes pontos pelo Sistema de Posicionamento Global (GPS). Estes pontos de exposição foram codificados por números de 1 a 9. Na Tabela A1 do Apêndice A estão os dados de locais de exposição das amostras.

Não foi realizado um estudo crítico prévio para escolha destes pontos de exposição, visto que o objetivo deste trabalho não foi realizar uma investigação espacial propriamente dita da poluição atmosférica.

Em cada um dos 9 pontos foram expostas uma amostra de *T. usneoides* e uma amostra de casca de *T. tipu*. A distância entre os dois biomonitores expostos em um ponto foi menor que 30 cm. Após os dois meses de exposição, as amostras foram coletadas e guardadas em envelopes de papel para posterior tratamento e análise. Os envelopes de papel foram utilizados para evitar a contaminação cruzada.

Durante a coleta, uma amostra de cascas de *T. tipu* foi perdida, devido possivelmente a ato de vandalismo, de modo que as amostras desse ponto foram desconsideradas para este estudo.

### **5.3 Preparo das amostras das cascas da *T. tipu* e da bromélia *T. usneoides* para análise**

As amostras de cascas não foram submetidas à secagem, visto que não apresentaram aparência úmida. As cascas foram limpas com uma escova dental de fios de nylon para remoção de fungos e outros materiais indesejáveis. Com o auxílio de um ralador de material de titânio foram removidos cerca de 3 mm de espessura da camada externa da casca. Depois deste procedimento, as amostras foram moídas usando um micromoinho de ágata Pulverisette 0 da marca Fritsch. As amostras obtidas em forma de fino pó foram transferidas para frascos de polietileno limpos os quais foram mantidos em um dessecador para posterior análise.

As amostras da *T. usneoides* foram cortadas com um par de tesouras com recobrimento de titânio em fragmentos menores que 0,5 cm, colocadas em potes de polipropileno previamente limpos e mantidas em refrigerador. Em seguida, estas amostras foram liofilizadas usando um liofilizador da marca Thermo Electron por um período de 16 h ou até obtenção de massa constante. As amostras foram pesadas antes e após a liofilização a fim de calcular os teores de umidade, que, geralmente, se manteve entre 70 e 80%. As amostras liofilizadas foram moídas usando um moinho planetário de bolas PM200 da marca Retsch do Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo aplicando uma frequência de 300 rpm durante 30 min. A seguir, as amostras obtidas em forma de fino pó foram transferidas para frascos de polietileno limpos que foram armazenados em um dessecador para posterior análise.



### 5.3.1 Testes preliminares realizados para moagem das amostras de *T.*

#### *usneoides*

Devido à dificuldade na moagem da *T. usneoides* no micromoinho vibratório Pulverisette 0 da Fritsch, disponível no laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do IPEN, foram realizados testes preliminares com dois moinhos a saber, moinho criogênico de aço inoxidável da Spex SamplePrep 6770 da Freeze/Mill e moinho planetário de bolas de ágata PM200 da marca Retsch. Os testes preliminares usando o moinho planetário de ágata PM200 indicaram a possibilidade de obter uma amostra na forma de fino pó e livre de contaminação pelo material do moinho por elementos de interesse no trabalho. Desta maneira, o moinho planetário de bolas de ágata PM200 foi escolhido para moagem da bromélia. Os resultados dos testes realizados com os dois moinhos estão apresentados no Capítulo 6, na seção 6.1.

## 5.4 Análise dos materiais de referência certificados

Os materiais de referência certificados (MRCs) INCT-MPH-2 Mixed Polish Herbs, adquirido do Institute of Nuclear Chemistry and Technology de Warszawa, Polônia, e IAEA-336 Lichen, procedente da International Atomic Energy Agency, Viena, Áustria, foram analisados para avaliar a exatidão e garantir a rastreabilidade metrológica dos resultados obtidos neste estudo.

Para expressar os resultados das determinações de elementos destes materiais na base seca foram determinados os seus teores de umidade. Para esta determinação, foram pesados, em pesa-filtros na balança analítica da marca Shimadzu com precisão de 0,00001 g, cerca de 250 mg de cada MRC. Os pesa-filtros contendo os MRCs foram submetidos à secagem em estufa a 85 °C por um período de 48 horas. Após a remoção dos pesa-filtros da estufa, estes foram mantidos em um dessecador por cerca de 15 minutos para se ter o material na temperatura ambiente e proceder as pesagens.

Neste processo de secagem foram obtidas as porcentagens de perda de umidade de 5,79 % para o material INCT-MPH-2 Mixed Polish Herbs e de 9,28% para o IAEA-336 Lichen. Os teores de umidade encontrados foram utilizados para calcular as frações mássicas dos elementos na base seca. O procedimento

experimental de INAA aplicado nas análises de MRCs foi o mesmo utilizado para as análises dos biomonitores.

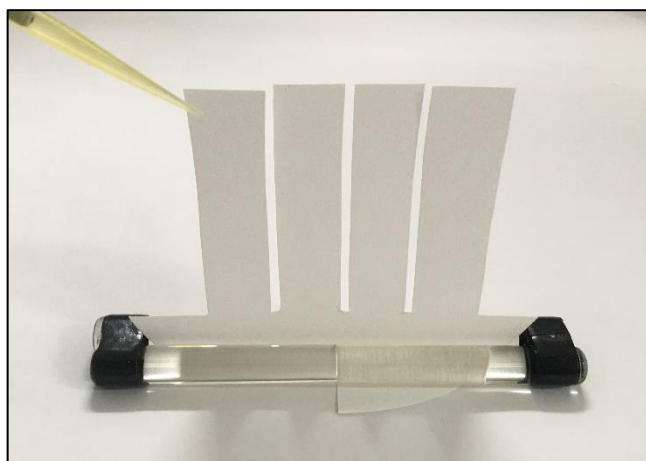
## **5.5 Procedimento para análise de amostras de *T. usneoides* e de cascas de *T. típu* pela análise por ativação com nêutrons instrumental**

### **5.5.1 Preparação dos padrões sintéticos de elementos**

Como neste trabalho foi utilizado o método comparativo de INAA, foi necessário preparar os padrões sintéticos de elementos. Para esta preparação foram utilizadas soluções padrão certificadas de elementos adquiridas da SpexCerti Prep, USA.

Utilizando estas soluções padrão estoque foram preparadas soluções simples e multielementares diluídas. Cinquenta microlitros de cada uma destas soluções foram pipetados sobre tiras de papel de filtro Whatman nº 40 com as dimensões de 1,5 cm x 6,0 cm. O pipetador Eppendorf utilizado neste procedimento foi previamente verificado quanto a sua calibração. Estas tiras de papel foram mantidas na posição vertical por meio de dois bastões de vidro no interior de um dessecador para a secagem das alíquotas pipetadas a temperatura ambiente. Na Figura 11 é apresentada a foto da alíquota da solução padrão sendo pipetada em tiras de papel de filtro.

Figura 11 – Foto da solução padrão sendo pipetada sobre tiras de papel de filtro



Fonte: autor da dissertação.

Após a secagem, as tiras de papel foram cortadas nas suas bases, dobradas com auxílio de pinças e inseridas em invólucros de polietileno, sendo estes selados e identificados. As folhas de polietileno para preparação dos

invólucros foram previamente desmineralizadas com solução de ácido nítrico p. a. diluído e água purificada pelo sistema de purificação da Millipore, seguida de secagem à temperatura ambiente, tomando os devidos cuidados para evitar a ocorrência de contaminações.

Na Tabela 3, os elementos que compõem cada uma das soluções padrão codificadas de CV6, MG6, CL6, MN6, N3, K, L6, F6, BR6 e S6 são apresentados juntamente com as concentrações de cada elemento na solução e suas respectivas massas em 50  $\mu\text{L}$  da solução utilizada na análise.

Tabela 3 – Dados das soluções padrão de elementos utilizados na preparação dos padrões sintéticos

Código do Padrão	Elemento	Concentração ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Massa do elemento em 50 $\mu\text{L}$ de solução ( $\mu\text{g}$ )
CV6	Cu	4797,314	239,8657
	V	400,175	20,009
MG6	Mg	9997 $\pm$ 50	499,85 $\pm$ 2,50
CL6	Cl	10000 $\pm$ 100	500 $\pm$ 5
MN6	Mn	80,336	4,0168
N3	Na	4006,56	200,328
K	K	10010 $\pm$ 30	500,5 $\pm$ 1,5
	Cd	200,072	10,0036
L6	K	10013,59	500,6795
	La	11,995	0,59975
	Cs	12,019	0,60095
	Sc	1,5993	0,079965
	Co	2,996	0,1498
F6	Ca	10012,4	500,62
	Rb	200,008	10,0004
	Fe	7226,209	361,31
	Zn	722,333	36,117
BR6	Br	99,92	4,996
	As	29,999	1,49995
S6	Cu	1999,92	99,996
	Se	160,202	8,0101
	Cr	40,198	2,0099
	Mo	60,177	3,00885
	Sb	12,035	0,60175

Fonte: autor da dissertação.

### 5.5.2 Procedimento para irradiações de longa duração

Para determinação dos elementos As, Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, K, La, Rb, Sb, Sc e Zn, cujos radioisótopos correspondentes apresentam meias vidas longas, foram realizadas irradiações de longa duração de dois ciclos com 8 h de operação

do reator em cada ciclo, sob fluxo de nêutrons térmicos variando entre  $2,0 \times 10^{12}$  a  $5,5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  do reator nuclear de pesquisa IEA – R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN).

Cerca de 150 mg de cada uma das amostras de cascas de árvore, bromélia e MRC foram pesados em invólucros de polietileno utilizando a balança analítica da marca Shimadzu Modelo AUW 220D com uma precisão de 0,00001 g. Para irradiação, as amostras e os padrões sintéticos de elementos (L6, F6, BR6 e S6) foram envoltos individualmente em folhas de alumínio. O conjunto com três amostras e os padrões sintéticos foi embrulhado em uma nova folha de alumínio e inserido em um dispositivo de alumínio para irradiação denominado “coelho” que foi levado para o setor responsável pelo recebimento de amostras para irradiação do reator IEA – R1.

O “coelho” contendo as amostras e padrões irradiados foi aberto em uma capela com exaustão sob a supervisão do pessoal da Proteção Radiológica, após um período de decaimento de cerca de três dias. Em seguida, as amostras e os padrões irradiados foram fixados individualmente em suportes de aço inoxidável denominados de “panelinhas” usando fita crepe com identificação das amostras e padrões para posteriormente serem realizadas as medidas das atividades gama.

Na Figura 12 está a foto que mostra o dispositivo cilíndrico de alumínio “coelho” com as dimensões de 2,0 cm de diâmetro e 7,0 cm de altura, a amostra embrulhada em folha de alumínio e o suporte “panelinha” para montagem das amostras e padrões.

Figura 12 – Foto do dispositivo “coelho” de alumínio, da amostra embrulhada em folha de alumínio e do suporte de aço inoxidável utilizados na irradiação de longa duração



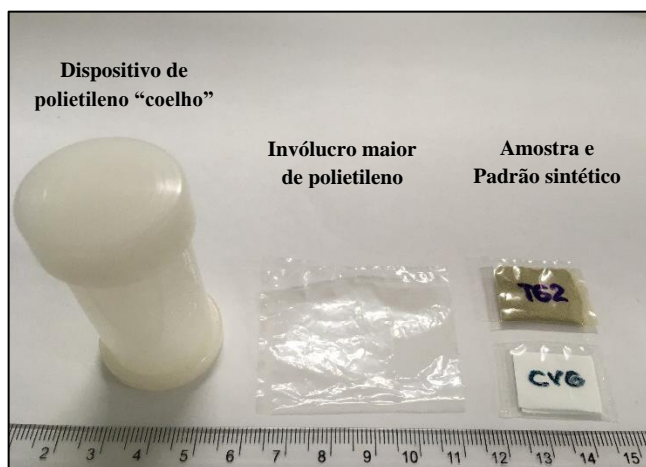
Fonte: autor da dissertação.

### 5.5.3 Procedimento para irradiações de curta duração

Para a determinação dos elementos Cl, Mg, Mn, Na e V cujos radioisótopos correspondentes apresentam meias vidas curtas foram utilizadas irradiações de curta duração de 20 s, sob fluxo de nêutrons térmicos de  $1,9 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  por meio do uso da Estação Pneumática nº 4 do reator IEA – R1.

As massas das amostras analisadas neste procedimento foram as mesmas descritas para o caso de irradiações de longa duração. Para a irradiação, o conjunto de uma amostra ou de um MRC e de padrões sintéticos em invólucros de polietileno foi inserido em um invólucro de polietileno maior e colocado no dispositivo de polietileno para irradiação, sendo este denominado de “coelho” de polietileno de dimensões de 2 cm de diâmetro e 6 cm de altura. Na Figura 13 está a foto que mostra o dispositivo para irradiação de curta duração, o invólucro de polietileno maior para colocar a amostra e os padrões sintéticos e os invólucros contendo um padrão sintético e uma amostra.

Figura 13 – Foto do dispositivo “coelho” de polietileno, do invólucro de polietileno, do padrão sintético e da amostra ambos em invólucros de polietileno utilizados na irradiação de curta duração



Fonte: autor da dissertação.

Nesse tipo de irradiação, um cronômetro foi utilizado para registro dos tempos do término da irradiação, do início e do término das contagens da amostra e dos padrões para uso no cálculo dos tempos de decaimento da amostra e padrões. Da mesma forma como nas irradiações de longa duração para a medida das atividades gama, a amostra e os padrões foram fixados individualmente em suportes de aço inoxidável usando fita gomada e devidamente identificados.

#### 5.5.4 Espectrometria gama das amostras das irradiações de longa e curta duração

As amostras e padrões irradiados montados em “panelinhas” de aço inoxidável foram colocados em castelos de chumbo e levados para a sala de contagens. As contagens das atividades gama dos radioisótopos formados foram feitas usando um detector semicondutor de Ge hiperpuro (HPGe) Modelo GC2018 ligado a um analisador digital de espectro (DSA), ambos da marca Canberra. A resolução (FWHM) do sistema utilizada foi de 1,00 keV para o pico de 121,91 keV do  $^{57}\text{Co}$ , e de 1,85 keV para o pico de 1332,49 keV do  $^{60}\text{Co}$ .

Para aquisição dos dados espectrais e seu processamento foi utilizado o software Genie versão 3.1 da Canberra. A verificação do funcionamento do sistema de contagens foi feita por meio da realização de contagens de uma fonte de  $^{57}\text{Co} + ^{60}\text{Co}$ , antes de utilizar o equipamento.

Para as amostras da irradiação de curta duração, a primeira medição foi feita após decaimento de cerca de quatro minutos para determinação dos elementos Mg e V. A segunda medição foi realizada após cerca de uma hora e meia de decaimento para evitar o problema de interferência espectral. Para as amostras da irradiação de longa duração, foram realizadas três séries de medições para diferentes tempos de decaimento. A primeira foi feita após decaimento de cerca de 3 dias, a segunda após 10 dias de decaimento e a terceira medição foi feita após 17 dias de decaimento. A Tabela 4 apresenta os tempos de contagens de cada medição para as amostras e padrões nos procedimentos de irradiação de curta e de longa duração.

Tabela 4 – Tempos de contagens das amostras e padrões utilizados no procedimento da irradiação de curta e de longa duração

Tipo de irradiação	Medição	Tempo de contagens (s)	
		Amostra	Padrão
Curta duração	1 <sup>a</sup>	300	300
	2 <sup>a</sup>	600	600
Longa duração	1 <sup>a</sup>	36000	5400
	2 <sup>a</sup>	50000	6000
	3 <sup>a</sup>	54000	6000

Fonte: autor da dissertação.

A geometria de contagem, ou seja, a distância entre a amostra e o detector foi escolhida de modo que a porcentagem de tempo morto da amostra fosse menor que 12%.

Os radioisótopos dos espectros dos raios gama foram identificados pelo tempo de meia vida e pelas energias dos raios gama. Na Tabela 5 estão os dados referentes aos tempos de meia vida e energias dos raios gama dos radioisótopos utilizados.

Tabela 5 – Características dos radioisótopos utilizados

Elemento	Radioisótopo medido	Meia Vida	Energia dos raios gama (keV)
As	<sup>76</sup> As	26,32 h	559,10
Br	<sup>82</sup> Br	35,3 h	776,52
Ca	<sup>47</sup> Ca	4,54 d	1297,09
Cl	<sup>38</sup> Cl	37,24 min	1642,69
Co	<sup>60</sup> Co	5,27 a	1173,24
Cr	<sup>51</sup> Cr	27,7 d	320,08
Cs	<sup>134</sup> Cs	2,06 a	795,85
Fe	<sup>59</sup> Fe	44,5 d	1099,25
K	<sup>42</sup> K	12,36 h	1524,58
La	<sup>140</sup> La	40,27 h	1596,21
Mg	<sup>27</sup> Mg	9,46 min	1014,43
Mn	<sup>56</sup> Mn	2,58 h	1810,72
Na	<sup>24</sup> Na	14,96 h	1368,60
Rb	<sup>86</sup> Rb	18,66 d	1076,60
Sb	<sup>124</sup> Sb	60,2 d	1690,98
Sc	<sup>46</sup> Sc	83,81 d	889,28
V	<sup>52</sup> V	3,75 min	1434,08
Zn	<sup>65</sup> Zn	243,9 d	1115,55

Fonte: IAEA, 1990.

O cálculo das frações mássicas dos elementos nas amostras foi realizado pelo método comparativo usando a equação (8), apresentada no Capítulo 4. A equação (8) permite obter a fração mássica do elemento na amostra tendo os dados das taxas de contagens da amostra e do padrão do radioisótopo

considerado, os tempos de decaimento das amostras e padrões, meia-vida do radioisótopo e as massas da amostra total e dos elementos do padrão. Para auxiliar o cálculo das frações mássicas foi utilizado o software Excel 2016.

## 5.6 Tratamento dos dados

### 5.6.1 Estatística descritiva

Os valores de média aritmética, de mediana, dos desvios padrão, de mínimo e de máximo das frações mássicas obtidas nas análises das amostras de biomonitores e dos materiais de referência certificados foram calculados com auxílio do software Excel 2016.

Para apresentar a distribuição dos dados dos fatores de enriquecimento de forma concisa foram elaborados gráficos de barras e de radar, usando o software Excel 2016, e *boxplots*, usando o software Origin 2021.

### 5.6.2 Diferença padronizada ( $E_n$ score)

A partir dos resultados obtidos nas análises dos MRCs foi calculada a diferença padronizada  $E_n$  score (ABNT, 2017), a fim de avaliar a exatidão dos resultados. Os valores de  $E_n$  para cada elemento foram calculados usando a equação (9).

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}} \quad (9)$$

Em que  $x$  é o valor obtido,  $X$  é o valor do certificado,  $U_{ref}$  é a incerteza expandida do valor do certificado e  $U_{lab}$  é a estimativa de incerteza expandida dos valores obtidos em laboratório. No presente trabalho, para o valor de  $x$  foi utilizada a média aritmética dos dados obtidos e o valor de incerteza expandida  $U_{lab}$  foi calculado pela relação  $U_{lab} = k u_c$ . O  $k$  é o fator de abrangência igual a 2 para nível de confiança de 95% e  $u_c$  é a incerteza combinada. Para a incerteza combinada foi utilizado o valor do desvio padrão dos resultados obtidos.

A exatidão dos resultados foi avaliada segundo os critérios a saber: se  $|E_n| \leq 1$  o resultado indica desempenho satisfatório e se  $|E_n| > 1$  o resultado é considerado como insatisfatório (ABNT, 2017).

No caso do MRC IAEA – 336, o valor da incerteza  $U_{ref}$  não é apresentado no certificado deste MRC. Somente são apresentados os valores certificados ou



recomendados com os valores dos intervalos de confiança para nível de confiança de 95% e o número de determinações. Os valores de desvio padrão (DP) dos dados do certificado foram obtidos isolando este parâmetro na equação (10) (VIEIRA, 2011; NALIMOV, 1963).

$$IVC = X \pm t \frac{DP}{\sqrt{n}} \quad (10)$$

em que IVC é o intervalo de confiança, X é valor do certificado,  $t$  é o valor da distribuição  $t$  de Student para nível de confiança de 95 % e  $n - 1$  graus de liberdade e  $n$  é o número de determinações.

### 5.6.3 Limites de detecção e de quantificação

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade de analito presente na amostra que pode ser detectada, porém esta quantidade não é necessariamente quantificada nas condições estabelecidas do ensaio. Já o limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis (INMETRO, 2020). Neste trabalho, os limites de detecção e de quantificação de elementos foram determinados para ambas as amostras de biomonitorios para avaliar a sensibilidade da técnica da INAA na análise destes materiais.

Os limites de detecção e de quantificação, em taxa de contagens, foram calculados segundo o critério de CURRIE (1999), por meio das equações (11) e (12).

$$LD_T = 3,29 \frac{\sqrt{BG}}{LT} \quad (11)$$

$$LQ_T = 10 \frac{\sqrt{BG}}{LT} \quad (12)$$

em que  $LD_T$  e  $LQ_T$  são as taxas de contagens correspondentes às frações mássicas mínimas detectável e quantificável, respectivamente, BG é a taxa de contagem da radiação de fundo (background) ou área sob o pico e LT é o tempo de medição ou contagem.

Os valores de LD e LQ em unidades de fração mássica são calculados pelo método comparativo de INAA utilizando os valores de  $LD_T$  e  $LQ_T$  aplicados na equação (8) (ver Capítulo 4).

#### 5.6.4 Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento (FE) é um índice aplicado para identificar e quantificar o grau de poluição elementar e para avaliar se os contaminantes são de origem antropogênica (BARBIERI et al., 2016). Apesar de ser recorrentemente aplicado em estudos com amostras geológicas, este fator vem sendo aplicado com frequência em estudos de biomonitoramento (KŁOS et al., 2011).

Neste trabalho, optou-se por calcular os FEs usando a equação (13), apresentada por GIAMPAOLI et al. (2016), com o objetivo de relacionar as frações mássicas basais e obtidas após a exposição dos elementos presentes das amostras dos biomonitores para avaliar a capacidade de acumulação de elementos durante o período de exposição no biomonitoramento ativo.

$$FE = \frac{F_e}{F_b} \quad (13)$$

em que FE é o fator de enriquecimento do elemento,  $F_e$  é a fração mássica do elemento após a exposição e  $F_b$  é a fração mássica basal do mesmo elemento nos biomonitores antes da exposição, ou seja, da amostra controle. Segundo GIAMPAOLI et al. (2016), as amostras podem ser consideradas enriquecidas pelos elementos, quando o valor de FE ultrapassar 1,0.

A fim de investigar a perda ou acúmulo de elementos em biomonitores, FRATI et al. (2005) estabeleceram uma escala interpretativa dos resultados obtidos, definindo a razão entre a fração mássica de elemento obtida na amostra exposta e a obtida na amostra controle (E/C), ou seja, o que GIAMPAOLI et al. (2016) designaram de FE. As classes estabelecidas para interpretação de perda ou acúmulo de elementos elaboradas por FRATI et al. (2005) foram baseadas nos desvios progressivos das condições “normais” considerado como sendo  $\pm 25\%$  da razão igual a 1 e são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Escala interpretativa dos valores de fatores de enriquecimento no acúmulo ou perda das frações mássicas dos elementos

Razão E/C ou FE	Perda/acúmulo
0 – 0,25	Perda severa
0,25 – 0,75	Perda
0,75 – 1,25	Normal
1,25 – 1,75	Acúmulo
>1,75	Acúmulo severo

Fonte: Adaptado de FRATI et al. (2005).

### 5.6.5 Testes estatísticos

Conforme a necessidade de analisar e avaliar hipóteses nos resultados obtidos, foram realizadas inferências estatísticas nos dados obtidos das amostras analisadas. O teste t foi utilizado para comparação dos resultados obtidos e verificar se as amostras apresentavam diferenças significativas entre si.

Para aplicar este teste paramétrico foi necessário verificar se os dados obedeciam a uma distribuição normal ou exponencial. Desse modo, antes de aplicar o teste, foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk para verificar se os dados analisados seguiam uma distribuição normal. Nos casos em que os dados não apresentavam distribuição normal, foram feitas transformações nos dados. Primeiramente, os dados passaram por uma transformação logarítmica e, caso ainda não apresentassem normalidade, passaram por uma transformação Box-Cox.

Depois de conferir se os dados apresentaram normalidade e de fazer as transformações, quando necessárias, o teste t foi aplicado para verificar se a média de duas amostras são estatisticamente iguais a um nível de confiança de 95%. Para analisar os dados das amostras de *T. usneoides* foi aplicado o teste t para comparação de médias e para analisar os dados das amostras de cascas da *T. tipu* foi aplicado o teste t pareado, visto que as amostras não eram totalmente independentes, ou seja, para cada amostra exposta havia uma amostra controle dependente. Todos esses testes foram realizados com o auxílio do software PAST 4.07.

