

***Tillandsia Usneoides* (L.) como ferramenta de monitoramento de poluição atmosférico para metais-traço nos municípios de Campinas e Paulínia, estado de São Paulo, SP, Brasil.**

Tillandsia Usneoides (L.) as tool of monitoring of atmospheric pollution to trace metals in Campinas and Paulínia cities, São Paulo state, SP, Brazil.

Guilherme Gonçalves P. S. Ferreira