### 5.6.6 Correlação de Pearson

Os coeficientes de correlação de Pearson indicam se existe uma relação linear entre duas variáveis quantitativas. Este coeficiente varia entre -1 e 1, sendo que quanto mais próximo este valor estiver de zero, menor é a relação entre as variáveis. Quanto mais próximo de 1, mais forte é a correlação positiva entre as variáveis, ou seja, à medida em que os valores de uma variável crescem, os valores da outra variável, também aumentam. Já quando os valores deste coeficiente se aproximam de -1, há uma correlação negativa, portanto, enquanto os valores de uma variável tendem a crescer, na outra variável os valores tendem a diminuir.

Para avaliar se existem correlações entre os fatores de enriquecimento dos elementos determinados na *T. usneoides* e nas cascas da *T. tipu*, foram calculadas matrizes de correlação de Pearson utilizando o software STATISTICA 7.0.

### 5.6.7 Análise de Agrupamentos

A análise de agrupamentos (ou análise de cluster) é uma ferramenta multivariada exploratória que tem como objetivo classificar amostras ou variáveis em grupos semelhantes, quando as associações de grupo não são previamente conhecidas (WILKS, 2011).

Neste trabalho, o gráfico dendrograma resultante da análise de agrupamentos foi elaborado com auxílio do software STATISTICA 7.0. O método adotado para o agrupamento das amostras foi o de Ward, em que a soma de quadrados entre os dois agrupamentos calculada sobre todas as variáveis é usada para juntar agrupamentos. Os agrupamentos obtidos por este método, geralmente, apresentam tamanhos aproximadamente iguais devido a sua minimização de variação interna (HAIR et al., 2005; SEIDEL et al., 2008). O critério de distâncias para a obtenção do dendrograma foi o da distância Euclidiana.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Resultados do ensaio preliminar para escolha do moinho a ser utilizado na moagem das amostras de *Tillandsia usneoides*

Conforme já descrito na parte experimental desta dissertação, devido à dificuldade de moagem da amostra de *T. usneoides* no micromoinho de ágata da Pulverisette “0” da Fritsch foi realizado um ensaio preliminar para verificar a possibilidade de utilizar os moinhos: criogênico de aço inoxidável e o planetário de bolas de ágata. Este ensaio também foi realizado para verificar se há ocorrência da contaminação da amostra na moagem utilizando estes dois moinhos distintos.

Ambos os moinhos permitiram preparar a amostra de *T. usneoides* na forma de fino pó e na Tabela 7 estão apresentados os resultados da INAA de uma amostra de *T. usneoides* submetida a moagens em moinho criogênico de aço inoxidável e em moinho planetário de bolas de ágata. Para avaliar se há uma diferença estatisticamente significativa entre as frações mássicas médias de elementos obtidas para a amostra preparada nestes dois tipos de moinhos foi aplicado o teste t para comparação das médias. No Apêndice D, na Tabela D1 estão os resultados dos parâmetros estatísticos calculados para esta avaliação.

Segundo os resultados do teste estatístico apresentados na Tabela 7, os elementos que apresentaram diferenças significativas entre as frações mássicas médias da amostra preparada em dois moinhos distintos foram As, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, La, Mg, Sc, V e Zn. As frações mássicas médias para estes elementos foram mais elevadas na amostra moída no moinho criogênico de aço inoxidável.

As frações mássicas médias de Cr e V foram 7,4 e 2,3 vezes, respectivamente, mais elevadas na amostra moída no moinho criogênico, sendo estes os elementos que apresentaram maiores diferenças entre as frações mássicas obtidas para amostra moída nos dois moinhos. O Cr e V são elementos que fazem parte da composição do aço inoxidável, evidenciando a possível influência da composição do material do moinho criogênico nas amostras de *T. usneoides* durante a moagem.

Tabela 7 – Frações mássicas médias de elementos obtidas em uma amostra de *T. usneoides* moída em moinho criogênico de aço inoxidável e em moinho planetário de bolas de ágata

Elementos	Moinho criogênico de aço inoxidável	Moinho planetário de bolas de ágata
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$133 \pm 3^a$	$89 \pm 12^b$
Br, $\text{mg kg}^{-1}$	$1,76 \pm 0,20^a$	$2,00 \pm 0,04^a$
Ca, $\text{mg kg}^{-1}$	$4085 \pm 32^a$	$3189 \pm 73^b$
Cl, $\text{mg kg}^{-1}$	$322 \pm 31^a$	$442 \pm 169^a$
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$89 \pm 12^a$	$60 \pm 2^b$
Cr, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$3005 \pm 229^a$	$406 \pm 69^b$
Cs, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$170 \pm 7^a$	$110 \pm 5^b$
Fe, $\text{mg kg}^{-1}$	$365 \pm 17^a$	$194 \pm 10^b$
K, $\text{mg kg}^{-1}$	$7947 \pm 342^a$	$7937 \pm 544^a$
La, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$370 \pm 6^a$	$203 \pm 12^b$
Mg, %	$0,29 \pm 0,02^a$	$0,23 \pm 0,02^b$
Mn, $\text{mg kg}^{-1}$	$14,6 \pm 1,0^a$	$14,5 \pm 0,7^a$
Na, $\text{mg kg}^{-1}$	$46,2 \pm 8,5^a$	$46,2 \pm 4,1^a$
Rb, $\text{mg kg}^{-1}$	$4,9 \pm 0,2^a$	$4,5 \pm 0,2^a$
Sb, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$146 \pm 88^a$	$168 \pm 52^a$
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$59,6 \pm 0,9^a$	$33,2 \pm 1,2^b$
V, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$684 \pm 48^a$	$301 \pm 71^b$
Zn, $\text{mg kg}^{-1}$	$39,8 \pm 1,9^a$	$20,6 \pm 1,4^b$

Os valores correspondem às frações mássicas médias para amostra  $\pm$  desvio padrão de 3 determinações. As letras sobrepostas aos valores das frações mássicas para cada elemento indicam resultados do teste estatístico. Letras distintas indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as frações mássicas médias.

Fonte: autor da dissertação.

Como a maioria dos elementos quantificados apresentou teores mais elevados para amostra moída no moinho criogênico de aço inoxidável e considerando que o Cr e V são elementos de grande interesse sob o ponto de vista da poluição atmosférica, optou-se por moer as amostras de *T. usneoides* com o moinho planetário de bolas de ágata.

## 6.2 Resultados das análises dos materiais de referência certificados

Os resultados das frações mássicas médias com seus desvios padrão, desvios padrão relativos e erros relativos das análises dos MRCs INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs e IAEA-336 Lichen, juntamente com os valores de seus certificados são apresentados nas Tabela 8 e Tabela 9, respectivamente. Os resultados individuais utilizados para obtenção dos valores médios estão apresentados nas Tabelas B1 e B2 do Apêndice B.

Tabela 8 – Médias, desvios padrão, desvios padrão relativos e erros relativos das frações mássicas dos elementos obtidos no MRC INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs pelo método de INAA

Elementos	Este trabalho			Valor do certificado (INCT, 2002)
	$\bar{F} \pm DP$ (n)	DPR, %	ER, %	
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	181 $\pm$ 18 (5)	10,1	-5,4	191 $\pm$ 23
Br, $\text{mg kg}^{-1}$	7,92 $\pm$ 0,29 (5)	3,7	2,7	7,71 $\pm$ 0,61
Ca, %	1,16 $\pm$ 0,11 (5)	9,2	7,4	1,08 $\pm$ 0,07
Cl, %	0,270 $\pm$ 0,017 (9)	6,3	-4,8	0,284 $\pm$ 0,020
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	209 $\pm$ 12 (5)	5,8	-0,3	210 $\pm$ 25
Cr, $\text{mg kg}^{-1}$	1,82 $\pm$ 0,19 (5)	10,6	7,6	1,69 $\pm$ 0,13
Cs, $\mu\text{g kg}^{-1}$	80,0 $\pm$ 7,3 (5)	9,2	5,3	76,0 $\pm$ 7,0
Fe, $\text{mg kg}^{-1}$	520 $\pm$ 27 (5)	5,2	-	(460)*
K, %	2,04 $\pm$ 0,07 (5)	3,7	6,7	1,91 $\pm$ 0,12
La, $\mu\text{g kg}^{-1}$	574 $\pm$ 83 (5)	14,5	0,5	571 $\pm$ 46
Mg, %	0,275 $\pm$ 0,027 (9)	9,7	-5,8	0,292 $\pm$ 0,009
Mn, $\text{mg kg}^{-1}$	191 $\pm$ 8 (9)	4,4	0,1	191 $\pm$ 6
Na, $\text{mg kg}^{-1}$	382 $\pm$ 18 (9)	4,8	-	(350)*
Rb, $\text{mg kg}^{-1}$	11,2 $\pm$ 0,5 (5)	4,8	4,9	10,7 $\pm$ 0,7
Sb, $\mu\text{g kg}^{-1}$	66,3 $\pm$ 6,1 (5)	9,2	1,2	65,5 $\pm$ 9,1
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$	125 $\pm$ 7 (5)	5,9	1,2	123 $\pm$ 9
V, $\mu\text{g kg}^{-1}$	914 $\pm$ 81 (9)	8,9	-4,0	952 $\pm$ 82
Zn, $\text{mg kg}^{-1}$	34,1 $\pm$ 0,9 (5)	2,7	1,7	33,5 $\pm$ 2,1

$\bar{F} \pm DP$  (n) = Média aritmética e desvio padrão das frações mássicas de n determinações; DPR = Desvio padrão relativo; ER = Erro relativo; \* - Valor Informativo

Fonte: autor da dissertação.

Tabela 9 – Médias, desvios padrão, desvios padrão relativos e erros relativos das frações mássicas dos elementos obtidos no MRC IAEA-336 Lichen pelo método de INAA

Elementos	Este trabalho			Valor do certificado (IAEA, 1999)
	$\bar{F} \pm DP$ (n)	DPR, %	ER, %	
As, mg kg <sup>-1</sup>	0,70 ± 0,09 (5)	12,3	11,5	0,63 (0,55-0,71)
Br, mg kg <sup>-1</sup>	12,4 ± 0,6 (5)	4,9	-3,7	12,9 (11,2-14,6)
Cl, mg kg <sup>-1</sup>	1904 ± 48 (7)	2,5	-	1900 (1600-2200)*
Co, mg kg <sup>-1</sup>	0,28 ± 0,03 (5)	11,6	-4,1	0,29 (0,24-0,34)
Cr, mg kg <sup>-1</sup>	1,14 ± 0,12 (5)	10,8	-	1,06 (0,89-1,23)*
Cs, mg kg <sup>-1</sup>	0,120 ± 0,008 (5)	7,0	8,8	0,110 (0,097-0,123)
Fe, mg kg <sup>-1</sup>	450 ± 34 (5)	7,6	4,7	430 (380-480)
K, mg kg <sup>-1</sup>	1805 ± 138 (5)	7,6	-1,9	1840 (1640-2040)
La, mg kg <sup>-1</sup>	0,68 ± 0,05 (5)	6,7	3,1	0,66 (0,56-0,76)
Mn, mg kg <sup>-1</sup>	67 ± 2 (7)	3,0	6,9	63 (56-70)
Na, mg kg <sup>-1</sup>	326 ± 16 (7)	4,8	2,1	320 (280-360)
Rb, mg kg <sup>-1</sup>	1,76 ± 0,14 (5)	7,9	-	1,76 (1,54-1,98)*
Sb, mg kg <sup>-1</sup>	0,081 ± 0,011 (5)	14,2	10,3	0,073 (0,063-0,083)
Sc, mg kg <sup>-1</sup>	0,18 ± 0,01 (5)	7,2	-	0,17 (0,15-0,19)*
V, mg kg <sup>-1</sup>	1,60 ± 0,22 (7)	13,6	9,1	1,47 (1,25-1,69)
Zn, mg kg <sup>-1</sup>	32,1 ± 2,1 (5)	6,7	5,6	30,4 (27,0-33,8)

$\bar{F} \pm DP$  (n) = Média aritmética e desvio padrão das frações mássicas de n determinações; DPR = Desvio padrão relativo; ER = Erro relativo; \* - Valor Informativo

Fonte: autor da dissertação.

Os resultados do MRC INCT MPH-2 apresentaram desvios padrão relativos (DPR) inferiores a 14,5% e erros relativos (ER) inferiores a 7,6%, indicando boa precisão e exatidão dos resultados para a maioria dos elementos. O resultado menos preciso foi obtido para o elemento La, cujo radioisótopo correspondente <sup>140</sup>La apresentou baixa taxa de contagens devido à sua baixa fração mássica neste material.

Os resultados dos elementos Fe e Na indicaram uma boa precisão e podem constituir uma contribuição para a sua certificação, visto que no certificado são apresentados seus valores informativos. Como no certificado do MRC INCT MPH-2 não foram apresentados valores certificados para Fe e Na, optou-se por



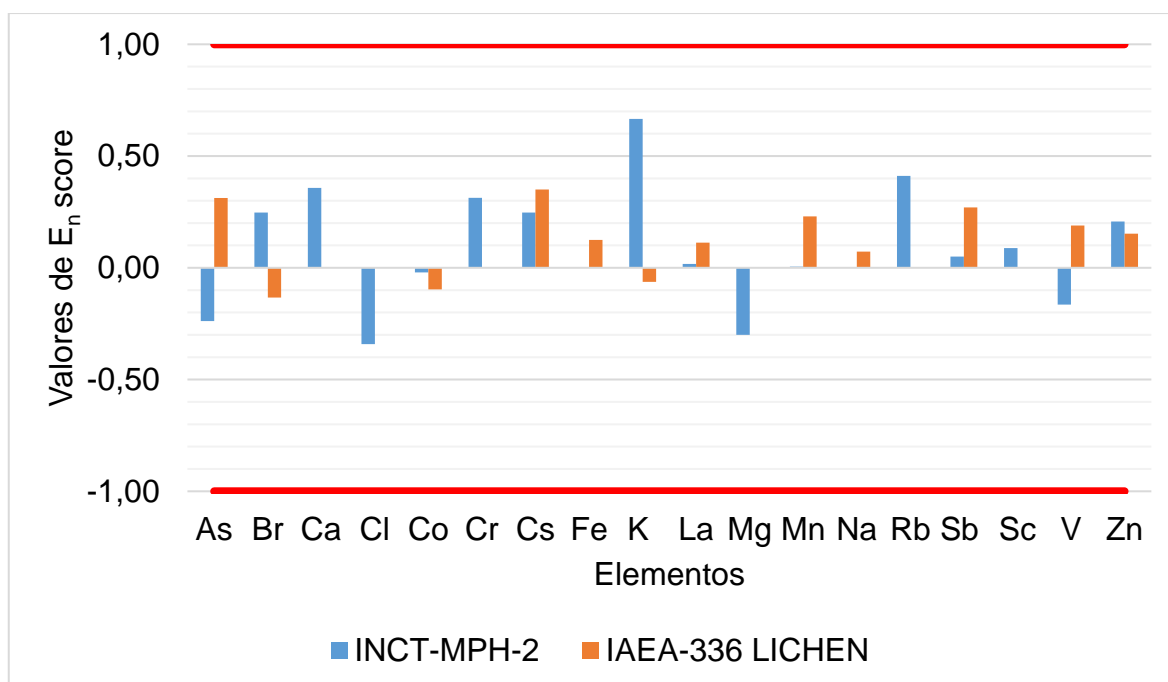
analisar o MRC IAEA-336 Lichen, que apresenta valores certificados para estes elementos.

Os resultados do MRC IAEA-336 Lichen apresentaram desvios padrão relativos inferiores a 14,2% e erros relativos inferiores a 11,5%, indicando que os resultados obtidos para os elementos determinados apresentaram boa precisão e exatidão.

Os valores de DPR e ER para os MRCs mostraram que os dados obtidos são precisos e exatos para a maioria dos elementos determinados, indicando que o procedimento de INAA aplicado foi adequado para a obtenção de resultados confiáveis nas análises de biomonitores de origem vegetal.

A exatidão dos resultados também foi avaliada por meio da análise dos valores de  $E_n$  score (diferença padronizada) cujos resultados são apresentados na Figura 14. Os valores de  $E_n$  score dos elementos Fe e Na da análise do MRC INCT MPH-2 e de Cl, Cr, Rb e Sc do MRC IAEA-336 não foram calculados, visto que para estes elementos são apresentados somente valores informativos nos seus respectivos certificados.

Figura 14 – Valores de  $E_n$  score obtidos para os materiais de referência certificados INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs e IAEA-336 Lichen analisados pelo método de INAA



Fonte: autor da dissertação.

Os valores de  $E_n$  score da Figura 14 mostram que todos os elementos quantificados nos MRCs se encontram dentro dos limites de -1 e 1, indicando que

os resultados obtidos podem ser considerados como satisfatórios a um nível de confiança de 95%.

### 6.3 Limites de detecção e de quantificação dos elementos na análise por ativação com nêutrons de *T. usneoides* e casca da *T. tipu*

Os resultados dos limites de detecção ( $L_D$ ), limites de quantificação ( $L_Q$ ) e das frações mássicas dos elementos determinados pela INAA em uma amostra de *T. usneoides* e de casca da *T. tipu* são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Limites de detecção, limites de quantificação e frações mássicas de elementos obtidos em *Tillandsia usneoides* e em casca da *Tipuana tipu* pela INAA

Elementos	<i>Tillandsia usneoides</i>			Casca da <i>Tipuana tipu</i>		
	$L_D$	$L_Q$	$F \pm u$	$L_D$	$L_Q$	$F \pm u$
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	7	21	$223 \pm 2$	41	124	$380 \pm 13$
Br, $\text{mg kg}^{-1}$	0,05	0,15	$7,01 \pm 0,04$	0,29	0,89	$3,17 \pm 0,08$
Ca, %	0,03	0,10	$0,31 \pm 0,01$	0,04	0,11	$3,05 \pm 0,18$
Cl, $\text{mg kg}^{-1}$	43	129	$1093 \pm 43$	70	212	$1627 \pm 66$
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	2	8	$174 \pm 2$	4	14	$747 \pm 10$
Cr, $\text{mg kg}^{-1}$	0,02	0,07	$1,74 \pm 0,02$	0,05	0,15	$6,30 \pm 0,06$
Cs, $\mu\text{g kg}^{-1}$	4	13	$161 \pm 2$	9	29	$340 \pm 4$
Fe, $\text{mg kg}^{-1}$	1	4	$628 \pm 3$	4	12	$1886 \pm 22$
K, $\text{mg kg}^{-1}$	7	22	$7866 \pm 18$	157	478	$3902 \pm 14$
La, $\mu\text{g kg}^{-1}$	0,003	0,008	$0,607 \pm 0,003$	0,004	0,011	$3,902 \pm 0,014$
Mg, $\text{mg kg}^{-1}$	144	439	$2032 \pm 124$	570	1732	$2052 \pm 408$
Mn, $\text{mg kg}^{-1}$	0,5	1,5	$16,7 \pm 0,7$	0,9	2,6	$72,4 \pm 2,0$
Na, $\text{mg kg}^{-1}$	5	18	$294 \pm 8$	9	29	$265 \pm 9$
Rb, $\text{mg kg}^{-1}$	0,08	0,23	$4,08 \pm 0,06$	0,21	0,62	$14,09 \pm 0,18$
Sb, $\text{mg kg}^{-1}$	0,01	0,02	$0,36 \pm 0,01$	0,01	0,03	$2,30 \pm 0,03$
Sc, $\text{mg kg}^{-1}$	0,3	0,9	$161,1 \pm 0,6$	0,7	2,0	$381,8 \pm 1,7$
V, $\text{mg kg}^{-1}$	0,12	0,38	$1,20 \pm 0,09$	0,41	1,26	$3,59 \pm 0,28$
Zn, $\text{mg kg}^{-1}$	0,07	0,21	$43,36 \pm 0,16$	0,18	0,54	$125,53 \pm 0,57$

$L_D$  = limite de detecção;  $L_Q$  = limite de quantificação;  $F \pm u$  = Fração mássica do elemento e incerteza calculada considerando erros nas taxas de contagens da amostra e padrão.

Fonte: autor da dissertação.

Conforme mostram os dados da Tabela 10, os valores de  $L_D$  e  $L_Q$  obtidos para ambos os biomonitores são inferiores às suas respectivas frações mássicas,

indicando a viabilidade de aplicação do procedimento de INAA na quantificação de elementos neste tipo de matriz.

Na Tabela 10, os resultados do  $L_D$  obtidos para *T. usneoides* são, em geral, inferiores aos obtidos para cascas da *T. tipu*, apesar da aplicação de condições experimentais serem idênticas nas análises destes dois biomonitores. Entretanto, é possível observar que a ordem de grandeza dos limites de quantificação para os dois biomonitores são semelhantes, quando relacionados com as suas respectivas frações mássicas.

#### **6.4 Análises das amostras de biomonitores de *Tillandsia usneoides* e de cascas da *Tipuana tipu***

Nesta seção são apresentados os resultados das análises das amostras da bromélia *T. usneoides* e das cascas de árvore *T. tipu*. Na primeira parte desta seção serão apresentados os resultados da comparação entre as frações mássicas médias de elementos das amostras controle e as das amostras expostas para ambos os biomonitores da *T. usneoides* e das cascas da *T. tipu*

Em seguida, são apresentados resultados da verificação da ocorrência de acúmulo ou perda de elementos nas amostras com a exposição. Este acúmulo ou perda foi avaliado por meio da análise dos resultados de fatores de enriquecimento médios dos elementos nas amostras, conforme descrito na seção 6.4.3 desta dissertação. Além disso, são apresentados os fatores de enriquecimento dos elementos para cada ponto de exposição.

São também descritas neste capítulo as possíveis fontes de origem dos elementos encontrados nos biomonitores analisados. Para esta identificação de possíveis fontes de origem são aplicadas as análises estatísticas de correlação de Pearson e de análises de agrupamentos aos resultados das frações mássicas dos elementos determinados nos biomonitores.

##### **6.4.1 Resultados das análises das amostras controle e expostas de *Tillandsia usneoides***

Os valores de média aritmética, de mediana e das faixas das frações mássicas de elementos da amostra controle e das amostras expostas de bromélia *T. usneoides* estão apresentadas na Tabela 11. Para avaliar se há diferença significativa entre as frações mássicas médias de elementos obtidas para as

amostras controle e expostas, foi aplicado o teste t. Os dados complementares referentes ao teste estatístico estão no Apêndice D, na Tabela D2.

Tabela 11 – Média aritmética, mediana e faixas de frações mássicas de elementos em bromélia *Tillandsia usneoides*

Elementos	Amostra Controle		Amostra após exposição		
	$\bar{F} \pm DP$ (n1 = 3)	Mediana	$\bar{F} \pm DP$ (n = 9)	Mediana	Min - Máx
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$89 \pm 12^b$	95	$201 \pm 39^a$	208	135 – 267
Br, $\text{mg kg}^{-1}$	$2,00 \pm 0,04^b$	1,98	$4,71 \pm 1,70^a$	4,48	2,48 – 7,35
Ca, $\text{mg kg}^{-1}$	$3189 \pm 73^a$	3219	$3954 \pm 775^a$	4089	2851 – 5290
Cl, $\text{mg kg}^{-1}$	$442 \pm 169^b$	398	$1550 \pm 726^a$	1224	1044 – 3283
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$60 \pm 2^b$	59	$158 \pm 27^a$	173	111 – 191
Cr, $\text{mg kg}^{-1}$	$0,41 \pm 0,07^b$	0,40	$1,92 \pm 0,62^a$	1,77	1,03 – 2,92
Cs, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$110 \pm 5^b$	108	$154 \pm 29^a$	153	126 – 214
Fe, $\text{mg kg}^{-1}$	$194 \pm 10^b$	195	$602 \pm 164^a$	598	396 – 896
K, $\text{mg kg}^{-1}$	$7937 \pm 544^a$	7631	$7250 \pm 739^a$	7529	6151 – 8176
La, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$203 \pm 12^a$	207	$643 \pm 164^b$	631	430 – 981
Mg, $\text{mg kg}^{-1}$	$2288 \pm 199^a$	2182	$2245 \pm 233^a$	2267	1835 – 2536
Mn, $\text{mg kg}^{-1}$	$14,5 \pm 0,7^b$	14,6	$19,6 \pm 4,1^a$	19,9	13,7 – 27,3
Na, $\text{mg kg}^{-1}$	$46 \pm 4^b$	47	$276 \pm 110^a$	294	83 – 451
Rb, $\text{mg kg}^{-1}$	$4,5 \pm 0,2^a$	4,6	$5,3 \pm 1,7^a$	5,6	3,4 – 8,4
Sb, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$168 \pm 52^b$	150	$531 \pm 312^a$	417	203 – 1211
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$33 \pm 1^b$	33	$128 \pm 27^a$	129	87 – 161
V, $\text{mg kg}^{-1}$	$0,30 \pm 0,07^b$	0,27	$1,15 \pm 0,15^a$	1,21	0,90 – 1,32
Zn, $\text{mg kg}^{-1}$	$20,6 \pm 1,4^b$	20,9	$46,4 \pm 13,9^a$	43,4	32,7 – 77,8

$\bar{F} \pm DP$  (n) = média e desvio padrão das frações mássicas para amostras expostas em n pontos de exposição; n1 = número de determinações em uma amostra controle. As letras sobrepostas aos valores de frações mássicas médias indicam resultados do teste estatístico. Letras distintas numa mesma linha indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as frações mássicas médias.

Fonte: autor da dissertação.

Conforme mostra a Tabela 11, as frações mássicas de elementos determinados na amostra controle de *T. usneoides* decrescem na seguinte ordem: K > Ca > Mg > Cl > Fe > Na > Zn > Mn > Rb > Br > Cr > V > La > Sb > Cs > As > Co > Sc. Nesta Tabela 11 os resultados da amostra controle da bromélia *T. usneoides* são de uma única amostra na qual foi realizada análise em triplicata e, por isso, não foram apresentadas as faixas das frações mássicas.

Comparando as frações mássicas médias obtidas para amostras expostas e a amostra controle (sem exposição) dos resultados obtidos para *T.*

*usneoides*, foi verificado que há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para os elementos As, Br, Cl, Co, Cr, Cs, Fe, La, Mn, Na, Sb, Sc, V e Zn.

Os elementos Ca, K e Mg não apresentaram esta diferença significativa das frações mássicas médias. Estes três elementos são considerados macronutrientes essenciais para a sobrevivência das plantas e, para a *T. usneoides*, foram os elementos que apresentaram teores mais elevados.

#### 6.4.2 Resultados das análises das amostras controles e expostas de cascas da *Tipuana tipu*

As frações mássicas médias determinadas nas amostras controles e nas amostras expostas das cascas de *Tipuana*, com seus respectivos desvios padrão e os valores de mínimo e de máximo estão apresentados na Tabela 12.

As frações mássicas médias de elementos obtidas em amostras controle de cascas de árvore decresceram na seguinte ordem: Ca > Mg > K > Fe > Cl > Na > Zn > Mn > Rb > Br > Cr > La > V > Sb > Co > Sc > As > Cs. Essa sequência se assemelha àquela obtida para as amostras controle de cascas de *T. usneoides*.

Analisando os resultados de frações mássicas médias dos elementos para ambos os biomonitores (Tabela 11 e Tabela 12), verifica-se que, de maneira geral, as cascas apresentaram teores mais elevados que a *T. usneoides* e isto pode estar relacionado a diversos fatores, tais como: as condições em que as amostras controle foram expostas ou cultivadas antes da exposição, a própria composição química elementar intrínseca dessas espécies e os diferentes mecanismos de acúmulo dos elementos.

As frações mássicas das amostras controles das cascas de árvore apresentaram uma variabilidade menor quando comparadas as das amostras expostas, como mostram os seus intervalos de mínimo e máximo. Além disso, é possível observar variações entre as frações mássicas dos elementos presentes nos diferentes corpos de prova controle, conforme mostra a Tabela 12. Isto se deve, provavelmente, ao fato que os corpos de prova foram obtidos de ramos de árvore expostos a níveis de poluição distintos. Portanto, estes resultados indicaram a necessidade de obter e analisar em um mesmo corpo de prova, a amostra controle da casca e sua respectiva amostra exposta.

Para avaliar se há diferença significativa entre as frações mássicas médias de elementos obtidas para as amostras controle e as amostras expostas foi

aplicado o teste t pareado. Os dados complementares resultantes da aplicação deste teste estão no Apêndice D, na Tabela D3.

Comparando as médias das frações mássicas de elementos das amostras controles com as das expostas, verifica-se na Tabela 12 que todos os elementos indicaram diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras controle e as expostas, com exceção do Mg.

Considerando os resultados das frações mássicas médias obtidas para amostras expostas em nove pontos, todos os elementos apresentaram teores médios mais elevados nas amostras expostas que nas amostras controle. Somente para o elemento Ca foi verificada uma diminuição desta quantidade, indicando que não houve aumento no valor médio da fração mássica deste elemento com a exposição. Esta redução na fração mássica média para Ca também ocorreu nas amostras de *T. usneoides*.

Tabela 12 – Média aritmética, mediana e faixa das frações mássicas de elementos em cascas da árvore *Tipuana tipu*

Elementos	Amostras Controle			Amostras após exposição		
	$\bar{F} \pm DP$ (n = 9)	Mediana	Min – Max	$\bar{F} \pm DP$ (n = 9)	Mediana	Min – Max
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$186 \pm 42^b$	180	139 – 253	$298 \pm 93^a$	344	127 – 380
Br, $\text{mg kg}^{-1}$	$4,3 \pm 2,1^b$	4,6	0,9 – 7,6	$5,0 \pm 2,2^a$	5,7	2,2 – 8,2
Ca, %	$3,2 \pm 0,5^a$	3,3	2,6 – 4,1	$3,0 \pm 0,4^b$	3,0	2,6 – 3,6
Cl, $\text{mg kg}^{-1}$	$442 \pm 309^b$	318	143 – 920	$799 \pm 403^a$	655	272 – 1627
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$393 \pm 160^b$	462	180 – 587	$506 \pm 208^a$	425	309 – 840
Cr, $\text{mg kg}^{-1}$	$3,7 \pm 1,2^b$	3,9	2,0 – 5,7	$5,7 \pm 2,3^a$	5,8	2,6 – 10,7
Cs, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$170 \pm 55^b$	179	87 – 250	$227 \pm 69^a$	200	146 – 340
Fe, $\text{mg kg}^{-1}$	$1190 \pm 328^b$	1227	654 – 1637	$1604 \pm 376^a$	1778	947 – 1989
K, $\text{mg kg}^{-1}$	$1695 \pm 548^b$	1568	1123 – 2705	$2566 \pm 741^a$	2339	1856 – 3874
La, $\text{mg kg}^{-1}$	$2,4 \pm 0,7^b$	2,4	1,4 – 3,2	$3,0 \pm 0,8^a$	2,8	1,8 – 4,2
Mg, $\text{mg kg}^{-1}$	$1885 \pm 378^a$	1886	1371 – 2730	$2337 \pm 802^a$	2091	1657 – 4262
Mn, $\text{mg kg}^{-1}$	$50,7 \pm 8,5^b$	55,4	40,4 – 60,8	$57,4 \pm 11,0^a$	52,2	46,1 – 73,7
Na, $\text{mg kg}^{-1}$	$173 \pm 41^b$	178	96 – 212	$238 \pm 43^a$	247	177 – 292
Rb, $\text{mg kg}^{-1}$	$6,3 \pm 2,6^b$	5,4	3,6 – 10,8	$9,2 \pm 3,6^a$	7,6	5,6 – 15,7
Sb, $\text{mg kg}^{-1}$	$1,4 \pm 0,4^b$	1,5	0,9 – 1,8	$1,9 \pm 0,4^a$	2,0	1,0 – 2,4
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$	$239 \pm 64^b$	258	130 – 312	$323 \pm 75^a$	349	209 – 408
V, $\text{mg kg}^{-1}$	$2,3 \pm 0,7^b$	2,3	1,2 – 3,2	$2,9 \pm 0,7^a$	3,2	1,7 – 3,9
Zn, $\text{mg kg}^{-1}$	$96 \pm 15^b$	100	73 – 119	$123 \pm 19^a$	132	80 – 140

$\bar{F} \pm DP$  (n) = média e desvio padrão das frações mássicas para n amostras analisadas. As letras sobrepostas aos valores das frações mássicas médias indicam resultados do teste estatístico. Letras distintas indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as frações mássicas médias.

Fonte: autor da dissertação.

#### 6.4.3 Avaliação da ocorrência de acúmulo ou perda de elementos na exposição dos biomonitores

A ocorrência de acúmulo ou perda de elementos nos biomonitores com a exposição foi avaliada com base nos trabalhos de GIAMPAOLI et al. (2016) e FRATI et al. (2005).

Baseando-se no trabalho de GIAMPAOLI et al. (2016), o cálculo do Fator de Enriquecimento (FE) foi utilizado para avaliar a capacidade de acúmulo da bromélia *T. usneoides* e das cascas de *T. tipu* considerando a fração mássica basal da amostra controle, visto que a análise das frações mássicas de elementos medidas unicamente nos biomonitores após a exposição não excluem os valores já presentes naturalmente nestas espécies. Dessa maneira, os valores de FE calculados refletem as frações mássicas que foram efetivamente acrescentadas às espécies biomonitoras durante o período de exposição.

Os valores médios e as medianas dos FE da bromélia *T. usneoides* e das cascas de *T. tipu* foram calculados para os elementos quantificados em nove pontos de exposição e estes resultados estão apresentados na Tabela 13. Segundo critério estabelecido por GIAMPAOLI et al. (2016), os fatores de enriquecimento que apresentarem valores maiores que 1 indicam a ocorrência de acúmulo de elementos.

Os dados das médias e das medianas de FE, quando são considerados os resultados dos nove pontos de exposição, indicam que houve acúmulo dos elementos para a maioria dos elementos na *T. usneoides*, exceto para K e Mg, e nas cascas da *T. tipu*, exceto para Ca. Os três elementos Ca, K e Mg foram os elementos que apresentaram as frações mássicas mais elevadas nas amostras dos dois biomonitores e isso se deve ao fato de serem considerados elementos majoritários essenciais para sobrevivência das espécies de plantas.

A ordenação dos valores de enriquecimento médios ( $\overline{FE}$ ) foi diferente entre os dois biomonitores. As sequências de  $\overline{FE}$  para *T. usneoides* foi Na > Cr > Sc > V > Cl > La > Sb > Fe > Co > Br > As > Zn > Cs > Mn > Ca > Rb > Mg > K e para as cascas de *T. tipu* Cl > As > Cr > K > Rb > Na > Sb > Cs > Sc > Fe > V > Co > Zn > Mg > La > Br > Mn > Ca.

Esta diferença na sequência de fatores de enriquecimento pode ser explicada devido à diferença nas características de acúmulo dos elementos entre os dois biomonitores. Na *T. usneoides* ocorre a absorção de elementos pela planta,



isto é, os elementos dissolvidos pela umidade ou água do orvalho são absorvidos. No caso da casca de árvore, os elementos são adsorvidos e retidos nas cascas e é por isso que nas cascas de árvores pode ocorrer a lixiviação, ou seja, a dessorção dos elementos retidos com a chuva.

Tabela 13 – Valores das médias e das medianas de fatores de enriquecimento de elementos para os biomonitores bromélia *T. usneoides* e casca da *T. tipu*

Elementos	Bromélia <i>T. usneoides</i>		Cascas de <i>Tipuana tipu</i>	
	$\overline{FE} \pm DP$ (n = 9)	Mediana	$\overline{FE} \pm DP$ (n = 9)	Mediana
As	2,27 ± 0,44	2,35	1,64 ± 0,56	1,49
Br	2,36 ± 0,85	2,24	1,26 ± 0,47	1,19
Ca	1,24 ± 0,24	1,28	0,94 ± 0,06	0,96
Cl	3,51 ± 1,64	2,77	2,87 ± 1,75	2,54
Co	2,62 ± 0,45	2,87	1,34 ± 0,29	1,40
Cr	4,74 ± 1,53	4,36	1,57 ± 0,56	1,57
Cs	1,40 ± 0,26	1,39	1,43 ± 0,50	1,21
Fe	3,10 ± 0,84	3,08	1,42 ± 0,40	1,43
K	0,91 ± 0,09	0,95	1,56 ± 0,35	1,55
La	3,17 ± 0,81	3,11	1,28 ± 0,29	1,30
Mg	0,98 ± 0,10	0,99	1,29 ± 0,53	1,16
Mn	1,35 ± 0,28	1,37	1,14 ± 0,12	1,14
Na	5,98 ± 2,38	6,37	1,46 ± 0,48	1,44
Rb	1,18 ± 0,37	1,24	1,50 ± 0,29	1,45
Sb	3,16 ± 1,86	2,48	1,43 ± 0,40	1,42
Sc	3,85 ± 0,80	3,87	1,42 ± 0,39	1,43
V	3,81 ± 0,51	4,02	1,34 ± 0,40	1,35
Zn	2,25 ± 0,67	2,10	1,30 ± 0,24	1,29

$\overline{FE} \pm DP$  (n) = Média e desvio padrão do fator de enriquecimento para amostras analisadas de n pontos de exposição

Fonte: autor da dissertação.

Os valores de média e mediana de FE para a maioria dos elementos foram mais elevados nas amostras de *T. usneoides*, indicando que a planta epífita apresentou maior capacidade de acumular elementos, com destaque para os elementos-traço Cr, Sc, V, La e Sb que podem ser originários da poluição

atmosférica relacionadas às emissões por tráfego veicular ou da ressuspensão do solo.

Baseando-se no trabalho de FRATI et al. (2005) para avaliar a perda ou acúmulo de elementos nos biomonitores, foi estabelecida uma escala para interpretar dos resultados obtidos, por meio da razão entre a fração mássica de elemento obtida na amostra exposta e a obtida na amostra controle. As classes desta escala para interpretação de perda ou acúmulo de elementos utilizadas por estes autores foram apresentadas na Tabela 6 do Capítulo 5. Na Tabela 14 é apresentada a classificação obtida para elementos determinados nos biomonitores estudados para avaliar a perda ou o acúmulo, segundo critério estabelecido por FRATI et al. (2005). Neste caso, foram considerados os fatores de enriquecimento médios dos 9 pontos de exposição.

Tabela 14 – Classificação de acúmulo ou perda dos elementos segundo FRATI et al. (2005) para fatores de enriquecimento médios obtidos para *T. usneoides* e cascas de *T. tipu*

Elementos	Acúmulo ou perda	
	<i>T. usneoides</i>	Cascas de <i>T. tipu</i>
As	Acúmulo severo	Acúmulo
Br	Acúmulo severo	Acúmulo
Ca	Normal	Normal
Cl	Acúmulo severo	Acúmulo severo
Co	Acúmulo severo	Acúmulo
Cr	Acúmulo severo	Acúmulo
Cs	Acúmulo	Acúmulo
Fe	Acúmulo severo	Acúmulo
K	Normal	Acúmulo
La	Acúmulo severo	Acúmulo
Mg	Normal	Acúmulo
Mn	Acúmulo	Normal
Na	Acúmulo severo	Acúmulo
Rb	Normal	Acúmulo
Sb	Acúmulo severo	Acúmulo
Sc	Acúmulo severo	Acúmulo
V	Acúmulo severo	Acúmulo
Zn	Acúmulo severo	Acúmulo

Fonte: autor da dissertação.

Como se pode observar na Tabela 14, os fatores de enriquecimento médios obtidos para *T. usneoides* indicam que As, Br, Cl, Co, Cr, Fe, La, Na, Sb, Sc, V e Zn foram classificados como elementos da classe de acúmulo severo, Cs e Mn da classe de acúmulo e Ca, K, Mg e Rb da classe normal, ou seja, não houve acúmulo nem perda destes últimos elementos com a exposição.

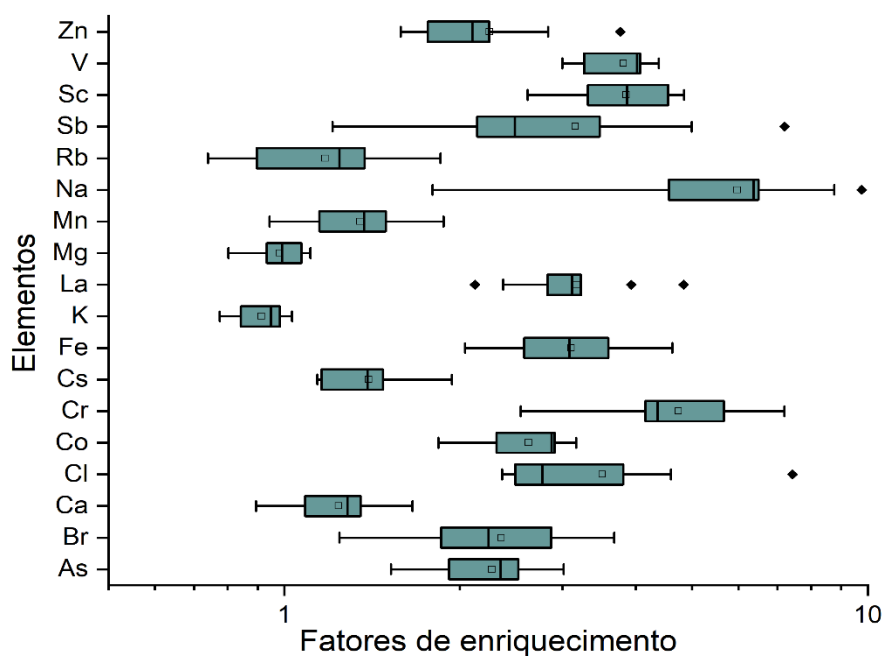
Nas amostras de casca de *T. tipu*, examinando os valores de enriquecimento médio, somente o Cl pôde ser classificado da classe de acúmulo severo, As, Br, Co, Cr, Cs, Fe, K, La, Mg, Na, Rb, Sb, Sc, V e Zn da classe de acúmulo e Ca e Mn classificados como da classe normal. Analisando os valores de fatores de enriquecimento médios (Tabela 13), é possível verificar que a capacidade de acúmulo da maioria dos elementos na *T. usneoides* foi maior que nas cascas de *T. tipu* para o período de exposição estabelecido.

Após esta apresentação e classificação dos valores da média e da mediana para os FE, julgou-se importante avaliar a variabilidade dos valores de FE dos elementos determinados nas amostras dos biomonitores expostos em nove pontos. Para esta avaliação, na Figura 15 e Figura 16 são apresentados os gráficos *boxplots* dos valores de FE para os elementos determinados nas amostras de *T. usneoides* e cascas de *T. tipu*, respectivamente.

Os gráficos apresentados na Figura 15 permitem visualizar uma maior variabilidade dos fatores de enriquecimento de cada um dos elementos das amostras de *T. usneoides*, principalmente, para Br, Cl, Cr, Fe, La, Na, Rb, Sb e Zn. Já as amostras de cascas de *T. tipu* apresentaram uma variabilidade menor no enriquecimento dos elementos, como mostra a Figura 16. Os elementos que apresentaram maior variabilidade de enriquecimento nas cascas foram As, Br, Cl, Cr, Cs e Mg. A variabilidade nos valores de fatores de enriquecimento observada nos *boxplots* da Figura 15 e da Figura 16 indica que o acúmulo de elementos depende do local de exposição.

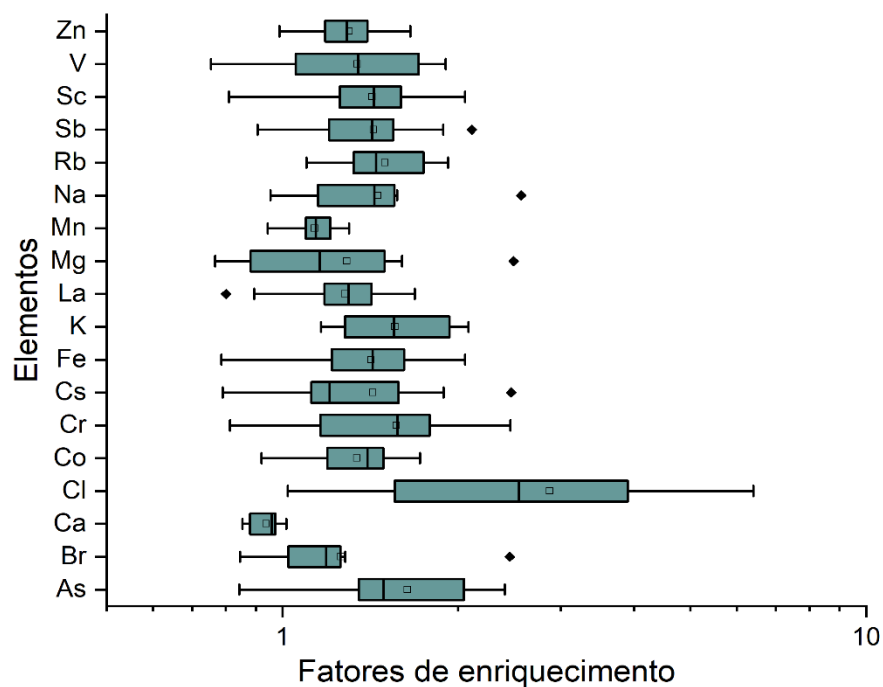
Para visualizar o acúmulo dos elementos em cada ponto de exposição nas duas espécies de biomonitores, foram calculados os valores individuais de FE para os elementos determinados e estes resultados são apresentados nos gráficos de radar da Figura 17. Na Tabela E1 do Apêndice E estão os dados numéricos dos FEs calculados. Os valores de FE de Na e Cl não foram incluídos nestes gráficos, devido à ampla variabilidade de FE obtidos, ocasionando dificuldade para a visualização.

Figura 15 – Gráfico *boxplot* dos fatores de enriquecimento dos elementos determinados em *T. usneoides*



Fonte: autor da dissertação.

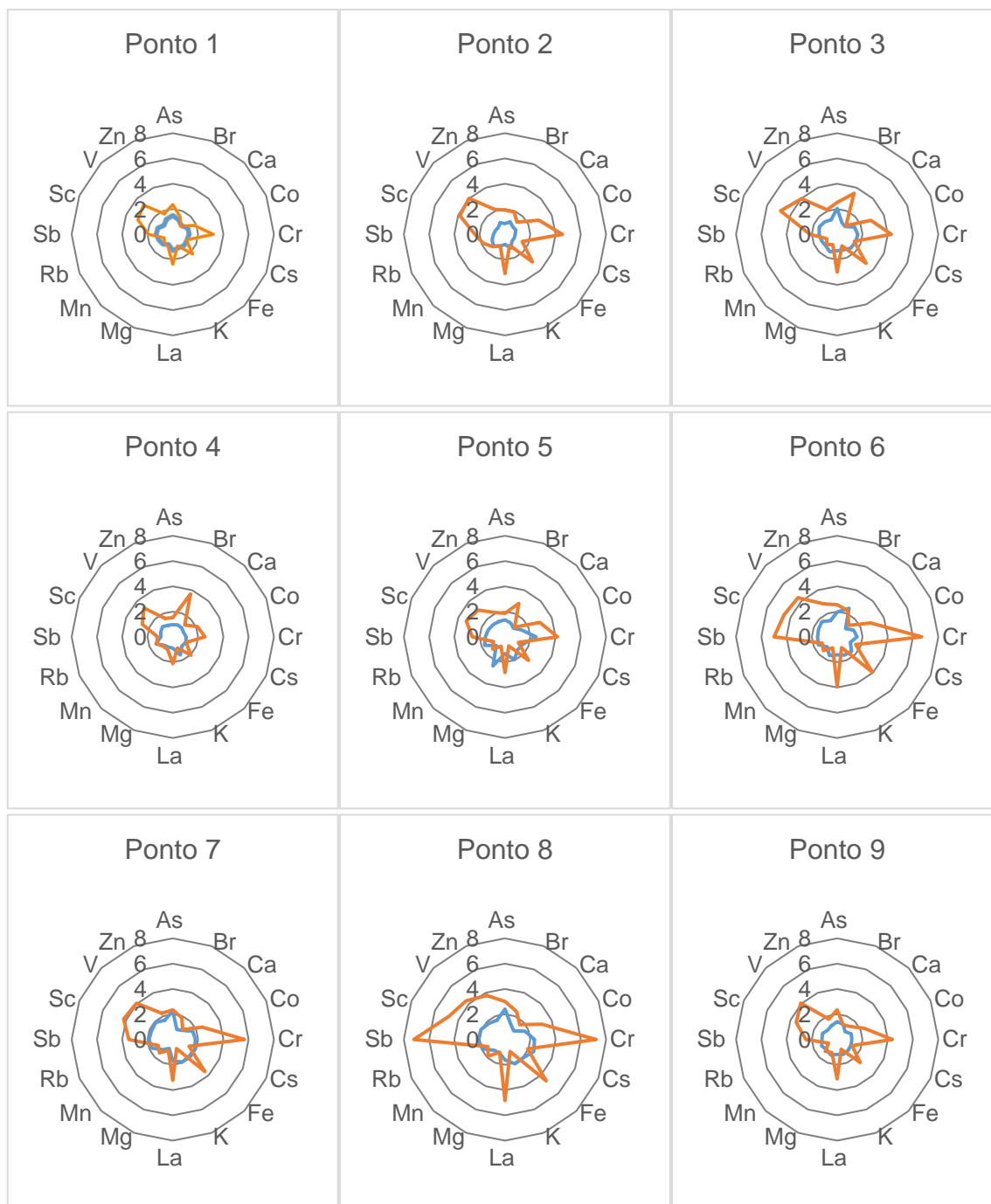
Figura 16 – Gráfico *boxplot* dos fatores de enriquecimento dos elementos determinados em cascas de *T. tipu*



Os retângulos delimitam 25% dos dados abaixo e acima do valor da mediana (1º e 3º quartis), a linha que divide o retângulo equivale à mediana, o quadrado equivale à média, as barras de erros delimitam os limites superiores e inferiores e os losangos indicam os valores extremos.

Fonte: autor da dissertação.

Figura 17 – Gráficos de radar dos fatores de enriquecimentos de elementos obtidos para os pontos de exposição dos biomonitores *T. usneoides* (em laranja) e cascas de *T. tipu* (em azul)



Linhas em laranja – FE da *T. usneoides*; Linhas em azul – FE das cascas da *T. tipu*.

Coordenadas geográficas dos pontos: Ponto 1 - 23° 31' 12" S, 46° 50' 30" O; Ponto 2 - 23° 33' 52" S, 46° 44' 15" O; Ponto 3 - 23° 33' 48" S, 46° 44' 05" O; Ponto 4 - 23° 33' 42" S, 46° 44' 13" O; Ponto 5 - 23° 33' 03" S, 46° 43' 55" O; Ponto 6 - 23° 33' 24" S, 46° 43' 15" O; Ponto 7 - 23° 33' 55" S, 46° 43' 29" O; Ponto 8 - 23° 34' 05" S, 46° 44' 24" O; Ponto 9 - 23° 33' 28" S, 46° 40' 50". Demais informações sobre a localização dos pontos de exposição estão no Apêndice A. Dados complementares sobre os valores individuais dos FE de cada ponto de exposição estão no Apêndice E.

Fonte: autor da dissertação.

Os gráficos de radar apresentados na Figura 17 permitem visualizar valores de maior enriquecimento nos elementos das amostras de *T. usneoides*, principalmente, para Br, Cr, Fe, La, Rb, Sb e Zn. Já as amostras das cascas da *T. tipu* apresentaram enriquecimento menor para vários elementos.

Conforme mostram os gráficos da Figura 17, o acúmulo de elementos depende do próprio elemento e do ponto de exposição. Nesta Figura 17, os pontos 6 (23° 33' 24" S, 46° 43' 15" O), 7 (23° 33' 55" S, 46° 43' 29" O) e 8 (23° 34' 05" S, 46° 44' 24" O) eram os localizados em regiões próximas às avenidas com fluxo de tráfego veicular elevado, constante e próximos a pontos de ônibus do campus da Cidade Universitária. Nestes pontos, o enriquecimento dos elementos determinados foi mais alto, indicando uma possível correlação entre as emissões oriundas do tráfego veicular com o acúmulo destes elementos nos biomonitorios. A *T. usneoides* apresentou FEs mais elevados para elementos como Cr, Fe, La, Sb e V e nas cascas de *T. tipu*, os elementos que se destacaram foram o As e o Cr.

Os pontos 2 (23° 33' 52" S, 46° 44' 15" O), 3 (23° 33' 48" S, 46° 44' 05" O) e 5 (23° 33' 03" S, 46° 43' 55" O) estavam localizados em áreas perto das vias secundárias com fluxo de tráfego veicular menos intenso dentro do campus da Cidade Universitária. Os valores de FE mais baixos de elementos obtidos nos dois biomonitorios indicam uma possível relação com a sua origem de fontes de emissão de tráfego veicular menos intenso e frequente, quando comparadas com as áreas dos pontos 6, 7 e 8.

As amostras de biomonitorios expostas nos pontos 1 (23° 31' 12" S, 46° 50' 30" O) e 9 (23° 33' 28" S, 46° 40' 50"), localizados em regiões distintas fora da Cidade Universitária, apresentaram nos gráficos de radar os valores de fatores de enriquecimento semelhantes para os elementos determinados tanto na *T. usneoides* como nas cascas de *T. tipu*. Esses dois pontos eram localizados em áreas residenciais próximas às ruas de tráfego veicular moderado com pouca influência de emissões oriundas de veículos pesados (caminhões e ônibus).

O ponto 4 (23° 33' 42" S, 46° 44' 13" O) foi o que apresentou menores valores de enriquecimento para a maioria dos elementos nas amostras dos dois biomonitorios. Isto se deve ao fato deste ponto ter sido localizado no interior de um parque (Parque Esporte para Todos, Cidade Universitária) bastante arborizado com pouca influência das fontes de emissões de poluentes.

Por meio da análise dos FEs de elementos obtidos em cada ponto de exposição para ambos os biomonitores, verifica-se a possibilidade de estabelecer uma correlação entre o acúmulo dos elementos e a intensidade da poluição, com destaque para a *T. usneoides*, que apresentou uma maior habilidade para indicar as variações espaciais.

#### 6.4.4 Identificação das possíveis fontes de emissão dos elementos acumulados na exposição dos biomonitores

Apesar deste trabalho não ter como objetivo principal o estudo da poluição atmosférica propriamente dita, resolveu-se verificar a capacidade de identificação das fontes de emissão de elementos determinados nos dois biomonitores, utilizando os valores de fatores de enriquecimento. Isto é, aos resultados de fatores de enriquecimento obtidos para ambos os biomonitores foram aplicados tratamentos estatísticos a fim de identificar as possíveis fontes de origem das emissões.

Nas Tabela 15 e 16 são apresentados os resultados das matrizes de correlação de Pearson obtidas para os fatores de enriquecimento dos elementos determinados nas amostras de *T. usneoides* e de cascas da *T. tipu*, respectivamente. Os coeficientes de Pearson maiores que 0,70 indicam que há uma forte correlação entre os elementos a um nível de confiança de 95%.

Os elementos que apresentaram maior número de correlações nas amostras de *T. usneoides* foram Cr, Fe, La, Sc e Zn (Tabela 15). Para as amostras de cascas da *T. tipu* também foi verificado maior número de correlações para estes elementos, incluindo As, Co, Rb, Sb e V (Tabela 16).

Nas matrizes de correlação de Pearson obtidas para os dois biomonitores (Tabela 15 e Tabela 16) foram verificadas correlações significativas para muitos elementos, dificultando uma análise mais precisa para identificação das possíveis fontes poluidoras. Dessa maneira, foram aplicadas análises de agrupamentos (análise de cluster) para identificar quais os elementos apresentaram maiores similaridades.

As análises de agrupamentos aplicados aos resultados de fatores de enriquecimento são representadas por dendrogramas, em que as porcentagens da similaridade dos coeficientes de Pearson dos elementos determinados foram calculadas pelo método de Ward. Os dendrogramas para as amostras de *T.*

*usneoides* e para as cascas de *T. tipu* são apresentados na Figura 18 e na Figura 19, respectivamente.

No dendrograma gerado para resultados das amostras de *T. usneoides* (Figura 18), dois grupos principais de elementos foram formados, sendo o primeiro com aproximadamente 45% de similaridade composto por K, Mg, Ca, Rb e Br e o segundo com cerca de 30% de similaridade. No segundo grupo, pode-se destacar a presença de dois subgrupos, sendo que no primeiro subgrupo estão agrupados Co, Cr, Cs, Fe, La, Mn, Sb, Sc, V e Zn, e no segundo subgrupo estão As, Cl e Na.

No dendrograma das amostras de cascas da *T. tipu* (Figura 19), também foram observados dois grupos principais. O primeiro grupo com 68% de similaridade é formado por Mn, Na, Cl, Mg e Br e segundo com similaridade de aproximadamente 50%. Neste segundo grupo, foi também observada a formação de dois subgrupos, sendo o primeiro deles composto por Ca, K e Rb, e o segundo por As, Co, Cr, Cs, Fe, La, Sb, Sc, V e Zn.

Elementos como Ca, Br, K, Mg, Mn e Rb estão presentes em teores superiores a  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  nas duas espécies de biomonitoras e podem ser metabolizados pelas plantas. Contudo, estes elementos estão presentes em abundância na crosta terrestre e as similaridades apresentadas para esses elementos para ambos os biomonitoras dão indícios de que a fonte principal de emissão pode ser de origem geogênica associada à ressuspensão de poeira urbana e do solo (ROCHA et al., 2012; MIRANDA et al., 2018; HETEM e ANDRADE, 2016).

O agrupamento formado para os elementos Cl e Na é frequentemente associado ao aerossol marinho presente, principalmente, do material particulado grosso (PEREIRA et al., 2017). Embora a cidade de São Paulo esteja a cerca de 60 km de distância do mar, o spray marinho pode ser transportado e afetar a cidade, dependendo da prevalência da direção do vento (MOREIRA et al., 2016).

As correlações existentes e o agrupamento formado para As, Co, Cr, Cs, Fe, La, Sb, Sc, V e Zn podem ser atribuídas às fontes de poluição de origem antrópica, principalmente, relacionadas às emissões de tráfego veicular (PEREIRA et al., 2017; DE LA CRUZ et al., 2021).



Tabela 15 – Matriz de correlação de Pearson entre os fatores de enriquecimento dos elementos determinados nas amostras de *T. usneoides*

	As	Br	Ca	Cl	Co	Cr	Cs	Fe	K	La	Mg	Mn	Na	Rb	Sb	Sc	V	Zn
As	1,00																	
Br	-0,33	1,00																
Ca	0,10	-0,07	1,00															
Cl	0,64	-0,31	0,24	1,00														
Co	0,32	0,35	0,37	0,05	1,00													
Cr	<u>0,76</u>	-0,19	0,41	0,46	<u>0,72</u>	1,00												
Cs	<u>0,73</u>	0,02	0,54	0,56	0,69	<u>0,85</u>	1,00											
Fe	<u>0,75</u>	0,02	0,39	0,48	<u>0,77</u>	<u>0,96</u>	<u>0,93</u>	1,00										
K	0,27	0,22	0,14	0,36	-0,04	-0,05	0,43	0,13	1,00									
La	<u>0,78</u>	-0,14	0,55	0,53	<u>0,73</u>	<u>0,97</u>	<u>0,92</u>	<u>0,95</u>	0,13	1,00								
Mg	0,13	-0,38	0,61	0,41	-0,40	-0,07	0,21	-0,07	0,47	0,09	1,00							
Mn	0,50	-0,07	0,68	0,41	<u>0,78</u>	<u>0,90</u>	<u>0,78</u>	<u>0,86</u>	-0,15	<u>0,91</u>	0,03	1,00						
Na	<u>0,75</u>	-0,18	0,08	0,42	0,66	<u>0,79</u>	0,69	<u>0,74</u>	0,16	<u>0,79</u>	-0,27	0,60	1,00					
Rb	-0,19	0,31	0,54	0,12	0,49	0,32	0,50	0,43	0,19	0,34	0,10	0,51	0,06	1,00				
Sb	<u>0,78</u>	-0,18	0,44	0,61	0,64	<u>0,96</u>	<u>0,84</u>	<u>0,92</u>	0,04	<u>0,96</u>	0,02	<u>0,89</u>	<u>0,79</u>	0,28	1,00			
Sc	<u>0,78</u>	0,04	0,18	0,29	<u>0,75</u>	<u>0,87</u>	<u>0,86</u>	<u>0,93</u>	0,16	<u>0,84</u>	-0,19	0,68	<u>0,75</u>	0,23	<u>0,76</u>	1,00		
V	<u>0,70</u>	-0,27	0,49	0,30	0,46	<u>0,79</u>	<u>0,84</u>	<u>0,80</u>	0,24	<u>0,79</u>	0,32	0,65	0,50	0,32	0,68	<u>0,81</u>	1,00	
Zn	<u>0,71</u>	0,08	0,44	0,62	<u>0,73</u>	<u>0,90</u>	<u>0,91</u>	<u>0,93</u>	0,25	<u>0,93</u>	-0,01	<u>0,85</u>	<u>0,77</u>	0,44	<u>0,95</u>	<u>0,78</u>	0,62	1,00

Os valores sublinhados apresentam correlação a um nível de confiança de 95%.

Fonte: autor da dissertação.

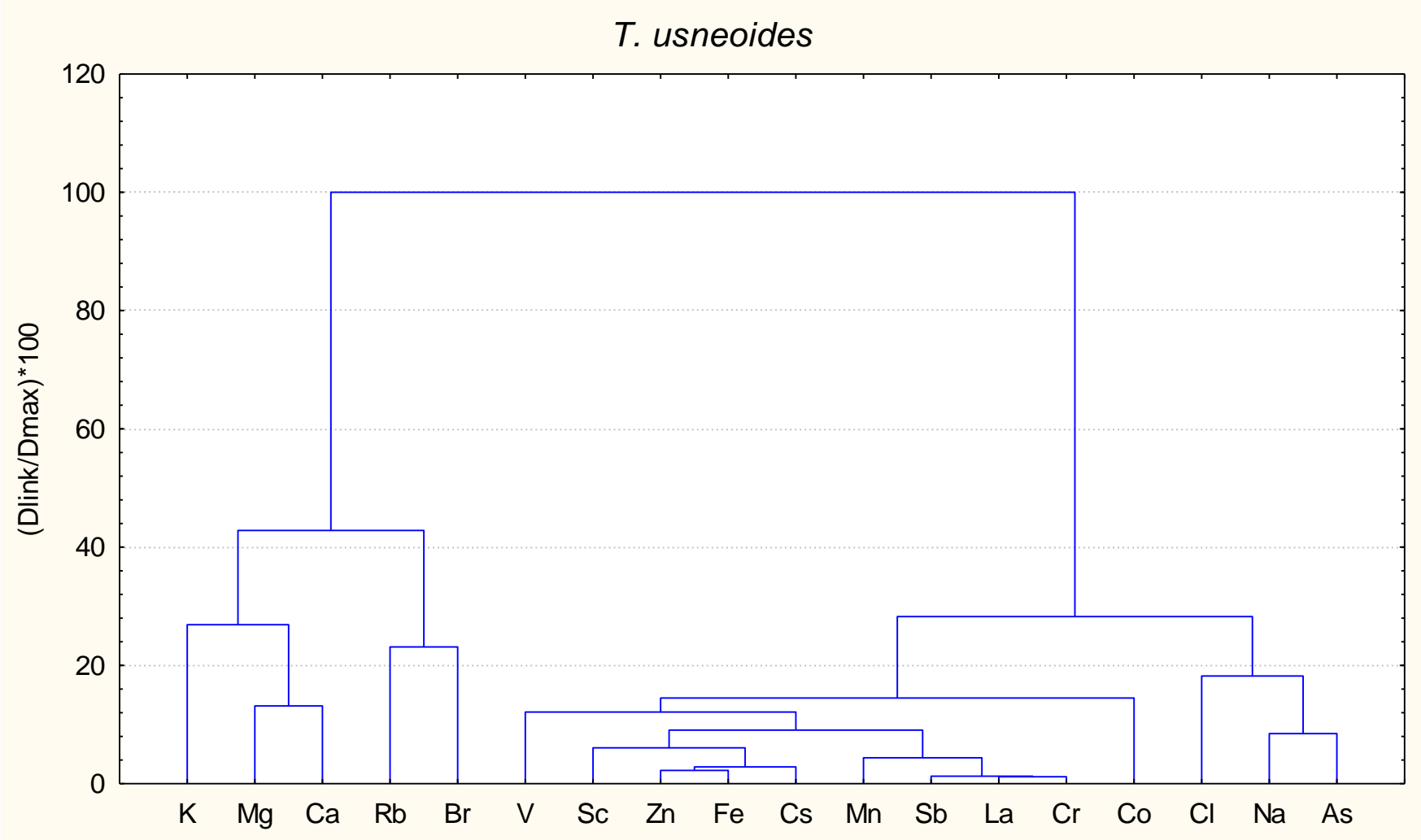
Tabela 16 – Matriz de correlação de Pearson entre os fatores de enriquecimento dos elementos determinados nas amostras de cascas de *T. tipu*

	As	Br	Ca	Cl	Co	Cr	Cs	Fe	K	La	Mg	Mn	Na	Rb	Sb	Sc	V	Zn
As	1,00																	
Br	0,15	1,00																
Ca	0,30	-0,13	1,00															
Cl	0,66	0,19	0,06	1,00														
Co	<u>0,95</u>	0,05	0,33	0,50	1,00													
Cr	<u>0,81</u>	0,10	0,47	0,24	<u>0,90</u>	1,00												
Cs	<u>0,82</u>	-0,21	0,52	0,45	<u>0,87</u>	<u>0,89</u>	1,00											
Fe	<u>0,96</u>	0,13	0,48	0,56	<u>0,95</u>	<u>0,91</u>	<u>0,90</u>	1,00										
K	0,48	-0,06	0,68	0,19	0,59	<u>0,77</u>	<u>0,74</u>	0,67	1,00									
La	<u>0,96</u>	0,15	0,44	0,55	<u>0,97</u>	<u>0,88</u>	<u>0,84</u>	<u>0,97</u>	0,58	1,00								
Mg	0,14	0,51	-0,36	-0,18	0,23	0,42	0,08	0,19	0,17	0,17	1,00							
Mn	0,23	-0,06	-0,65	0,44	0,17	-0,18	-0,04	0,00	-0,35	0,04	-0,09	1,00						
Na	<u>0,89</u>	0,19	0,13	<u>0,80</u>	<u>0,84</u>	0,66	<u>0,76</u>	<u>0,83</u>	0,39	<u>0,82</u>	0,08	0,46	1,00					
Rb	0,64	0,08	0,66	0,35	<u>0,70</u>	<u>0,84</u>	<u>0,79</u>	<u>0,80</u>	<u>0,97</u>	<u>0,72</u>	0,22	-0,32	0,53	1,00				
Sb	<u>0,93</u>	0,12	0,42	0,51	<u>0,98</u>	<u>0,92</u>	<u>0,87</u>	<u>0,96</u>	0,68	<u>0,97</u>	0,21	0,10	<u>0,85</u>	<u>0,78</u>	1,00			
Sc	<u>0,97</u>	0,14	0,46	0,58	<u>0,96</u>	<u>0,91</u>	<u>0,90</u>	<u>1,00</u>	0,66	<u>0,97</u>	0,20	0,02	<u>0,85</u>	<u>0,80</u>	<u>0,97</u>	1,00		
V	<u>0,85</u>	0,11	0,58	0,49	<u>0,83</u>	<u>0,85</u>	<u>0,83</u>	<u>0,93</u>	<u>0,80</u>	<u>0,85</u>	0,16	-0,13	0,67	<u>0,91</u>	<u>0,86</u>	<u>0,92</u>	1,00	
Zn	<u>0,92</u>	0,11	0,46	0,58	<u>0,96</u>	<u>0,84</u>	<u>0,83</u>	<u>0,93</u>	0,63	<u>0,97</u>	0,07	0,14	<u>0,85</u>	<u>0,74</u>	<u>0,98</u>	<u>0,94</u>	<u>0,83</u>	1,00

Os valores sublinhados apresentam correlação a um nível de confiança de 95%.

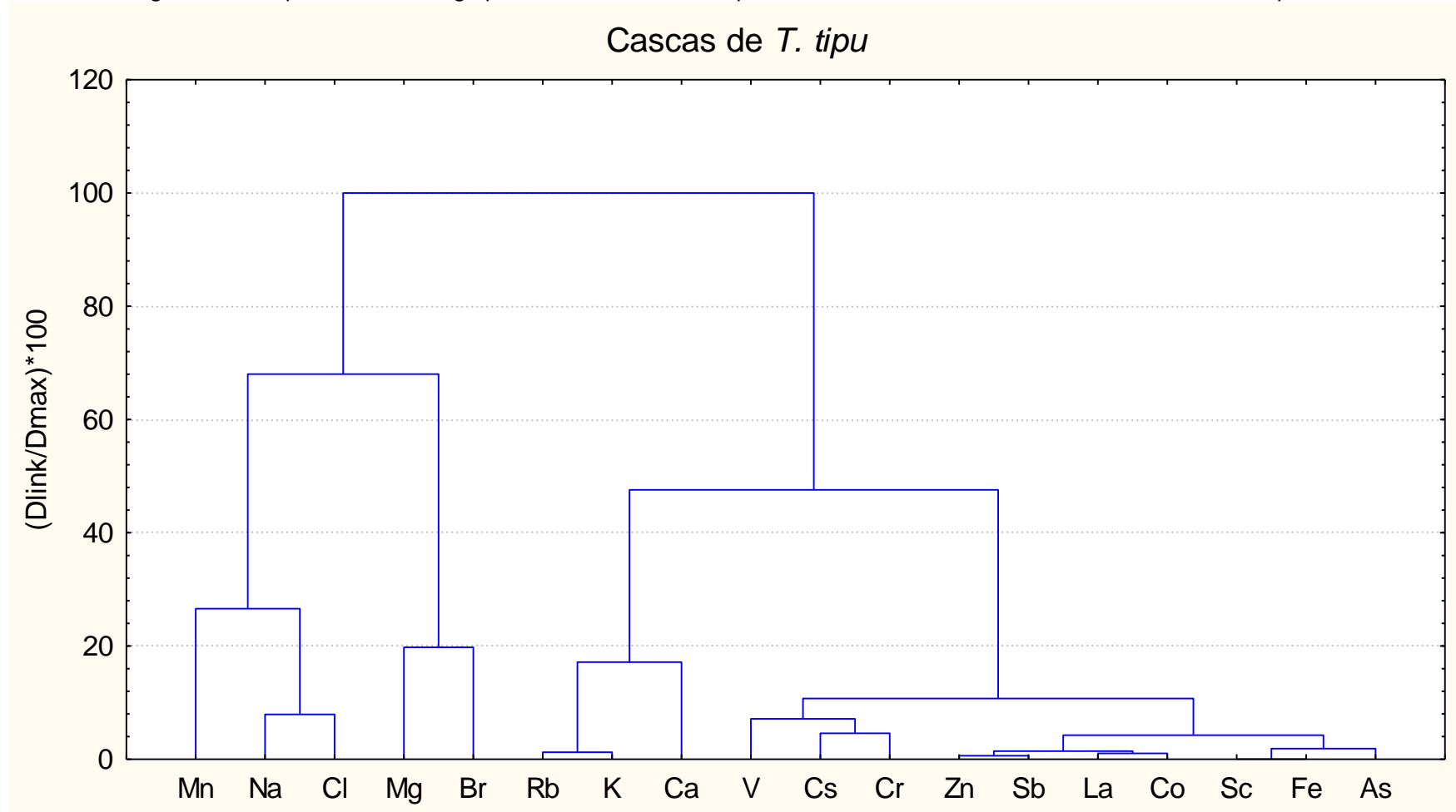
Fonte: autor da dissertação.

Figura 18 – Dendrograma obtido pela análise de agrupamentos de elementos químicos determinados nas amostras de *T. usneoides*



Fonte: autor da dissertação.

Figura 19 – Dendrograma obtido pela análise de agrupamentos de elementos químicos determinados nas amostras de cascas de *T. tipu*



Fonte: autor da dissertação.

Com relação aos elementos considerados como poluentes atmosféricos de áreas urbanas, segundo BRITO et al. (2013) e MIRANDA et al. (2018) que investigaram sobre a poluição na Região Metropolitana de São Paulo, As, Cr, Fe, K e V podem ser oriundos das emissões de veículos pesados, já as emissões de veículos leves apresentam teores mais elevados de elementos como Cl, Na e Zn.

Conforme mostram os trabalhos da literatura, uma das principais fontes de emissão de metais pesados em áreas urbanas é originada do material particulado emitido por veículos, incluindo gases de escapamento, vazamento de óleo, desgaste de pneus e de freios e produtos de corrosão (JEONG et al., 2019; GUO et al., 2021). As emissões não-exaustivas provenientes do desgaste das peças veiculares têm sido consideradas relevantes em estudos de distribuição das fontes de emissão associadas ao tráfego veicular, visto que as medidas de controle eficientes reduziram significativamente as emissões de metais por fontes exaustivas (LIU et al., 2014; CARDOSO-GUSTAVSON et al., 2016). Os elementos como Cr, Fe, Sb e Zn tem sido considerados como marcadores de emissões oriundas do desgaste peças veiculares (ADAMIEC et al., 2016; OECD, 2020).

Os óxidos de cromo são usados no enchimento das lonas de freio, devido às suas propriedades térmicas e podem ser emitidos à atmosfera com o desgaste dos freios. Outra fonte associada ao Cr está ligada à combustão de óleo lubrificante (PULLES et al., 2012; CHARRON et al., 2019).

O elemento Fe é um elemento majoritariamente presente na composição dos freios, podendo representar 95% dos metais nos discos de freio, motivo pelo qual pode ser considerado como um marcador para fontes não exaustivas (CHARRON et al., 2019; HULSKOTTE et al., 2014).

A principal contribuição atmosférica da presença do Sb se origina das fontes não exaustivas do tráfego veicular, como o desgaste do freio e corrosão do motor (CONTARDO et al., 2020). Já o Zn é usado na produção de borracha, por isso o acúmulo deste elemento pode estar associado ao desgaste dos pneus dos veículos (LI et al., 2013; OWOADE et al., 2016).

As relações entre Cr-Fe, Cr-Sb, Cr-Zn, Fe-Sb, Fe-Zn e Zn-Sb, obtidas nas matrizes de correlação de Pearson deste trabalho, indicam que há uma forte correlação entre estes elementos nas amostras de *T. usneoides* ( $r > 0,90$ ) e de cascas

de *T. tipu* ( $r > 0,84$ ), evidenciando a capacidade dos biomonitores de acumular poluentes oriundos das emissões não exaustivas de tráfego veicular.

Fazendo uma comparação entre os resultados dos agrupamentos obtidos formados para os dois biomonitores (Figura 18 e Figura 19), é possível verificar que a *T. usneoides* permitiu a identificação de três principais fontes de emissão de poluentes bem delimitadas, sendo elas: a ressuspensão do solo, as emissões de tráfego veicular e de spray marinho.

Nas cascas de *T. tipu* também foi possível observar estas três fontes poluidoras principais, sendo que as fontes de emissões oriundas do tráfego veicular e de sal marinho foram bem delimitadas. Entretanto, os elementos que correspondem às fontes de origem natural (Mg, Br, Rb, K e Ca) foram agrupados em dois grupos distintos.

### **6.5 Considerações sobre a viabilidade de aplicação da *T. usneoides* e das cascas da *T. tipu* no biomonitoramento ativo da poluição**

Os resultados obtidos nas análises das espécies *T. usneoides* e cascas da *T. tipu* indicaram que ambas as espécies puderam ser utilizadas no biomonitoramento ativo da área urbana da Região Metropolitana de São Paulo.

Com relação à ocorrência ou aquisição de amostras de espécies *T. usneoides* e as cascas da *T. tipu* para uso no biomonitoramento ativo, a principal dificuldade para ambas as espécies foi a obtenção de amostras com baixos teores de elementos. A *T. tipu* é uma espécie facilmente encontrada em diversas regiões inclusive em regiões consideradas limpas, mas o conteúdo dos seus elementos nas cascas pode variar muito, mesmo quando coletadas em áreas próximas dependendo, principalmente, das condições e do tempo de exposição ao meio ambiente. Já a *T. usneoides* não é uma espécie facilmente encontrada no meio ambiente como a *T. tipu*, porém a obtenção da *T. usneoides* para uso nesta pesquisa foi facilitada devido à existência de cultivos desta espécie para a comercialização.

A disponibilidade de amostras controles com baixos teores de elementos constitui uma das dificuldades quando se deseja realizar um biomonitoramento ativo, visto que mesmo as plantas cultivadas em regiões consideradas limpas podem apresentar variações das frações mássicas de seus elementos. Neste quesito a *T. usneoides* apresentou maior facilidade, visto que foi possível adquirir uma quantidade

desta espécie cultivada em um único ponto e isto resultou na análise de uma única amostra controle. As amostras controle das cascas da *T. tipu* apresentaram diferentes frações mássicas de elementos mesmo quando obtidas de uma mesma árvore e com corpos de prova com diâmetros semelhantes. Para sanar esta dificuldade foi necessário utilizar as duas faces de um mesmo corpo de prova para avaliar as frações mássicas de elementos antes e as outras duas faces para análises após a exposição. Este procedimento resultou no aumento do tempo de análise devido ao número de amostras a serem analisadas, visto que para cada ponto de exposição foram analisadas uma amostra controle e uma amostra exposta.

Sobre o transplante e preparo de amostras para análise, ambas as espécies não indicaram grandes dificuldades na execução destas etapas. O transplante dos dois biomonitores pôde ser realizado facilmente, porém durante o período de exposição uma amostra do corpo de prova de cascas de árvore foi perdida, visto que no momento da coleta não se encontrava mais no local de exposição. Com relação ao preparo das amostras para a análise dos elementos, foi possível preparar amostras destas espécies na forma de fino pó, porém é importante destacar que o procedimento de preparo para as amostras de *T. usneoides* foi um pouco mais trabalhoso, visto que foi necessário liofilizar as amostras da planta antes de moê-las em um moinho planetário de bolas de ágata.

O procedimento adotado no presente trabalho para transplante e preparo de amostras de cascas da *T. tipu* pode contribuir para o estabelecimento de um protocolo para preparo e exposição deste biomonitor, visto que são poucos os trabalhos existentes sobre a aplicação das cascas de árvores no biomonitoramento ativo e não há um protocolo estabelecido para sua exposição.

Os fatores de enriquecimento de elementos obtidos para as duas espécies de biomonitores neste trabalho corroboram com resultados de estudos que têm indicado que as cascas de árvores no biomonitoramento não são capazes de acumular poluentes tão facilmente quanto espécies epífitas (HOFMAN et al., 2017; CHRABAŚCZCZ e MRÓZ, 2017). Neste trabalho, este fato foi evidenciado pelos valores de enriquecimento mais elevados obtidos nas amostras de *T. usneoides* para a maioria dos elementos.

A diferença entre as quantidades de acúmulo de elementos da *T. usneoides* e das cascas de *T. tipu* está associada aos distintos mecanismos de retenção de

poluentes das duas espécies. A *T. usneoides*, por ser uma planta epífita que absorve a umidade e os nutrientes e, conseqüentemente, os poluentes oriundos da deposição úmida (por meio da chuva) e da deposição seca (poeira transportada pelo vento), é capaz de reter e acumular estes poluentes em estruturas chamadas de tricomas que estão espalhadas por toda a superfície da planta (MARTÍNEZ-RESÉNDIZ et al., 2015). Já nas cascas de árvore o acúmulo de poluentes ocorre, principalmente, pela deposição seca quando o material particulado fica retido nas cascas devido ao impacto do vento, sendo que uma casca mais porosa apresenta maior capacidade de acumular poluentes (MOREIRA, 2015; CHRABAŚZCZ e MRÓZ, 2017).

Além dos mecanismos de retenção de poluentes das espécies, outro fator que pode ter afetado o desempenho de acúmulo de elementos pelas cascas foi o tempo de exposição das amostras. Neste trabalho, optou-se por delimitar um tempo de exposição de 2 meses, visto que nos trabalhos da literatura a *T. usneoides* tem sido exposta por períodos que vão de 5 a 90 dias (MARTÍNEZ-RESÉNDIZ et al., 2015). Em cerca de 40% dos trabalhos revisados por ARES et al. (2015), o tempo de exposição de biomonitorios no método de biomonitoramento ativo “moss bag” foi de 1 a 2 meses. Na prática, o uso de tempos de exposição muito longos não é apropriado quando se deseja obter dados da variação sazonal da poluição. Além disso, os procedimentos metodológicos para transplante e exposição de cascas de árvore não são padronizados, dessa maneira o tempo estabelecido para a *T. usneoides* foi adotado para fins de comparação.

Durante o período de exposição de dois meses, ambos os biomonitorios não indicaram aspectos visuais de sua deterioração. As amostras de *T. usneoides*, que podem perder a sua vitalidade para absorver elementos durante a exposição, se apresentaram com a mesma coloração de quando foram expostas, indicando que a espécie não foi afetada pelos efeitos da poluição e pela condição em que foi exposta em embalagem de redes plásticas. As cascas da *T. tipu*, por se tratar de um material inerte e com processos metabólicos ausentes, se mostraram bastante apropriadas para uso em períodos de exposição longos, bem como para o uso no biomonitoramento ativo de locais com elevado nível de poluição.

Os resultados obtidos no presente trabalho estão de acordo com os de estudos de CARDOSO-GUSTAVSON et al. (2016) e GIAMPAOLI et al. (2016) que indicaram a bromélia *T. usneoides* como uma espécie biomonitora de aplicação de



sucesso. No trabalho de GIAMPAOLI et al. (2016), a *T. usneoides* foi comparada com outra espécie de bromélia *Aechmea fasciata*. A *T. usneoides* apresentou acúmulo para diversos elementos tais como Co, Fe, V e Zn e, além disso, esta espécie apresentou maior capacidade de acumular elementos, maior habilidade para uso no biomonitoramento espacial e alta capacidade de identificar as fontes poluidoras quando comparada à *A. fasciata*.

Os resultados de fatores de enriquecimento obtidos neste trabalho de biomonitoramento ativo indicaram que a *T. usneoides* também apresentou um desempenho melhor que as cascas de *T. tipu* devido ao fato de apresentar elevado acúmulo de elementos e maior sensibilidade para o biomonitoramento espacial e para a identificação de fontes poluidoras.

Por outro lado, os estudos de biomonitoramento passivo usando cascas de árvore têm apresentado um bom desempenho na resolução espacial de poluentes e na identificação de fontes poluidoras para diferentes espécies arbóreas. Por exemplo, MOREIRA et al. (2018) verificaram a habilidade das cascas de *T. tipu* de indicar a variabilidade espacial de poluentes no biomonitoramento passivo. Nos seus resultados de Al, Fe, Zn, Cu, Mn e Ba foram obtidos aumentos crescentes das medianas das concentrações destes elementos à medida que as cascas eram coletadas de árvores mais próximas das vias com tráfego veicular intenso.

Neste estudo, as amostras de cascas de *T. tipu* apresentaram variabilidade espacial, visto que o enriquecimento dos elementos foi mais elevado em amostras cujos pontos de exposição eram localizados em áreas com maior influência das emissões oriundas do tráfego veicular. Além disso, a análise de agrupamentos dos elementos obtidos nas cascas permitiu identificar as possíveis fontes de poluição, ainda que apresentasse uma configuração de grupos diferente daquela obtida na análise da *T. usneoides*.

## 7 CONCLUSÕES

O biomonitoramento é uma ferramenta importante para a avaliação da poluição atmosférica, principalmente, em países que não possuem recursos para implantação de densas redes de estações de monitoramento. Isto pôde ser verificado durante o levantamento bibliográfico realizado, cujas publicações são citadas no presente trabalho.

Os resultados obtidos permitiram concluir que objetivo de realizar uma comparação entre o uso da bromélia *T. usneoides* e da casca de *T. tipu* no biomonitoramento ativo da poluição atmosférica deste trabalho foi alcançado.

Com relação à técnica analítica aplicada, a INAA foi bastante adequada para a determinação dos mesmos elementos em ambas as espécies biomonitoras. Os resultados obtidos nas análises de MRCs demonstraram boa precisão e exatidão com desvios padrão relativos e erros relativos inferiores a 15% e valores de  $|E_n \text{ score}| < 1$ , considerados satisfatórios. Os valores de limites de detecção obtidos foram inferiores às frações mássicas dos elementos determinados nos biomonitores, indicando que a técnica é sensível e apropriada para análise de diversos elementos de interesse, sob o ponto de vista ambiental, neste tipo de matriz.

A comparação entre as médias das frações mássicas dos elementos obtidas para as amostras controle e expostas indicaram que as cascas da *T. tipu* apresentaram teores mais elevados que a *T. usneoides*. Isto ocorreu tanto na amostra controle como nas expostas para a maioria dos elementos.

Aplicando testes estatísticos, verificou-se que há diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as frações mássicas médias obtidas nas amostras controle e nas expostas para a maioria dos elementos em ambas as espécies. As exceções foram para Ca, K, Mg e Rb na *T. usneoides* e Mg nas cascas de *T. tipu*. O fato de as frações mássicas médias obtidas nas amostras expostas serem mais altas que nas amostras controle, indicou que houve ocorrência de acúmulo de elementos com a exposição, levando em consideração os resultados obtidos para os nove pontos de exposição.

Pela análise dos valores de fatores de enriquecimento foi possível concluir que houve acúmulo de elementos nos dois biomonitores. As amostras de *T. usneoides*

apresentaram acúmulo para As, Br, Cl, Co, Cr, Cs, Fe, La, Mn, Na, Sb, Sc, V e Zn e as cascas da *T. tipu* apresentaram acúmulo para As, Br, Cl, Co, Cr, Fe, K, La, Na, Rb, Sb, Sc, V e Zn. A ordenação dos valores de fatores de enriquecimento médios foi diferente entre os dois biomonitores e isto pode estar associado aos mecanismos distintos de retenção de poluentes entre as duas espécies.

Pela análise dos resultados obtidos para ambas as espécies de biomonitores, pôde-se afirmar que a espécie epífita *T. usneoides* apresentou comportamento bastante apropriado para uso no biomonitoramento ativo, quando avaliada pela capacidade de acúmulo de elementos, resolução espacial e identificação de fontes poluidoras, esta última obtida pelas análises de agrupamentos. As análises das cascas de *T. tipu* também permitiram fornecer valiosas informações de poluentes atmosféricos. Este biomonitor pode ser aplicado em estudos de biomonitoramento ativo, dependendo dos objetivos da aplicação, bem como indica ser bastante adequado, principalmente, quando se deseja uma exposição de um longo período.

Também considerando outros parâmetros envolvidos na comparação entre o uso da *T. usneoides* e das cascas da *T. tipu* no biomonitoramento ativo, tais como a aquisição das amostras, exposição, preparo das amostras para a análise e análise das amostras, este estudo permite concluir que ambos os biomonitores podem ser utilizados no biomonitoramento ativo da poluição atmosférica urbana para o tempo de exposição de 2 meses.

Os resultados obtidos e, principalmente, o aprimoramento dos conhecimentos adquiridos com o desenvolvimento deste trabalho podem ser de grande valia na seleção de espécies apropriadas para o biomonitoramento ativo da poluição atmosférica. Para complementar esta pesquisa utilizando *T. usneoides* e cascas da *T. tipu* os seguintes estudos poderão ser incluídos como trabalhos futuros:

- Estudo dos fatores de enriquecimento de elementos no biomonitoramento ativo em função do tempo de exposição e o efeito da sazonalidade no acúmulo de elementos;
- Determinação de fatores de enriquecimento para outros elementos tóxicos ou potencialmente tóxicos tais como Hg, Pb, Cd e Cu por meio da aplicação de técnicas analíticas apropriadas para estas determinações;

- Avaliação da vitalidade da *T. usneoides* em função do tempo de exposição e/ou locais de alto nível de poluição;
- Estabelecimento de protocolos adequados para uso sistemático de cascas de árvores, principalmente para as cascas da *T. tipu*, visando a complementação de dados obtidos pelas redes de monitoramento que fornecem concentrações de material particulado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAS, A. A systematic review on biomonitoring using lichen as the biological indicator: A decade of practices, progress and challenges. *Ecological Indicators*, v. 121, 107197, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2020.107197>>. Acesso em: 10 ago. 2021.
- ABNT. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO/IEC 17043: Avaliação da conformidade – Requisitos gerais para ensaios de proficiência**, ABNT, Rio de Janeiro, Brasil, 2017.
- ADAMIEC, E.; JAROSZ-KRZEMIŃSKA, E.; WIESZAŁA, R. Heavy metals from non-exhaust vehicle emissions in urban and motorway road dusts. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 188, n. 6, p. 1–11, 2016.
- AGATHOKLEOUS, E.; SAITANIS, C. J.; FENG, Z.; MARCO, A.; ARAMINIENE, V.; DOMINGOS, M.; SICARD, P.; PAOLETTI, E. Ozone biomonitoring: A versatile tool for science, education and regulation. *Current Opinion in Environmental Science and Health*, v. 18, p. 7–13, 2020.
- ALAHABADI, A.; EHRAMPOUSH, M. H.; MIRI, M.; EBRAHIMI AVAL, H.; YOUSEFZADEH, S.; GHAFARI, H. R.; AHMADI, E.; TALEBI, P.; ABASZADEH FATHABADI, Z.; BABAI, F.; NIKOONAHAD, A.; SHARAFI, K.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A. A comparative study on capability of different tree species in accumulating heavy metals from soil and ambient air. *Chemosphere*, v. 172, p. 459–467, 2017.
- AMATO-LOURENÇO, L. F.; LOPES MOREIRA, T. C.; DE ARANTES, B. L.; SILVA FILHO, D. F.; MAUAD, T. Metrôpoles, cobertura vegetal, áreas verdes e saúde. *Estudos Avançados*, v. 30, n. 86, p. 113–130, 2016a.
- AMATO-LOURENÇO, L. F.; MOREIRA, T. C. L.; SOUZA, V. C. O.; BARBOSA, F.; SAIKI, M.; SALDIVA, P. H. N.; MAUAD, T. The influence of atmospheric particles on the elemental content of vegetables in urban gardens of Sao Paulo, Brazil. *Environmental Pollution*, v. 216, p. 125–134, 2016b.
- ANDRADE, M. F.; KUMAR, P.; FREITAS, E. D.; YNOUE, R. Y.; MARTINS, J.; MARTINS, L. D.; NOGUEIRA, T.; PEREZ-MARTINEZ, P.; MIRANDA, R. M.; ALBUQUERQUE, T.; GONÇALVES, F. L. T.; OYAMA, B.; ZHANG, Y. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. *Atmospheric Environment*, v. 159, p. 66–82, 2017.
- ARES, A.; ABOAL, J. R.; CARBALLEIRA, A.; GIORDANO, S.; ADAMO, P.; FERNÁNDEZ, J. A. Moss bag biomonitoring: A methodological review. *Science of the Total Environment*, v. 432, p. 143–158, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.087>>. Acesso em: 21 set. 2021.

BAPTISTA, M. S.; VASCONCELOS, M. T. S. D.; CABRAL, J. P.; FREITAS, M. C.; PACHECO, A. M. G. Copper, nickel and lead in lichen and tree bark transplants over different periods of time. ***Environmental Pollution***, v. 151, n. 2, p. 408–413, 2008.

BARBIERI, M. The importance of enrichment factor (EF) and geoaccumulation index (Igeo) to evaluate the soil contamination. ***Geology and Geophysics***, v. 5, p. 1–4, 2016.

BERLIZOV, A. N.; BLUM, O. B.; FILBY, R. H.; MALYUK, I. A.; TRYSHYN, V. V. Testing applicability of black poplar (*Populus nigra* L.) bark to heavy metal air pollution monitoring in urban and industrial regions. ***Science of the Total Environment***, v. 372, p. 693–706, 2007.

BERMUDEZ, G. M. A.; RODRIGUEZ, J. H.; PIGNATA, M. L. Comparison of the air pollution biomonitoring ability of three *Tillandsia* species and the lichen *Ramalina celastri* in Argentina. ***Environmental Research***, v. 109, n. 1, p. 6–14, 2009.

BIRKE, M.; RAUCH, U.; HOFMANN, F. Tree bark as a bioindicator of air pollution in the city of Stassfurt, Saxony-Anhalt, Germany. ***Journal of Geochemical Exploration***, v. 187, p. 97–117, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.09.007>>. Acesso em: 10 ago. 2021.

BOUHILA, Z.; AZLI, T.; BOUKHADRA, D.; HADRI, A.; BAYOU, N.; MAZOUZI, C. Assessment of elemental composition in Algiers - Algeria, using instrumental neutron activation analysis on different environmental samples of lichens and tree barks. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 329, n. 3, p. 1301–1311, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10967-02107891-w>>. Acesso 15 ago. 2021.

BRAZOLIN, S. ***Biodeterioração, anatomia do lenho e análise de risco de queda de árvores de tipuana, *Tipuana tipu* (Benth.) O. Kuntze, nos passeios públicos da cidade de São Paulo, SP***. 2009. 265 p. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

BRIGHIGNA, L.; RAVANELLI, M.; MINELLI, A.; ERCOLI, L. The use of an epiphyte (*Tillandsia caput-medusae morren*) as bioindicator of air pollution in Costa Rica. ***Science of the Total Environment***, v. 198, n. 2, p. 175–180, 1997.

BRITO, J.; RIZZO, L. V.; HERCKES, P.; VASCONCELLOS, P. C.; CAUMO, S. E. S.; FORNARO, A.; YNOUE, R. Y.; ARTAXO, P.; ANDRADE, M. F. Physical–chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. ***Atmospheric Chemistry and Physics***, v. 13, n. 24, p. 12199–12213, 2013.

BUSSO, I. T.; TAMES, F.; SILVA, J. A.; RAMOS, S.; HOMEM, V.; RATOLA, N.; CARRERAS, H. Biomonitoring levels and trends of PAHs and synthetic musks associated with land use in urban environments. ***Science of the Total Environment***, v. 618, p. 93–100, 2018.

CALASANS, C. F.; MALM, O. Elemental mercury contamination survey in a chlor-alkali plant. **The Science of the Total Environment**, v. 208, p. 165–177, 1997.

CAMPOS, C. F.; CAMPOS, E. O.; SOUTO, H. N.; SOUSA, E. D. F.; PEREIRA, B. B. Biomonitoring of the environmental genotoxic potential of emissions from a complex of ceramic industries in Monte Carmelo, Minas Gerais, Brazil, using *Tradescantia pallida*. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues**, v. 79, n. 3, p. 123–128, 2016.

CARDOSO-GUSTAVSON, P.; FERNANDES, F. F.; ALVES, E. S.; VICTORIO, M. P.; MOURA, B. B.; DOMINGOS, M.; RODRIGUES, C. A.; RIBEIRO, A. P.; NIEVOLA, C. C.; FIGUEIREDO, A. M. G. *Tillandsia usneoides*: a successful alternative for biomonitoring changes in air quality due to a new highway in São Paulo, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 1779–1788, 2016.

CARVALHO, V. S. B.; FREITAS, E. D.; MARTINS, L. D.; MARTINS, J. A.; MAZZOLI, C. R.; ANDRADE, M. F. Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. **Environmental Science and Policy**, v. 47, p. 68–79, 2015.

CHANG, L. T. C.; LEYS, J.; HEIDENREICH, S.; KOEN, T. Determining aerosol type using a multichannel DustTrak DRX. **Journal of Aerosol Science**, v. 126, p. 68–84, 2018.

CHAPARRO, M. A. E.; CHAPARRO, M. A. E.; CASTAÑEDA-MIRANDA, A. G.; MARIÉ, D. C.; GARGIULO, J. D.; LAVORNIA, J. M.; NATAL, M.; BÖHNEL, H. N. Fine air pollution particles trapped by street tree barks: In situ magnetic biomonitoring. **Environmental Pollution**, v. 266, 115229, 2020.

CHARRON, A.; POLO-REHN, L.; BESOMBES, J. L.; GOLLY, B.; BUISSON, C.; CHANUT, H.; MARCHAND, N.; GUILLAUD, G.; JAFFREZO, J. L. Identification and quantification of particulate tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emissions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 19, n. 7, p. 5187–5207, 2019.

CHIARANTINI, L.; RIMONDI, V.; BENVENUTI, M.; BEUTEL, M. W.; COSTAGLIOLA, P.; GONNELLI, C.; LATTANZI, P.; PAOLIERI, M. Black pine (*Pinus nigra*) barks as biomonitors of airborne mercury pollution. **Science of the Total Environment**, v. 569–570, p. 105–113, 2016.

CHOW, J. C.; LOWENTHAL, D. H.; CHEN, L. W. A.; WANG, X.; WATSON, J. G. Mass reconstruction methods for PM<sub>2.5</sub>: a review. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 8, n. 3, p. 243–263, 2015.

CHRABAŚCZCZ, M.; MRÓZ, L. Tree bark, a valuable source of information on air quality. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, n. 2, p. 453–466, 2017.

COCOZZA, C.; RAVERA, S.; CHERUBINI, P.; LOMBARDI, F.; MARCHETTI, M.; TOGNETTI, R. Integrated biomonitoring of airborne pollutants over space and time using tree rings, bark, leaves and epiphytic lichens. **Urban Forestry and Urban**

**Greening**, v. 17, p. 177–191, 2016.

CONTARDO, T.; VANNINI, A.; SHARMA, K.; GIORDANI, P.; LOPPI, S. Disentangling sources of trace element air pollution in complex urban areas by lichen biomonitoring. A case study in Milan (Italy). **Chemosphere**, v. 256, 127155, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127155>>. Acesso 10 ago. 2021.

CURRIE, L. A. International recommendations offered on analytical detection and quantification concepts and nomenclature. **Analytica Chimica Acta**. v. 391, p. 127-134, 1999.

DE LA CRUZ, A. R. H.; MOLINA, H. Y.; MONRROY, X. R. V.; BERINGUI, K.; CAYSAHUANA, A. C.; SUAZO, J. A.; RAFAEL, N. C.; GIODA, A.; PAYANO, I. G. U. Biomonitoring of potentially toxic elements in two polluted areas from Lurigancho-Chosica using the genus *Tillandsia latifolia* and *T. purpurea* as biomonitor. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 107, n. 1, p. 69–76, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00128-021-03143-5>>. Acesso em: 12 set. 2021.

FIGUEIREDO, A. M. G.; NOGUEIRA, C. A.; SAIKI, M.; MILIAN, F. M.; DOMINGOS, M. Assessment of atmospheric metallic pollution in the metropolitan region of São Paulo, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor. **Environmental Pollution**, v. 145, n. 1, p. 279–292, 2007.

FLECK, A. S.; CARNEIRO, M. F. H.; BARBOSA, F.; AMANTEA, S. L.; RHODEN, C. R. The use of tree barks and human fingernails for monitoring metal levels in urban areas of different population densities of Porto Alegre, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 3, p. 2433–2441, 2017.

FORBES, P. B. C.; WAT, L. V. D.; KROUKAMP, E. M. Biomonitoring. In: FORBES, P. B. C. (Ed.). **Comprehensive Analytical Chemistry**. Amsterdã, Holanda: Elsevier, 2015, v. 70, p. 53-108.

FRATI, L.; BRUNIALTI, G.; LOPPI, S. Problems related to lichen transplants to monitor trace element deposition in repeated surveys: A case study from central Italy. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 52, n. 3, p. 221–230, 2005.

FUGA, A.; SAIKI, M.; MARCELLI, M. P.; SALDIVA, P. H. N. Atmospheric pollutants monitoring by analysis of epiphytic lichens. **Environmental Pollution**, v. 151, n. 2, p. 334–340, 2008.

GBIF. GBIF.org. **GBIF Occurrence download**. 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.15468/dl.s8twx7>>. Acesso em: 14 jan. 2021.

GIAMPAOLI, P. **Análises químicas e fisiológicas em plantas de *Aechmea fasciata* e *Tillandsia usneoides*: estudo de viabilidade para biomonitoramento de poluentes atmosféricos do polo Industrial de Paulínia, SP**. 124 p., 2015. Disponível em:



<<https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/pgibt/dissertacoesteseres/2015-patricia-giampaoli/>>. Acesso em: 25 mar. 2021.

GIAMPAOLI, P.; CAPELLI, N. V.; TAVARES, A. R.; FERNANDES, F. F.; DOMINGOS, M.; ALVES, E. S. Anomalous scales of *Tillandsia usneoides* (L.) L. (Bromeliaceae) exposed in the Metropolitan Region of Campinas, SP, Brazil as air pollution markers. *Hoehnea*, v. 42, n. 4, p. 749–757, 2015.

GIAMPAOLI, P.; WANNAZ, E. D.; TAVARES, A. R.; DOMINGOS, M. Suitability of *Tillandsia usneoides* and *Aechmea fasciata* for biomonitoring toxic elements under tropical seasonal climate. *Chemosphere*, v. 149, p. 14–23, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.01.080>>. Acesso em: 29 jun. 2020.

GOIX, S.; RESONGLES, E.; POINT, D.; OLIVA, P.; DUPREY, J. L.; DE LA GALVEZ, E.; UGARTE, L.; HUAYTA, C.; PRUNIER, J.; ZOUITEN, C.; GARDON, J. Transplantation of epiphytic bioaccumulators (*Tillandsia capillaris*) for high spatial resolution biomonitoring of trace elements and point sources deconvolution in a complex mining/smelting urban context. *Atmospheric Environment*, v. 80, p. 330–341, 2013.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; DE NADAI FERNANDES, E. A. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, v. 66, p. 193–241, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.011>>. Acesso: 16 ago. 2020.

GUO, D.; WEI, H.; GUO, Y.; WANG, C.; YIN, Z. Non-exhaust particulate matter emission from vehicles: A review. *E3S Web of Conferences*, v. 268, p. 1–17, 2021.

GURGATZ, B. M.; CARVALHO-OLIVEIRA, R.; DE OLIVEIRA, D. C.; JOUCOSKI, E.; ANTONIACONI, G.; SALDIVA, P. H. N.; REIS, R. A. Atmospheric metal pollutants and environmental injustice: A methodological approach to environmental risk analysis using fuzzy logic and tree bark. *Ecological Indicators*, v. 71, p. 428–437, 2016.

HAIR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E.; TATHAM, R. L.. *Análise multivariada de dados*. Porto Alegre: Bookman, p. 688, 2009.

HAMIDATOU, L.; SLAMENE, H.; AKHAL, T.; ZOURANEN, B. Concepts, instrumentation and techniques of neutron activation analysis. In: KHARFI, F. (Ed). *Imaging and Radioanalytical Techniques in Interdisciplinary Research – Fundamentals and Cutting Edge Applications*. In Tech, 2013.

HETEM, I. G.; ANDRADE, M. F. Characterization of fine particulate matter emitted from the resuspension of road and pavement dust in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. *Atmosphere*, v. 7, n. 3, 31, 2016.

HOFMAN, J.; MAHER, B. A.; MUXWORTHY, A. R.; WUYTS, K.; CASTANHEIRO, A.; SAMSON, R. Biomagnetic monitoring of atmospheric pollution: A review of magnetic signatures from biological sensors. *Environmental Science and Technology*, v. 51,

n. 12, p. 6648–6664, 2017.

HULSKOTTE, J. H. J.; ROSKAM, G. D.; DENIER VAN DER GON, H. A. C. Elemental composition of current automotive braking materials and derived air emission factors. *Atmospheric Environment*, v. 99, p. 436–445, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.007>

IAEA. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Practical aspects of operating a neutron analysis laboratory*. Viena: IAEA, 1990 (IAEA-TECDOC-564).

IAEA. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Reference sheet. Reference material*. IAEA-336 trace and minor elements in lichen, Viena, 4p, 1999.

INCT. INSTITUTE OF NUCLEAR CHEMISTRY AND TECHNOLOGY. *Polish certified reference material, Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2)*, Poland. 4p, 2002.

INMETRO. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA. *Orientação sobre validação de métodos analíticos*. Brasil: INMETRO, 2020 (DOQ-CGRE-008).

ISAAC-OLIVÉ, K.; SOLÍS, C.; MARTÍNEZ-CARRILLO, M. A.; ANDRADE, E.; LÓPEZ, C.; LONGORIA, L. C.; LUCHO-CONSTANTINO, C. A.; BELTRÁN-HERNÁNDEZ, R. I. *Tillandsia usneoides* L, a biomonitor in the determination of Ce, La and Sm by neutron activation analysis in an industrial corridor in Central Mexico. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 70, n. 4, p. 589–594, 2012.

JEONG, C. H.; WANG, J. M.; HILKER, N.; DEBOSZ, J.; SOFOWOTE, U.; SU, Y.; NOBLE, M.; HEALY, R. M.; MUNOZ, T.; DABEK-ZLOTORZYNSKA, E.; CELO, V.; WHITE, L.; AUDETTE, C.; HEROD, D.; EVANS, G. J. Temporal and spatial variability of traffic-related PM<sub>2.5</sub> sources: Comparison of exhaust and non-exhaust emissions. *Atmospheric Environment*, v. 198, p. 55–69, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.038>>. Acesso 21 nov. 2021.

KIM, J. J.; PARK, J.; JUNG, S. Y.; LEE, S. J. Effect of trichome structure of *Tillandsia usneoides* on deposition of particulate matter under flow conditions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 393, 122401, 2020.

KINGHAM, S.; DURAND, M.; ABERKANE, T.; HARRISON, J.; GAINES WILSON, J.; EPTON, M. Winter comparison of TEOM, MiniVol and DustTrak PM<sub>10</sub> monitors in a woodsmoke environment. *Atmospheric Environment*, v. 40, n. 2, p. 338–347, 2006.

KLAPSTEIN, S. J.; WALKER, A. K.; SAUNDERS, C. H.; CAMERON, R. P.; MURIMBOH, J. D.; O'DRISCOLL, N. J. Spatial distribution of mercury and other potentially toxic elements using epiphytic lichens in Nova Scotia. *Chemosphere*, v. 241, 125064, 2020.

KŁOS, A.; RAJFUR, M.; WACŁAWEK, M. Application of enrichment factor (EF) to the interpretation of results from the biomonitoring studies. *Ecological Chemistry and Engineering S*, v. 18, n. 2, p. 171-183, 2011.

- KLUMPP, A.; ANSEL, W.; KLUMPP, G.; FOMIN, A. Um novo conceito de monitoramento e comunicação ambiental: a rede europeia para a avaliação da qualidade do ar usando plantas bioindicadoras (EuroBionet). *Revista Brasileira de Botânica*, v. 24, n. 4, p. 511–518, 2001.
- KOCH, N. M.; BRANQUINHO, C.; MATOS, P.; PINHO, P.; LUCHETA, F.; MARTINS, S. M. A.; VARGAS, V. M. F. The application of lichens as ecological surrogates of air pollution in the subtropics: a case study in South Brazil. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 20, p. 20819–20834, 2016.
- KOHMAN, T. P. Measurement techniques of applied radiochemistry. *Analytical Chemistry*, v. 21, n. 3, p. 352-364, 1949.
- KOUSEHLAR, M.; WIDOM, E. Sources of metals in atmospheric particulate matter in Tehran, Iran: Tree bark biomonitoring. *Applied Geochemistry*, v. 104, p. 71–82, 2019.
- KOVÁCS, T.; HORVÁTH, M.; CSORDÁS, A.; BÁTOR, G.; TÓTH-BODROGI, E. Tobacco plant as possible biomonitoring tool of red mud dust fallout and increased natural radioactivity. *Heliyon*, v. 6, e03455, 2020.
- KRECL, P.; TARGINO, A. C.; LANDI, T. P.; KETZEL, M. Determination of black carbon, PM<sub>2.5</sub>, particle number and NO<sub>x</sub> emission factors from roadside measurements and their implications for emission inventory development. *Atmospheric Environment*, v. 186, p. 229–240, 2018.
- KUANG, Y. W.; ZHOU, G. Y.; WEN, D. Z.; LIU, S. Z. Heavy metals in bark of *Pinus massoniana* (Lamb.) as an indicator of atmospheric deposition near a smeltery at Qujiang, China. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 14, p. 270–275, 2007.
- LAFFRAY, X.; ROSE, C.; GARREC, J. P. Biomonitoring of traffic-related nitrogen oxides in the Maurienne valley (Savoie, France), using purple moor grass growth parameters and leaf <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N ratio. *Environmental Pollution*, v. 158, n. 5, p. 1652–1660, 2010.
- LAZO, P.; STAFILOV, T.; QARRI, F.; ALLAJBEU, S.; BEKTESHI, L.; FRONTASYEVA, M.; HARMENS, H. Spatial distribution and temporal trend of airborne trace metal deposition in Albania studied by moss biomonitoring. *Ecological Indicators*, v. 101, p. 1007–1017, 2019.
- LEPAGE, E. S.; SALIS, G. A. *Atualização em preservação de madeiras*. São Paulo: Montana Química, 2015.
- LI, N.; HOPKE, P. K.; KUMAR, P.; CLIFF, S. S.; ZHAO, Y.; NAVASCA, C. Source apportionment of time- and size-resolved ambient particulate matter. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 129, p. 15–20, 2013.

LIKUS-CIEŚLIK, J.; SOCHA, J.; GRUBA, P.; PIETRZYKOWSKI, M. The current state of environmental pollution with sulfur dioxide (SO<sub>2</sub>) in Poland based on sulfur concentration in Scots pine needles. *Environmental Pollution*, v. 258, 113559, 2020.

LIU, E.; YAN, T.; BIRCH, G.; ZHU, Y. Pollution and health risk of potentially toxic metals in urban road dust in Nanjing, a mega-city of China. *Science of the Total Environment*, v. 476–477, p. 522–531, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.055>>. Acesso em: 12 abr. 2020.

LOCOSSELLI, G. M.; CHACON-MADRID, K.; ARRUDA, M. A. Z.; CAMARGO, E. P.; MOREIRA, T. C. L.; ANDRÉ, C. D. S.; ANDRÉ, P. A.; SINGER, J. M.; SALDIVA, P. H. N.; BUCKERIDGE, M. S. Tree rings reveal the reduction of Cd, Cu, Ni and Pb pollution in the central region of São Paulo, Brazil. *Environmental Pollution*, v. 242, p. 320–328, 2018.

LOCOSSELLI, G. M.; MOREIRA, T. C. L.; CHACÓN-MADRID, K.; ARRUDA, M. A. Z.; CAMARGO, E. P.; KAMIGAUTI, L. Y.; TRINDADE, R. I. F.; ANDRADE, M. F.; ANDRÉ, C. D. S.; ANDRÉ, P. A.; SINGER, J. M.; SAIKI, M.; ZACCARELLI-MARINO, M. A.; SALDIVA, P. H. N.; BUCKERIDGE, M. S. Spatial-temporal variability of metal pollution across an industrial district, evidencing the environmental inequality in São Paulo. *Environmental Pollution*, v. 263, 114583, 2020.

LORENZI, H. *Árvores exóticas no Brasil: madeira, ornamentais e aromáticas*. Nova Odessa: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2003.

LU, J. G. Air pollution: A systematic review of its psychological, economic, and social effects. *Current Opinion in Psychology*, v. 32, p. 52–65, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.copsyc.2019.06.024>>. Acesso em: 14 ago. 2020.

MADADZADA, A. I.; BADAWY, W. M.; HAJIYEVA, S. R.; VELIYEVA, Z. T.; HAJIYEV, O. B.; SHVETSOVA, M. S.; FRONTASYEVA, M. V. Assessment of atmospheric deposition of major and trace elements using neutron activation analysis and GIS technology: Baku - Azerbaijan. *Microchemical Journal*, v. 147, p. 605–614, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.061>>. Acesso em: 25 nov. 2021.

MARĆ, M.; TOBISZEWSKI, M.; ZABIEGAŁA, B.; GUARDIA, M. de La; NAMIEŚNIK, J. Current air quality analytics and monitoring: A review. *Analytica Chimica Acta*, v. 853, n. 1, p. 116–126, 2015.

MARKERT, B. A.; BREURE, A. M.; ZECHMEISTER, H. G. Definitions, strategies and principles for bioindication/biomonitoring of the environment. *Trace Metals and other Contaminants in the Environment*, v. 6, p. 3–39, 2003.

MARKERT, B. Definitions and principles for bioindication and biomonitoring of trace metals in the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 21, p. 77–82, 2007.

MARTÍNEZ-CARRILLO, M. A.; SOLÍS, C.; ANDRADE, E.; ISAAC-OLIVÉ, K.; ROCHA, M.; MURILLO, G.; BELTRÁN-HERNÁNDEZ, R. I.; LUCHO-CONSTANTINO, C. A. PIXE analysis of *Tillandsia usneoides* for air pollution studies at an industrial zone in Central Mexico. *Microchemical Journal*, v. 96, n. 2, p. 386–390, 2010.

MARTÍNEZ-RESÉNDIZ, G.; LUCHO-CONSTANTINO, C.; VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, G.; C, C.-O.; BELTRÁN-HERNÁNDEZ, R. *Tillandsia usneoides* as biomonitor of air pollution. *International Journal of Asian Academic Research Associates*, v. 2, n. 6, p. 262–285, 2015.

MARTINS, A. P. G., RIBEIRO, A. P., FERREIRA, M. L., MARTINS, M. A. G., NEGRI, E. M., SCAPIN, M. A., OLIVEIRA, A. DE, SAIKI, M., SALDIVA, P. H. N., & LAFORTEZZA, R. Infraestrutura verde para monitorar e minimizar os impactos da poluição atmosférica. *Estudos Avançados*, v. 35, n. 102, p. 31-57, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/s01034014.2021.35102.003>>. Acesso: 10 out. 2021.

MIRANDA, R. M.; DE FATIMA ANDRADE, M.; DUTRA RIBEIRO, F. N.; MENDONÇA FRANCISCO, K. J.; PÉREZ-MARTÍNEZ, P. J. Source apportionment of fine particulate matter by positive matrix factorization in the metropolitan area of São Paulo, Brazil. *Journal of Cleaner Production*, v. 202, p. 253–263, 2018.

MOREIRA, T. C. L. **Biomonitoramento intra-urbano da poluição de origem veicular: utilização da casca de árvore na identificação de fontes de poluição atmosférica.** 109 p., 2015. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/5/5144/tde-08042016160957/publico/TianaCarlaLopesMoreiraVersaoCorrigida.pdf>>. Acesso em: 10 jan. 2021.

MOREIRA, T. C. L.; DE OLIVEIRA, R. C.; AMATO, L. F. L.; KANG, C. M.; SALDIVA, P. H. N.; SAIKI, M. Intra-urban biomonitoring: Source apportionment using tree barks to identify air pollution sources. *Environment International*, v. 91, p. 271–275, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.03.005>>. Acesso em: 15 abr. 2020.

MOREIRA, T. C. L.; AMATO-LOURENÇO, L. F.; DA SILVA, G. T.; SALDIVA DE ANDRÉ, C. D.; DE ANDRÉ, P. A.; BARROZO, L. V.; SINGER, J. M.; SALDIVA, P. H. N.; SAIKI, M.; LOCOSSELLI, G. M. The use of tree barks to monitor traffic related air pollution: A case study in São Paulo–Brazil. *Frontiers in Environmental Science*, v. 6, p. 1–12, 2018. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fenvs.2018.00072/full>>. Acesso em: 25 set. 2020.

MUKHOPADHYAY, S.; DUTTA, R.; DAS, P. A critical review on plant biomonitors for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air through solvent extraction techniques. *Chemosphere*, v. 251, 126441, 2020.

MUNITA, C. S.; GLASCOCK, M. D.; HAZENFRATZ, R. Neutron activation analysis: an overview. In: ATTA-UR-RAHMAN; OZKAN, S. A. (Org.). **Recent advances in analytical techniques**. London: Bentham eBooks, 2019, v. 3, p. 179-227.

NALIMOV, V. V. **The applications of mathematical statistics to chemical analysis**. London: Pergamon, p. 294, 1963.

NIU, L.; XU, C.; ZHOU, Y.; LIU, W. Tree bark as a biomonitor for assessing the atmospheric pollution and associated human inhalation exposure risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural China. **Environmental Pollution**, v. 246, p. 398–407, 2019.

NOGUEIRA, C. A. **Avaliação da poluição atmosférica por metais na região metropolitana de São Paulo utilizando bromélia *Tillandsia usneoides* L. como biomonitor**. 2006. 110 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Aplicações). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo. Disponível em: <<https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-29052007-135539/pt-br.php>>. Acesso em: 15 jan. 2021.

OCCELLI, F.; LANIER, C.; CUNY, D.; DERAM, A.; DUMONT, J.; AMOUYEL, P.; MONTAYE, M.; DAUCHET, L.; DALLONGEVILLE, J.; GENIN, M. Exposure to multiple air pollutants and the incidence of coronary heart disease: A fine-scale geographic analysis. **Science of the Total Environment**, v. 714, n. 136608, 2020.

OECD, ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. **Non-exhaust particulate emissions from road transport: An ignored environmental policy challenge**. Paris: OECD Publishing, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1787/4a4dc6ca-en>>. Acesso em: 22 nov. 2021.

OWOADE, K. O.; HOPKE, P. K.; OLISE, F. S.; ADEWOLE, O. O.; OGUNDELE, L. T.; FAWOLE, O. G. Source apportionment analyses for fine (PM<sub>2.5</sub>) and coarse (PM<sub>2.5-10</sub>) mode particulate matter (PM) measured in an urban area in southwestern Nigeria. **Atmospheric Pollution Research**, v. 7, n. 5, p. 843–857, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apr.2016.04.006>>. Acesso em: 21 nov. 2021.

PACHECO, A. M. G.; FREITAS, M. C.; BARROS, L. I. C.; FIGUEIRA, R. Investigating tree bark as an air-pollution biomonitor by means of neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 249, n. 2, p. 327–331, 2001.

PACHECO, A. M. G.; FREITAS, M. C.; BAPTISTA, M. S.; VASCONCELOS, M. T. S. D.; CABRAL, J. P. Elemental levels in tree-bark and epiphytic-lichen transplants at a mixed environment in mainland Portugal, and comparisons with an in situ lichen. **Environmental Pollution**, v. 151, n. 2, p. 326–333, 2008.

PELLEGRINI, E.; LORENZINI, G.; LOPPI, S.; NALI, C. Evaluation of the suitability of *Tillandsia usneoides* (L.) L. as biomonitor of airborne elements in an urban area of Italy, Mediterranean basin. **Atmospheric Pollution Research**, v. 5, n. 2, p. 226–235, 2014.

PEREIRA, G. M.; TEINILÄ, K.; CUSTÓDIO, D.; SANTOS, A. G.; XIAN, H.; HILLAMO, R.; ALVES, C. A.; DE ANDRADE, J. B.; DA ROCHA, G. O.; KUMAR, P.; BALASUBRAMANIAN, R.; ANDRADE, M. F.; VASCONCELLOS, P. D. C. Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment. ***Atmospheric Chemistry and Physics***, v. 17, n. 19, p. 11943–11969, 2017.

PIAZZETTA, K. D.; RAMSDORF, W. A.; MARANHO, L. T. Use of airplant *Tillandsia recurvata* L., Bromeliaceae, as biomonitor of urban air pollution. ***Aerobiologia***, v. 35, n. 1, p. 125–137, 2019.

PRUD'HOMME, G.; DOBBIN, N. A.; SUN, L.; BURNETT, R. T.; MARTIN, R. V.; DAVIDSON, A.; ÇAKMAK, S.; VILLENEUVE, P. J.; LAMSAL, L. N.; VAN DONKELAAR, A.; PETERS, P. A.; JOHNSON, M. Comparison of remote sensing and fixed-site monitoring approaches for examining air pollution and health in a national study population. ***Atmospheric Environment***, v. 80, p. 161–171, 2013.

PULLES, T.; DENIER VAN DER GON, H.; APPELMAN, W.; VERHEUL, M. Emission factors for heavy metals from diesel and petrol used in European vehicles. ***Atmospheric Environment***, v. 61, p. 641–651, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.07.022>>. Acesso em: 21 nov. 2021.

RIBEIRO, A. P.; FERREIRA, A. B.; AQUINO, S.; RAMOS, H. R.; KNISS, C. T.; QUARESMA, C. C.; SANTOS, J. O. Dos; SAIKI, M.; SALDIVA, P. H. N. Diagnóstico da poluição atmosférica em regiões sem redes convencionais de monitoramento da qualidade do ar: estudo em uma pequena cidade do Paraná, Brasil. ***Interciência***, v. 42, n. 11, p. 767–773, 2017.

ROCHA, G. O.; VASCONCELLOS, P. C.; ÁVILA, S. G.; SOUZA, D. Z.; REIS, E. A. O.; OLIVEIRA, P. V.; SANCHEZ-CCOYLLO, O. Seasonal distribution of airborne trace elements and water-soluble ions in São Paulo megacity, Brazil. ***Journal of the Brazilian Chemical Society***, v. 23, n. 10, p. 1915–1924, 2012.

SALO, H.; MÄKINEN, J. Magnetic biomonitoring by moss bags for industry-derived air pollution in SW Finland. ***Atmospheric Environment***, v. 97, p. 19–27, 2014.

SÁNCHEZ-CHARDI, A. Biomonitoring potential of five sympatric *Tillandsia* species for evaluating urban metal pollution (Cd, Hg and Pb). ***Atmospheric Environment***, v. 131, p. 352–359, 2016.

SANTOS, C. M.; OLIVEIRA, R. C.; ROIG, H. L.; RÉQUIA JÚNIOR, W. J. Biomonitoramento passivo com casca de aroeira vermelha (*Myracrodruon urundeuva* Lorenzi Harri) para verificar a variabilidade espacial da poluição atmosférica em uma região do Distrito Federal, Brasil. ***Engenharia Sanitaria e Ambiental***, v. 19, n. 4, p. 453–460, 2014.

SANTOS, A. P. M.; SEGURA-MUÑOZ, S. I.; NADAL, M.; SCHUHMACHER, M.; DOMINGO, J. L.; MARTINEZ, C. A.; MAGOSSO TAKAYANAGUI, A. M. Traffic-

related air pollution biomonitoring with *Tradescantia pallida* (Rose) Hunt. cv. purpurea Boom in Brazil. ***Environmental Monitoring and Assessment***, v. 187, n. 2, 39, 2015.

SANTOS, L. B.; ALMEIDA, A. C.; GODOY, J. M. Alternative source apportionment in the surrounding region of a large steel industry applying *Tillandsia usneoides* as biomonitor. ***Quimica Nova***, v. 41, n. 1, p. 55–60, 2018.

SANTOS E.C., MAIHARA V.A., GENEZINI F.A., SAIKI, M. A study on tree bark samples for atmospheric pollution monitoring. ***Brazilian Journal of Radiation Sciences***, v. 09, n. 01A, p. 1–17, 2021.

SAWIDIS, T.; BREUSTE, J.; MITROVIC, M.; PAVLOVIC, P.; TSIGARIDAS, K. Trees as bioindicator of heavy metal pollution in three European cities. ***Environmental Pollution***, v. 159, n. 12, p. 3560–3570, 2011.

SCHRECK, E.; VIERS, J.; BLONDET, I.; AUDA, Y.; MACOUIN, M.; ZOUITEN, C.; FREYDIER, R.; DUFRÉCHOU, G.; CHMELEFF, J.; DARROZES, J. *Tillandsia usneoides* as biomonitors of trace elements contents in the atmosphere of the mining district of Cartagena-La Unión (Spain): New insights for element transfer and pollution source tracing. ***Chemosphere***, v. 241, 124955, 2020.

SEIDEL, E. J.; MOREIRA JÚNIOR, F. J.; ANSUJ, A. P.; NOAL, M. R. C. Comparação entre o método Ward e o método K-médias no agrupamento de produtores de leite. ***Ciência e Natureza***, v. 30, p. 7-15, 2008.

SOLGI, E.; KERAMATY, M.; SOLGI, M. Biomonitoring of airborne Cu, Pb, and Zn in an urban area employing a broad leaved and a conifer tree species. ***Journal of Geochemical Exploration***, v. 208, 106400, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106400>>. Acesso em: 15 mar. 2021.

SOUZA, M. S. P. A.; SANTOS, F. S.; MAGALHÃES, L. M. S.; FREITAS, W. K.; GOIS, G.; OLIVEIRA JÚNIOR, J. F. *Poincianella pluviosa* as biomonitor of heavy metals in the municipality of Volta Redonda, RJ, Brazil. ***Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental***, v. 23, n. 1, p. 71–76, 2019.

SPOSITO, J. C. V.; CRISPIM, B. A.; ROMÁN, A. I.; MUSSURY, R. M.; PEREIRA, J. G.; SENO, L. O.; GRISOLIA, A. B. Evaluation the urban atmospheric conditions in different cities using comet and micronuclei assay in *Tradescantia pallida*. ***Chemosphere***, v. 175, p. 108–113, 2017.

SUCHARA, I.; RULÍK, P.; HŮLKA, J.; PILÁTOVÁ, H. Retrospective determination of <sup>137</sup>Cs specific activity distribution in spruce bark and bark aggregated transfer factor in forests on the scale of the Czech Republic ten years after the Chernobyl accident. ***Science of the Total Environment***, v. 409, n. 10, p. 1927–1934, 2011.

ŚWISŁOWSKI, P.; KRÍŽ, J.; RAJFUR, M. The use of bark in biomonitoring heavy metal pollution of forest areas on the example of selected areas in Poland. ***Ecological Chemistry and Engineering S***, v. 27, n. 2, p. 195–210, 2020.



SZCZEPANIAK, K.; BIZIUK, M. Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environmental Research*, v. 93, n. 3, p. 221–230, 2003.

TAKAHASHI, M.; FENG, Z.; MIKHAILOVA, T. A.; KALUGINA, O. V.; SHERGINA, O. V.; AFANASIEVA, L. V.; HENG, R. K. J.; MAJID, N. M. A.; SASE, H. Air pollution monitoring and tree and forest decline in East Asia: A review. *Science of the Total Environment*, v. 742, 140288, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140288>>. Acesso em: 9 jun. 2021.

TEMMERMAN, L.; NIGEL, J.; BELL, B.; GARREC, J. P.; KLUMPP, A.; KRAUSE, G. H. M.; TONNEIJCK, A. E. G. Biomonitoring of air pollutants with plants. International Society of Environmental Botanists: *EnviroNews Archives*, India, v.11, n. 2, 2005. Disponível em: <[http://isebindia.com/05\\_08/05-04-1.html](http://isebindia.com/05_08/05-04-1.html)>. Acesso em: 27 dez. 2020.

THEOPHILO, C. Y. S.; RIBEIRO, A. P.; MOREIRA, E. G.; ARANHA, S.; BOLLMANN, H. A.; SANTOS, C. J.; DE OLIVEIRA, A.; DOS SANTOS, S.; SAIKI, M.; SALDIVA, P. H. N.; FERREIRA, M. L. Biomonitoring as a Nature-Based Solution to Assess Atmospheric Pollution and Impacts on Public Health. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 107, n. 1, p. 29–36, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00128-021-03205-8>>. Acesso em: 15 mai. 2021.

THUNIS, P.; CLAPPIER, A.; TARRASON, L.; CUVELIER, C.; MONTEIRO, A.; PISONI, E.; WESSELING, J.; BELIS, C. A.; PIROVANO, G.; JANSSEN, S.; GUERREIRO, C.; PEDUZZI, E. Source apportionment to support air quality planning: Strengths and weaknesses of existing approaches. *Environment International*, v. 130, 104825, 2019.

UROŠEVIĆ, M. A.; VUKOVIĆ, G.; JOVANOVIĆ, P.; VUJIČIĆ, M.; SABOVLJEVIĆ, A.; SABOVLJEVIĆ, M.; TOMAŠEVIĆ, M. Urban background of air pollution: Evaluation through moss bag biomonitoring of trace elements in Botanical garden. *Urban Forestry and Urban Greening*, v. 25, p. 1–10, 2017.

VERMA, H. R. *Atomic and Nuclear Analytical Methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and ion-beam spectroscopic techniques*. Springer, 375 p., 2007.

VIANNA, N. A.; GONÇALVES, D.; BRANDÃO, F.; DE BARROS, R. P.; FILHO, G. M. A.; MEIRE, R. O.; TORRES, J. P. M.; MALM, O.; JÚNIOR, A. D. O.; ANDRADE, L. R. Assessment of heavy metals in the particulate matter of two Brazilian metropolitan areas by using *Tillandsia usneoides* as atmospheric biomonitor. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 18, n. 3, p. 416–427, 2011.

VIEIRA, S. *Introdução à bioestatística*. Rio de Janeiro: Campus, p. 296, 2021.

WANNAZ, E. D.; CARRERAS, H. A.; RODRIGUEZ, J. H.; PIGNATA, M. L. Use of biomonitors for the identification of heavy metals emission sources. *Ecological Indicators*, v. 20, p. 163–169, 2012.

WHITMEE, S.; HAINES, A.; BEYRER, C.; BOLTZ, F.; CAPON, A. G.; DE SOUZA DIAS, B. F.; EZEH, A.; FRUMKIN, H.; GONG, P.; HEAD, P.; HORTON, R.; MACE, G. M.; MARTEN, R.; MYERS, S. S.; NISHTAR, S.; OSOFSKY, S. A.; PATTANAYAK, S. K.; PONGSIRI, M. J.; ROMANELLI, C.; SOUCAT, A.; VEGA, J.; YACH, D. Safeguarding human health in the Anthropocene epoch: Report of the Rockefeller Foundation-Lancet Commission on planetary health. *The Lancet*, v. 386, 10007, p. 1973–2028, 2015.

WILKS, D. S. Cluster Analysis. *International Geophysics*, v. 100, p. 603-616, 2011.

WOLTERBEEK, B. Biomonitoring of trace element air pollution: Principles, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution*, v. 120, n. 1, p. 11–21, 2002.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Ambient air pollution: a global assessment of exposure and burden of disease*. Geneva (Suíça): World Health Organization, 2016.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Healthy environments for healthier populations: Why do they matter, and what can we do?* Geneva (Suíça): World Health Organization, 2019. (WHO/CED/PHE/DO/19.01).

WU, Q.; WANG, X.; ZHOU, Q. Biomonitoring persistent organic pollutants in the atmosphere with mosses: Performance and application. *Environment International*, v. 66, p. 28–37, 2014.

XIAN, J.; SUN, D.; XU, W.; HAN, Y.; ZHENG, J.; PENG, J.; YANG, S. Urban air pollution monitoring using scanning Lidar. *Environmental Pollution*, v. 258, 113696, 2020.

YUAN, H.; JIN, J.; BAI, Y.; LI, Q.; WANG, Y.; HU, J. Concentrations and distributions of polybrominated diphenyl ethers and novel brominated flame retardants in tree bark and human hair from Yunnan Province, China. *Chemosphere*, v. 154, p. 319–325, 2016.

YUAN, M.; HUANG, Y.; SHEN, H.; LI, T. Effects of urban form on haze pollution in China: Spatial regression analysis based on PM<sub>2.5</sub> remote sensing data. *Applied Geography*, v. 98, p. 215–223, 2018.

ZHOU, S.; YUAN, Q.; LI, W.; LU, Y.; ZHANG, Y.; WANG, W. Trace metals in atmospheric fine particles in one industrial urban city: Spatial variations, sources, and health implications. *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 26, n. 1, p. 205–213, 2014.

## APÊNDICE A – Pontos de exposição dos biomonitores

Tabela A1 – Quadro de pontos de exposição dos biomonitores *T. usneoides* e cascas da *T. tipu*

Código dos pontos	Pontos de exposição	Descrição	Coordenadas geográficas
1	Rua Prudente de Moraes Vila Caldas, Carapicuíba	Área residencial em rua com tráfego veicular moderado com pouca influência de emissões oriundas de veículos pesados	23° 31' 12" S 46° 50' 30" O
2	Portaria Principal do IPEN Av. Prof. Lineu Prestes	Área na Cid. Universitária com vias secundárias com fluxo de tráfego veicular menos intenso	23° 33' 52" S 46° 44' 15" O
3	Estacionamento CERPQ – IPEN Av. Prof. Lineu Prestes	Área na Cid. Universitária com vias secundárias com fluxo de tráfego veicular menos intenso	23° 33' 48" S 46° 44' 05" O
4	Parque Esporte para Todos Rua do Matão – Cid. Universitária	Área verde bastante arborizada com pouca influência das fontes de emissões de poluentes	23° 33' 42" S 46° 44' 13" O
5	Portaria 2 (P2) da USP Av. Prof. Mello Moraes – Cid. Universitária	Área na Cid. Universitária com vias secundárias com fluxo de tráfego veicular menos intenso	23° 33' 03" S 46° 43' 55" O
6	Raia Olímpica Av. Professor Mello de Moraes – Cid. Universitária	Área na Cid. Universitária com fluxo de tráfego veicular elevado e próximos a pontos de ônibus	23° 33' 24" S 46° 43' 15" O
7	Próximo ao Instituto de Química Av. Prof. Lineu Prestes – Cid. Universitária	Área na Cid. Universitária com fluxo de tráfego veicular elevado e próximos a pontos de ônibus	23° 33' 55" S 46° 43' 29" O
8	Próximo à Portaria 3 (P3) Av. Prof. Antônio Barros Ulhôa Cintra – Cid. Universitária	Área na Cid. Universitária com fluxo de tráfego veicular elevado e próximos a pontos de ônibus	23° 34' 05" S 46° 44' 24" O
9	Rua João Moura Jardim América	Área residencial em rua com tráfego veicular moderado com pouca influência de emissões oriundas de veículos pesados	23° 33' 28" S 46° 40' 50" O

Fonte: autor da dissertação.

## APÊNDICE B – Resultados individuais das frações mássicas de elementos obtidas nos materiais de referência certificados

Tabela B1 – Frações mássicas individuais dos elementos obtidas na análise do MRC INCT MPH-2 Mixed Polish Herbs

Elementos	n	Resultados individuais ( $F \pm u_c$ )
As, $\mu\text{g kg}^{-1}$	5	180 $\pm$ 3; 158 $\pm$ 3; 169 $\pm$ 4; 192 $\pm$ 6; 204 $\pm$ 3
Br, $\text{mg kg}^{-1}$	5	8,30 $\pm$ 0,04; 7,47 $\pm$ 0,06; 7,91 $\pm$ 0,06; 7,95 $\pm$ 0,13; 7,96 $\pm$ 0,12
Ca, %	5	1,07 $\pm$ 0,02; 1,10 $\pm$ 0,05; 1,10 $\pm$ 0,05; 1,22 $\pm$ 0,05; 1,32 $\pm$ 0,03
Cl, %	9	0,258 $\pm$ 0,010; 0,292 $\pm$ 0,04; 0,284 $\pm$ 0,015; 0,272 $\pm$ 0,017; 0,265 $\pm$ 0,014; 0,257 $\pm$ 0,013; 0,298 $\pm$ 0,015; 0,261 $\pm$ 0,007; 0,248 $\pm$ 0,012
Co, $\mu\text{g kg}^{-1}$	5	219 $\pm$ 3; 192 $\pm$ 3; 201 $\pm$ 3; 219 $\pm$ 3; 215 $\pm$ 3
Cr, $\text{mg kg}^{-1}$	5	1,92 $\pm$ 0,03; 1,75 $\pm$ 0,03; 1,93 $\pm$ 0,03; 1,51 $\pm$ 0,03; 1,98 $\pm$ 0,04
Cs, $\mu\text{g kg}^{-1}$	5	74,6 $\pm$ 3,2; 71,9 $\pm$ 1,5; 78,3 $\pm$ 4,4; 87,0 $\pm$ 4,2; 88,2 $\pm$ 4,7
Fe, $\text{mg kg}^{-1}$	5	481 $\pm$ 3; 539 $\pm$ 3; 521 $\pm$ 4; 549 $\pm$ 4; 507 $\pm$ 4
K, %	5	1,91 $\pm$ 0,03; 2,076 $\pm$ 0,002; 2,04 $\pm$ 0,01; 2,06 $\pm$ 0,01; 2,10 $\pm$ 0,01
La, $\mu\text{g kg}^{-1}$	5	558 $\pm$ 2; 491 $\pm$ 3; 518 $\pm$ 3; 599 $\pm$ 3; 704 $\pm$ 2
Mg, %	9	0,317 $\pm$ 0,020; 0,280 $\pm$ 0,017; 0,258 $\pm$ 0,017; 0,240 $\pm$ 0,016; 0,247 $\pm$ 0,015; 0,277 $\pm$ 0,020; 0,293 $\pm$ 0,019; 0,258 $\pm$ 0,015; 0,307 $\pm$ 0,030
Mn, $\text{mg kg}^{-1}$	9	185 $\pm$ 5; 190 $\pm$ 5; 193 $\pm$ 6; 182 $\pm$ 5; 208 $\pm$ 6; 191 $\pm$ 5; 181 $\pm$ 5; 195 $\pm$ 5; 195 $\pm$ 5
Na, $\text{mg kg}^{-1}$	9	369 $\pm$ 10; 401 $\pm$ 163; 379 $\pm$ 171; 361 $\pm$ 150; 406 $\pm$ 159; 383 $\pm$ 208; 356 $\pm$ 183; 375 $\pm$ 167; 404 $\pm$ 208
Rb, $\text{mg kg}^{-1}$	5	10,4 $\pm$ 0,1; 11,3 $\pm$ 0,1; 11,1 $\pm$ 0,1; 11,5 $\pm$ 0,1; 11, 9 $\pm$ 0,1
Sb, $\mu\text{g kg}^{-1}$	5	60,6 $\pm$ 5,2; 59,0 $\pm$ 4,0; 68,3 $\pm$ 5,8; 71,8 $\pm$ 6,5; 71,7 $\pm$ 4,9
Sc, $\mu\text{g kg}^{-1}$	5	128 $\pm$ 1; 117 $\pm$ 1; 117 $\pm$ 1; 127 $\pm$ 1; 134 $\pm$ 2
V, $\mu\text{g kg}^{-1}$	9	953 $\pm$ 111; 927 $\pm$ 108; 983 $\pm$ 88; 933 $\pm$ 99; 883 $\pm$ 92; 987 $\pm$ 116; 719 $\pm$ 85; 897 $\pm$ 158
Zn, $\text{mg kg}^{-1}$	5	34,2 $\pm$ 0,2; 34,3 $\pm$ 0,2; 32,6 $\pm$ 0,2; 34,2 $\pm$ 0,2; 35,1 $\pm$ 0,2

$F \pm u$  = Fração mássica individual e incerteza combinada relativa à estatística de contagens do material e do padrão; n = número de determinações

Fonte: autor da dissertação.

Tabela B2 – Frações mássicas individuais dos elementos obtidas na análise do MRC IAEA-336 Lichen

Elementos	n	Resultados individuais ( $F \pm u_c$ )
As, mg kg <sup>-1</sup>	5	0,612±0,008; 0,806±0,007; 0,613±0,007; 0,733±0,007; 0,749±0,004
Br, mg kg <sup>-1</sup>	5	11,98±0,03; 12,50±0,03; 11,74±0,03; 13,31±0,04; 12,56±0,03
Cl, mg kg <sup>-1</sup>	7	1892±43; 2004±50; 1884±44; 1852±46; 1917±51; 1896±45; 1881±46
Co, mg kg <sup>-1</sup>	5	315±5; 295±4; 284±3; 228±3; 270±4
Cr, mg kg <sup>-1</sup>	5	0,95±0,02; 1,16±0,02; 1,09±0,02; 1,20±0,02; 1,28±0,02
Cs, mg kg <sup>-1</sup>	5	0,109±0,002; 0,113±0,002; 0,123±0,002; 0,126±0,002; 0,128±0,002
Fe, mg kg <sup>-1</sup>	5	408±4; 480±3; 422±2; 485±3; 456±3
K, mg kg <sup>-1</sup>	5	1647±6; 1865±36; 1742±74; 1763±129; 2009±408
La, mg kg <sup>-1</sup>	5	0,693±0,003; 0,623±0,003; 0,643±0,003; 0,728±0,003; 0,716±0,002
Mn, mg kg <sup>-1</sup>	7	69±2; 69±2; 70±2; 65±2; 67±2; 66±2; 66±2
Na, mg kg <sup>-1</sup>	7	322±8; 321±148; 341±148; 304±166; 329±202; 317±129; 352±158
Rb, mg kg <sup>-1</sup>	5	1,59±0,09; 1,84±0,07; 1,67±0,06; 1,94±0,09; 1,73±0,07
Sb, mg kg <sup>-1</sup>	5	0,064±0,005; 0,083±0,004; 0,074±0,004; 0,092±0,005; 0,089±0,005
Sc, mg kg <sup>-1</sup>	5	0,164±0,001; 0,176±0,001; 0,185±0,001; 0,188±0,001; 0,199±0,001
V, mg kg <sup>-1</sup>	7	1,51±0,09; 1,49±0,10; 1,33±0,08; 1,75±0,11; 1,84±0,11; 1,89±0,10
Zn, mg kg <sup>-1</sup>	5	29,7±0,2; 34,3±0,2; 30,2±0,1; 34,1±0,2; 32,2±0,1

$F \pm u$  = Fração mássica individual e incerteza combinada relativa à estatística de contagens do material e do padrão; n = número de determinações

Fonte: autor da dissertação.

**APÊNDICE C – Resultados individuais das frações mássicas de elementos obtidos nas amostras de *T. usneoides* e cascas de *T. tipu***

Tabela C1 – Frações mássicas de elementos obtidas nas análises em triplicata da amostra controle de *T. usneoides*

Elementos	1ª determinação		2ª determinação		3ª determinação	
	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>
As, µg kg <sup>-1</sup>	95	1	75	1	96	2
Br, mg kg <sup>-1</sup>	1,98	0,01	2,04	0,01	1,97	0,01
Ca, mg kg <sup>-1</sup>	3106	71	3219	90	3243	94
Cl, mg kg <sup>-1</sup>	300	20	398	25	628	38
Co, µg kg <sup>-1</sup>	59	1	63	1	59	1
Cr, mg kg <sup>-1</sup>	404	13	476	15	338	11
Cs, µg kg <sup>-1</sup>	116	1	107	2	108	2
Fe, mg kg <sup>-1</sup>	184	1	203	2	195	2
K, mg kg <sup>-1</sup>	8565	114	7631	13	7614	33
La, µg kg <sup>-1</sup>	212	1	189	1	207	1
Mg, mg kg <sup>-1</sup>	2164	94	2182	98	2517	120
Mn, mg kg <sup>-1</sup>	15,1	0,6	14,6	0,6	13,8	0,6
Na, mg kg <sup>-1</sup>	50	4	47	3	42	3
Rb, mg kg <sup>-1</sup>	4,3	0,1	4,7	0,1	4,6	0,1
Sb, µg kg <sup>-1</sup>	128	4	150	4	227	5
Sc, µg kg <sup>-1</sup>	34,4	0,2	33,2	0,2	32,1	0,2
V, mg kg <sup>-1</sup>	0,27	0,04	0,25	0,03	0,38	0,05
Zn, mg kg <sup>-1</sup>	19,1	0,1	22,0	0,1	20,9	0,1

F – Fração mássica; u<sub>c</sub> – incerteza combinada calculada considerando os erros nas contagens da amostra e do padrão

Fonte: autor da dissertação.

Tabela C2 – Frações mássicas de elementos obtidas em amostras de *T. usneoides* expostas

Elemento	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5		Ponto 6		Ponto 7		Ponto 8		Ponto 9	
	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>
As <sup>1</sup>	208	3	170	8	223	2	135	1	165	3	225	3	208	2	267	4	208	3
Br <sup>2</sup>	3,00	0,05	3,81	0,03	7,01	0,04	7,35	0,10	5,73	0,08	4,48	0,03	3,71	0,05	4,80	0,07	2,48	0,03
Ca <sup>2</sup>	2851	54	4308	308	3125	131	4253	169	3463	125	4089	88	3557	77	5290	112	4647	83
Cl <sup>2</sup>	2033	78	1290	48	1093	43	1044	36	1099	36	1204	40	1684	66	3283	110	1224	52
Co <sup>1</sup>	111	1	175	4	174	2	128	2	180	2	173	2	153	2	191	2	140	2
Cr <sup>2</sup>	1304	18	1844	29	1741	17	1032	15	1687	16	2715	27	2302	23	2924	29	1771	19
Cs <sup>1</sup>	128	2	163	3	161	2	126	1	127	2	174	2	153	2	214	2	141	2
Fe <sup>2</sup>	430	3	598	5	628	3	396	2	508	3	766	5	696	4	896	5	500	3
K <sup>2</sup>	7797	113	7529	153	7866	18	7556	16	6151	37	7307	108	6185	85	8176	133	6683	111
La <sup>1</sup>	481	2	631	6	607	3	430	1	572	2	797	3	654	2	981	3	632	2
Mg <sup>2</sup>	2310	151	2267	128	2032	124	2448	134	1835	117	2145	141	2135	139	2501	144	2536	148
Mn <sup>2</sup>	13,7	0,6	20,1	0,8	16,7	0,7	15,4	0,7	19,9	0,8	22,4	0,8	21,7	0,8	27,3	1,0	19,4	0,7
Na <sup>2</sup>	246	6	294	7	294	8	83	4	300	8	405	9	201	6	451	8	211	6
Rb <sup>2</sup>	3,4	0,1	8,4	0,1	4,1	0,1	6,2	0,1	4,4	0,1	5,8	0,1	5,6	0,1	6,7	0,1	3,4	0,1
Sb <sup>1</sup>	324	6	401	10	360	6	203	4	436	7	839	13	584	10	1211	17	417	7
Sc <sup>1</sup>	99	0	129	1	161	1	87	0	110	0	151	1	140	1	159	1	116	1
V <sup>2</sup>	0,98	0,09	1,21	0,09	1,20	0,09	0,97	0,09	0,90	0,08	1,32	0,09	1,22	0,08	1,31	0,09	1,23	0,08
Zn <sup>2</sup>	36,4	0,1	43,8	0,3	43,4	0,2	32,7	0,1	43,1	0,2	58,4	0,2	46,4	0,2	77,8	0,3	36,1	0,1

F – Fração mássica, u<sub>c</sub> – incerteza combinada, <sup>1</sup> - valores em µg kg<sup>-1</sup>, <sup>2</sup> - valores em mg kg<sup>-1</sup>

Fonte: autor da dissertação.

Tabela C3 – Frações mássicas de elementos obtidas em cascas de *T. tipu* amostras controle e expostas

(continua)

Elemento	Amostra	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5		Ponto 6		Ponto 7		Ponto 8		Ponto 9	
		F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>
As <sup>1</sup>	Controle	251	6	150	3	186	3	175	2	196	6	180	2	139	2	143	3	253	4
	Exposta	374	11	127	2	380	13	169	2	264	3	354	7	316	6	344	8	357	9
Br <sup>2</sup>	Controle	4,63	0,02	7,63	0,02	3,20	0,02	6,33	0,03	5,97	0,06	0,90	0,03	2,66	0,02	2,76	0,04	4,81	0,04
	Exposta	5,71	0,02	8,17	0,06	3,17	0,08	6,48	0,03	7,09	0,06	2,21	0,05	2,25	0,07	3,47	0,10	6,16	0,02
Ca <sup>2</sup>	Controle	36843	1062	35666	2108	35103	2053	26564	1290	30596	2081	32993	1933	26023	534	27402	562	41276	1188
	Exposta	35339	1020	30439	1803	30540	1790	26572	1296	29331	2004	30889	1808	26441	543	26634	547	36328	1048
Cl <sup>2</sup>	Controle	175	26	505	108	889	41	920	37	633	19	318	46	230	46	166	42	143	20
	Exposta	272	43	642	46	1627	66	1249	56	646	29	808	38	655	30	730	43	558	26
Co <sup>1</sup>	Controle	265	4	462	6	502	7	536	6	587	10	516	7	184	2	180	2	302	4
	Exposta	340	5	425	6	747	10	498	6	840	14	721	9	315	3	309	3	360	5
Cr <sup>1</sup>	Controle	4475	54	3169	37	3858	38	3806	32	4368	49	3947	40	2286	24	1954	22	5734	65
	Exposta	5827	67	2577	32	6302	56	4012	33	10735	93	6214	55	4087	38	4559	40	6661	66
Cs <sup>1</sup>	Controle	147	4	185	2	216	3	250	3	211	3	179	3	92	4	87	2	163	4
	Exposta	177	9	146	2	340	4	278	3	322	5	200	5	173	2	214	3	193	4
Fe <sup>2</sup>	Controle	1401	12	1206	8	1227	8	1385	8	1329	11	1205	8	668	4	654	4	1637	14
	Exposta	1778	15	947	7	1886	12	1415	8	1896	15	1945	12	1237	8	1344	8	1989	17
K <sup>2</sup>	Controle	1594	77	1568	11	2705	11	2494	5	1477	44	1332	5	1240	28	1123	36	1725	50
	Exposta	1856	211	1856	7	3621	117	3874	6	2877	12	2069	41	2395	82	2339	143	2206	141



Tabela C3 – Frações mássicas de elementos obtidas em cascas de *T. tipu* amostras controle e expostas

Elemento	Amostra	(conclusão)																	
		Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5		Ponto 6		Ponto 7		Ponto 8		Ponto 9	
		F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>	F	u <sub>c</sub>
La <sup>1</sup>	Controle	2083	9	2233	8	3006	10	3164	7	3148	14	2652	9	1423	4	1529	5	2354	10
	Exposta	2687	12	1787	6	3902	14	2829	6	4173	16	3768	13	2399	7	2471	8	2777	12
Mg <sup>2</sup>	Controle	1962	364	1718	261	1371	285	1886	273	1712	130	1612	281	2730	302	2029	218	1947	318
	Exposta	1730	234	1742	280	2052	408	1657	277	4262	274	2585	394	2091	314	2350	315	2564	311
Mn <sup>2</sup>	Controle	42,1	1,4	56,7	1,6	56,2	1,6	55,4	1,6	59,6	0,7	60,8	2,0	43,3	1,5	42,0	1,3	40,4	1,5
	Exposta	46,1	1,2	73,7	2,2	72,4	2,0	52,2	1,5	57,4	1,5	67,9	1,8	49,4	1,4	50,8	1,4	46,8	1,1
Na <sup>2</sup>	Controle	203	6	175	6	170	6	201	7	212	3	178	6	115	4	96	4	203	6
	Exposta	274	6	177	7	265	9	192	6	244	7	269	7	180	6	247	7	292	6
Rb <sup>2</sup>	Controle	5,1	0,1	5,1	0,1	10,5	0,2	10,8	0,1	6,3	0,2	5,4	0,1	4,0	0,1	3,6	0,1	5,7	0,2
	Exposta	6,0	0,2	5,6	0,1	14,1	0,2	15,7	0,1	11,0	0,2	8,7	0,2	7,2	0,1	6,9	0,1	7,6	0,2
Sb <sup>1</sup>	Controle	1544	29	1085	19	1615	23	1760	24	1485	28	1531	22	901	13	885	13	1839	34
	Exposta	2043	37	984	17	2299	32	1658	22	2297	41	2372	33	1700	23	1869	25	2208	40
Sc <sup>1</sup>	Controle	272	2	258	1	248	1	267	1	285	2	242	1	133	1	130	1	312	2
	Exposta	349	2	209	1	382	2	273	1	408	2	386	2	243	1	268	1	391	2
V <sup>2</sup>	Controle	2,61	0,29	2,27	0,24	2,58	0,26	3,06	0,25	2,35	0,14	2,30	0,21	1,33	0,15	1,21	0,13	3,18	0,27
	Exposta	2,58	0,14	1,71	0,18	3,59	0,28	3,49	0,30	3,16	0,24	3,93	0,29	2,53	0,26	2,18	0,21	3,35	0,20
Zn <sup>2</sup>	Controle	106,6	0,7	81,4	0,5	100,2	0,5	105,4	0,4	103,6	0,6	95,2	0,4	72,8	0,3	79,5	0,3	118,5	0,7
	Exposta	137,5	0,8	80,5	0,5	125,5	0,6	104,2	0,4	136,1	0,8	133,1	0,6	120,2	0,5	131,7	0,6	140,3	0,8

F – Fração mássica, u<sub>c</sub> – incerteza combinada, <sup>1</sup> - valores em µg kg<sup>-1</sup>, <sup>2</sup> - valores em mg kg<sup>-1</sup>

Fonte: autor da dissertação.

## APÊNDICE D – Dados complementares dos resultados dos testes estatísticos

Tabela D1 – Resultados dos testes estatísticos aplicados na comparação entre as frações mássicas de elementos em uma amostra de *T. usneoides* moída em dois moinhos distintos (moinho criogênico de aço inoxidável e moinho planetário de ágata)

(continua)

Elemento	Teste estatístico	Valor de p	Estatística do teste	Conclusão do teste
As	Shapiro-Wilk (ágata)	0,1199	0,8023	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,7798	0,9868	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0031	6,3970	Apresenta diferença significativa
Br	Shapiro-Wilk (ágata)	0,2076	0,8375	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,5620	0,9483	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,1135	-2,0200	Não apresenta diferença significativa
Ca	Shapiro-Wilk (ágata)	0,3182	0,8779	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,4816	0,9281	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,00004	19,3093	Apresenta diferença significativa
Cl	Shapiro-Wilk (ágata)	0,5680	0,9497	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,4040	0,9057	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,2911	-1,2151	Não apresenta diferença significativa
Co	Shapiro-Wilk (ágata)	0,0575	0,7756	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,6641	0,9694	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0144	4,1398	Apresenta diferença significativa
Cr	Shapiro-Wilk (ágata)	0,9463	0,9992	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,6489	0,9666	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,00005	18,8166	Apresenta diferença significativa

Tabela D1 – Resultados dos testes estatísticos aplicados na comparação entre as frações mássicas de elementos em uma amostra de *T. usneoides* moída em dois moinhos distintos (moinho criogênico de aço inoxidável e moinho planetário de ágata)

(continuação)

Elemento	Teste estatístico	Valor de p	Estatística do teste	Conclusão do teste
Cs	Shapiro-Wilk (ágata)	0,1686	0,8222	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,4892	0,9302	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0003	12,2779	Apresenta diferença significativa
Fe	Shapiro-Wilk (ágata)	0,7736	0,9860	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,6202	0,9610	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0001	15,2371	Apresenta diferença significativa
K	Shapiro-Wilk (ágata) <sup>a</sup>	0,0997	0,7938	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico) <sup>a</sup>	0,4632	0,9231	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,8866	0,1519	Não apresenta diferença significativa
La	Shapiro-Wilk (ágata)	0,4670	0,9241	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,5981	0,9564	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,00003	21,4408	Apresenta diferença significativa
Mg	Shapiro-Wilk (ágata)	0,0855	0,7877	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,4422	0,9171	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0116	4,4133	Apresenta diferença significativa
Mn	Shapiro-Wilk (ágata)	0,7501	0,9830	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,1041	0,7956	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,9685	0,0420	Não apresenta diferença significativa

Tabela D1 – Resultados dos testes estatísticos aplicados na comparação entre as frações mássicas de elementos em uma amostra de *T. usneoides* moída em dois moinhos distintos (moinho criogênico de aço inoxidável e moinho planetário de ágata)

(conclusão)

Elemento	Teste estatístico	Valor de p	Estatística do teste	Conclusão do teste
Na	Shapiro-Wilk (ágata)	0,6262	0,9622	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,3342	0,8833	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,9933	-0,0089	Não apresenta diferença significativa
Rb	Shapiro-Wilk (ágata)	0,6992	0,9754	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,9785	0,9999	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0965	2,1640	Não apresenta diferença significativa
Sb	Shapiro-Wilk (ágata)	0,4020	0,9051	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,2834	0,8657	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,7290	-0,3717	Não apresenta diferença significativa
Sc	Shapiro-Wilk (ágata)	0,9271	0,9985	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,0907	0,7899	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,000007	30,9183	Apresenta diferença significativa
V	Shapiro-Wilk (ágata)	0,3140	0,8764	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,9693	0,9997	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0015	7,7175	Apresenta diferença significativa
Zn	Shapiro-Wilk (ágata)	0,7315	0,9804	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (criogênico)	0,7530	0,9834	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0002	13,7030	Apresenta diferença significativa

<sup>a</sup>Após transformação de Box-Cox.

Fonte: autor da dissertação.

Tabela D2 – Resultados dos testes estatísticos usados na comparação entre as frações mássicas dos elementos na amostra controle e nas amostras expostas de *T. usneoides*

(continua)

Elemento	Teste estatístico	Valor de p	Estatística do teste	Conclusão do teste
As	Shapiro-Wilk (controle)	0,1199	0,8023	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,7269	0,9534	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0007	4,7766	Apresenta diferença significativa
Br	Shapiro-Wilk (controle)	0,2076	0,8375	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,5978	0,9415	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0232	2,6774	Apresenta diferença significativa
Ca	Shapiro-Wilk (controle)	0,3182	0,8779	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,9305	0,9745	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,1295	1,6524	Não apresenta diferença significativa
Cl	Shapiro-Wilk (controle) <sup>b</sup>	0,9584	0,9995	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta) <sup>b</sup>	0,2022	0,88906	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0003	5,3491	Apresenta diferença significativa
Co	Shapiro-Wilk (controle)	0,0575	0,7756	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,3394	0,9133	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0001	6,0598	Apresenta diferença significativa
Cr	Shapiro-Wilk (controle)	0,9463	0,9992	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,6391	0,9453	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0021	4,1055	Apresenta diferença significativa

Tabela D2 – Resultados dos testes estatísticos usados na comparação entre as frações mássicas dos elementos na amostra controle e nas amostras expostas de *T. usneoides*

(continuação)

Elemento	Teste estatístico	Valor de p	Estatística do teste	Conclusão do teste
Cs	Shapiro-Wilk (controle)	0,1686	0,8222	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,2021	0,8905	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0283	2,5617	Apresenta diferença significativa
Fe	Shapiro-Wilk (controle)	0,7736	0,9860	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,8078	0,9609	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0019	4,1809	Apresenta diferença significativa
K	Shapiro-Wilk (controle)*	0,1633	0,8200	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,2393	0,8978	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,3005	1,0986	Não apresenta diferença significativa
La	Shapiro-Wilk (controle)	0,4670	0,9241	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,3698	0,9172	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0012	4,4871	Apresenta diferença significativa
Mg	Shapiro-Wilk (controle)	0,0855	0,7877	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,7580	0,9562	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,7845	0,2809	Não apresenta diferença significativa
Mn	Shapiro-Wilk (controle) <sup>a</sup>	0,7271	0,9797	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta) <sup>a</sup>	0,9314	0,9747	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0476	2,2566	Apresenta diferença significativa
Na	Shapiro-Wilk (controle) <sup>a</sup>	0,5860	0,9538	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta) <sup>a</sup>	0,5055	0,9325	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0005	4,9970	Apresenta diferença significativa

Tabela D2 – Resultados dos testes estatísticos usados na comparação entre as frações mássicas dos elementos na amostra controle e nas amostras expostas de *T. usneoides*

(conclusão)

Elemento	Teste estatístico	Valor de p	Estatística do teste	Conclusão do teste
Rb	Shapiro-Wilk (controle)	0,6992	0,9754	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,5828	0,9401	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,4448	0,7955	Não apresenta diferença significativa
Sb	Shapiro-Wilk (controle) <sup>a</sup>	0,5122	0,9362	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta) <sup>a</sup>	0,7724	0,9576	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0094	3,2028	Apresenta diferença significativa
Sc	Shapiro-Wilk (controle)	0,9271	0,9985	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,6269	0,9442	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0001	5,9468	Apresenta diferença significativa
V	Shapiro-Wilk (controle)	0,3140	0,8765	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,0879	0,8565	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,000004	8,9577	Apresenta diferença significativa
Zn	Shapiro-Wilk (controle) <sup>a</sup>	0,6964	0,9749	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta) <sup>a</sup>	0,2664	0,9024	Apresenta distribuição normal
	Teste t	0,0007	4,8488	Apresenta diferença significativa

<sup>a</sup>Após transformação logarítmica<sup>b</sup>Após transformação Box-Cox\*Um valor *outlier* (um resultado atípico) foi detectado e este dado não foi considerado no estudo

Fonte: autor da dissertação.

Tabela D3 – Resultados dos testes estatísticos usados na comparação entre as frações mássicas dos elementos nas amostras controle e nas amostras expostas de cascas de *T. tipu*

(continua)

Elemento	Teste estatístico	Valor de p	Estatística do teste	Conclusão do teste
As	Shapiro-Wilk (controle) <sup>b</sup>	0,0949	0,8596	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta) <sup>b</sup>	0,0639	0,8440	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0033	-4,1391	Apresenta diferença significativa
Br	Shapiro-Wilk (controle)	0,9344	0,9751	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,3034	0,9082	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0153	-3,069	Apresenta diferença significativa
Ca	Shapiro-Wilk (controle)	0,5915	0,9409	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,1531	0,8790	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0152	3,0745	Apresenta diferença significativa
Cl	Shapiro-Wilk (controle) <sup>a</sup>	0,0827	0,8541	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta) <sup>a</sup>	0,1242	0,8704	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0019	-4,5179	Apresenta diferença significativa
Co	Shapiro-Wilk (controle)	0,1465	0,8771	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,0657	0,8451	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0146	-3,1040	Apresenta diferença significativa
Cr	Shapiro-Wilk (controle)	0,7726	0,9576	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,2639	0,9020	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0189	-2,9322	Apresenta diferença significativa



Tabela D3 – Resultados dos testes estatísticos usados na comparação entre as frações mássicas dos elementos nas amostras controle e nas amostras expostas de cascas de *T. tipu* (continuação)

Elemento	Teste estatístico	Valor de p	Estatística do teste	Conclusão do teste
Cs	Shapiro-Wilk (controle)	0,6410	0,9455	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,1878	0,8874	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0164	-3,0259	Apresenta diferença significativa
Fe	Shapiro-Wilk (controle)	0,1064	0,8642	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,1598	0,8807	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0059	-3,7140	Apresenta diferença significativa
K	Shapiro-Wilk (controle)	0,0721	0,8487	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,0882	0,8567	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0004	-5,8012	Apresenta diferença significativa
La	Shapiro-Wilk (controle)	0,3873	0,9194	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,4210	0,9234	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0188	-2,9373	Apresenta diferença significativa
Mg	Shapiro-Wilk (controle) <sup>a</sup>	0,5813	0,9399	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta) <sup>a</sup>	0,1377	0,8746	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,1642	-1,5313	Não apresenta diferença significativa
Mn	Shapiro-Wilk (controle)	0,0367	0,8224	Não apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,0801	0,8528	Apresenta distribuição normal
	Teste Wilcoxon	0,0209	2,3102	Apresenta diferença significativa
Na	Shapiro-Wilk (controle) <sup>b</sup>	0,0654	0,8449	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta) <sup>b</sup>	0,1592	0,8806	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0040	-3,9932	Apresenta diferença significativa

Tabela D3 – Resultados dos testes estatísticos usados na comparação entre as frações mássicas dos elementos nas amostras controle e nas amostras expostas de cascas de *T. tipu* (conclusão)

Elemento	Teste estatístico	Valor de p	Estatística do teste	Conclusão do teste
Rb	Shapiro-Wilk (controle) <sup>a</sup>	0,2279	0,8957	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta) <sup>a</sup>	0,3860	0,9192	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0039	-6,0026	Apresenta diferença significativa
Sb	Shapiro-Wilk (controle)	0,1578	0,8802	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,1347	0,8737	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0042	-3,9522	Apresenta diferença significativa
Sc	Shapiro-Wilk (controle) <sup>b</sup>	0,1747	0,8844	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta) <sup>b</sup>	0,1661	0,8823	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0049	-3,8435	Apresenta diferença significativa
V	Shapiro-Wilk (controle)	0,2643	0,9021	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta)	0,7288	0,9535	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0245	-2,7636	Apresenta diferença significativa
Zn	Shapiro-Wilk (controle) <sup>b</sup>	0,6656	0,9478	Apresenta distribuição normal
	Shapiro-Wilk (exposta) <sup>b</sup>	0,0928	0,8587	Apresenta distribuição normal
	Teste t pareado	0,0016	-4,6520	Apresenta diferença significativa

<sup>a</sup>Após transformação logarítmica

<sup>b</sup>Após transformação Box Cox

Fonte: autor da dissertação.

### APÊNDICE E – Dados complementares dos resultados de fatores de enriquecimento

Tabela E1 – Resultados individuais dos fatores de enriquecimento de elementos para amostras de cascas de *T. tipu* e de *T. usneoides*

(continua)

Elemento	Biomonitor	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5		Ponto 6		Ponto 7		Ponto 8		Ponto 9	
		FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>
As	Cascas	1,49	0,06	0,84	0,02	2,05	0,07	0,97	0,01	1,35	0,05	1,97	0,05	2,27	0,06	2,40	0,08	1,41	0,04
	<i>T. usneoides</i>	2,35	0,03	1,92	0,09	2,52	0,02	1,52	0,01	1,86	0,03	2,54	0,04	2,34	0,03	3,01	0,05	2,35	0,04
Br	Cascas	1,23	0,01	1,07	0,01	0,99	0,03	1,02	0,01	1,19	0,02	2,45	0,10	0,85	0,03	1,26	0,04	1,28	0,01
	<i>T. usneoides</i>	1,50	0,02	1,90	0,01	3,51	0,02	3,68	0,05	2,87	0,04	2,24	0,01	1,86	0,02	2,40	0,03	1,24	0,02
Ca	Cascas	0,96	0,04	0,85	0,07	0,87	0,07	1,00	0,07	0,96	0,09	0,94	0,08	1,02	0,03	0,97	0,03	0,88	0,04
	<i>T. usneoides</i>	0,89	0,02	1,35	0,10	0,98	0,04	1,33	0,05	1,09	0,04	1,28	0,03	1,12	0,02	1,66	0,04	1,46	0,03
Cl	Cascas	1,56	0,34	1,27	0,29	1,83	0,11	1,36	0,08	1,02	0,06	2,54	0,39	2,84	0,58	4,39	1,13	3,90	0,57
	<i>T. usneoides</i>	4,60	0,18	2,92	0,11	2,47	0,10	2,36	0,09	2,49	0,08	2,72	0,09	3,81	0,15	7,43	0,26	2,77	0,12
Co	Cascas	1,28	0,03	0,92	0,02	1,49	0,03	0,93	0,02	1,43	0,03	1,40	0,03	1,71	0,03	1,72	0,03	1,19	0,02
	<i>T. usneoides</i>	1,84	0,02	2,91	0,07	2,89	0,04	2,12	0,03	2,99	0,04	2,87	0,04	2,54	0,03	3,16	0,04	2,31	0,03
Cr	Cascas	1,30	0,02	0,81	0,01	1,63	0,02	1,05	0,01	2,46	0,03	1,57	0,02	1,79	0,03	2,33	0,03	1,16	0,02
	<i>T. usneoides</i>	3,21	0,05	4,54	0,07	4,29	0,04	2,54	0,04	4,15	0,04	6,69	0,07	5,67	0,06	7,20	0,07	4,36	0,05
Cs	Cascas	1,21	0,07	0,79	0,01	1,58	0,03	1,11	0,02	1,52	0,03	1,12	0,03	1,89	0,08	2,46	0,06	1,18	0,04
	<i>T. usneoides</i>	1,16	0,02	1,48	0,03	1,46	0,02	1,14	0,01	1,15	0,01	1,58	0,02	1,39	0,02	1,94	0,02	1,28	0,02
Fe	Cascas	1,27	0,02	0,79	0,01	1,54	0,01	1,02	0,01	1,43	0,02	1,61	0,01	1,85	0,02	2,05	0,02	1,21	0,01
	<i>T. usneoides</i>	2,22	0,01	3,08	0,03	3,24	0,02	2,04	0,01	2,62	0,01	3,95	0,02	3,59	0,02	4,62	0,03	2,58	0,02
K	Cascas	1,16	0,14	1,18	0,01	1,34	0,04	1,55	0,01	1,95	0,06	1,55	0,03	1,93	0,08	2,08	0,14	1,28	0,09
	<i>T. usneoides</i>	0,98	0,01	0,95	0,02	0,99	0,01	0,95	0,01	0,78	0,01	0,92	0,01	0,78	0,01	1,03	0,02	0,84	0,01

Tabela E1 – Resultados individuais dos fatores de enriquecimento de elementos para amostras de cascas de *T. tipu* e de *T. usneoides*

Elemento	Biomonitor	Ponto 1		Ponto 2		Ponto 3		Ponto 4		Ponto 5		Ponto 6		Ponto 7		Ponto 8		Ponto 9	
		FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>	FE	u <sub>c</sub>
La	Cascas	1,29	0,01	0,80	0,01	1,30	0,01	0,89	0,01	1,33	0,01	1,42	0,01	1,69	0,01	1,62	0,01	1,18	0,01
	<i>T. usneoides</i>	2,37	0,01	3,11	0,03	2,99	0,01	2,12	0,01	2,82	0,01	3,93	0,01	3,23	0,01	4,84	0,02	3,12	0,01
Mg	Cascas	0,88	0,20	1,01	0,22	1,50	0,43	0,88	0,19	2,49	0,25	1,60	0,37	0,77	0,14	1,16	0,20	1,32	0,27
	<i>T. usneoides</i>	1,01	0,07	0,99	0,06	0,89	0,05	1,07	0,06	0,80	0,05	0,94	0,06	0,93	0,06	1,09	0,06	1,11	0,07
Mn	Cascas	1,10	0,05	1,30	0,05	1,29	0,05	0,94	0,04	0,96	0,03	1,12	0,05	1,14	0,05	1,21	0,05	1,16	0,05
	<i>T. usneoides</i>	0,94	0,04	1,38	0,05	1,15	0,05	1,06	0,05	1,37	0,06	1,54	0,06	1,49	0,06	1,88	0,07	1,34	0,05
Na	Cascas	1,35	0,05	1,02	0,05	1,55	0,08	0,95	0,04	1,15	0,04	1,51	0,06	1,57	0,08	2,56	0,13	1,44	0,05
	<i>T. usneoides</i>	5,33	0,15	6,37	0,16	6,37	0,18	1,80	0,10	6,50	0,18	8,77	0,21	4,34	0,14	9,76	0,18	4,56	0,14
Rb	Cascas	1,19	0,05	1,10	0,04	1,35	0,03	1,45	0,02	1,74	0,06	1,62	0,05	1,80	0,05	1,92	0,05	1,32	0,05
	<i>T. usneoides</i>	0,74	0,01	1,85	0,03	0,90	0,01	1,37	0,01	0,98	0,01	1,28	0,02	1,24	0,02	1,46	0,02	0,75	0,01
Sb	Cascas	1,32	0,03	0,91	0,02	1,42	0,03	0,94	0,02	1,55	0,04	1,55	0,03	1,89	0,04	2,11	0,04	1,20	0,03
	<i>T. usneoides</i>	1,93	0,04	2,38	0,06	2,14	0,04	1,21	0,03	2,59	0,04	4,99	0,08	3,47	0,06	7,20	0,10	2,48	0,05
Sc	Cascas	1,28	0,01	0,81	0,01	1,54	0,01	1,03	0,01	1,43	0,01	1,60	0,01	1,82	0,01	2,06	0,01	1,25	0,01
	<i>T. usneoides</i>	2,99	0,01	3,87	0,02	4,85	0,02	2,61	0,01	3,31	0,01	4,55	0,02	4,21	0,02	4,79	0,02	3,50	0,02
V	Cascas	0,99	0,12	0,75	0,11	1,39	0,18	1,14	0,14	1,35	0,13	1,71	0,20	1,90	0,29	1,80	0,26	1,05	0,11
	<i>T. usneoides</i>	3,27	0,31	4,02	0,30	3,98	0,31	3,22	0,32	2,99	0,29	4,38	0,34	4,06	0,30	4,33	0,32	4,07	0,30
Zn	Cascas	1,29	0,01	0,99	0,01	1,25	0,01	0,99	0,01	1,31	0,01	1,40	0,01	1,65	0,01	1,66	0,01	1,18	0,01
	<i>T. usneoides</i>	1,76	0,01	2,12	0,01	2,10	0,01	1,58	0,01	2,09	0,01	2,83	0,01	2,25	0,01	3,77	0,02	1,75	0,01

FE – Fator de enriquecimento

u<sub>c</sub> – incerteza combinada

Fonte: autor da dissertação.

---

---

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000  
Fone/Fax(0XX 11) 2810-5000  
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil  
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**

---

---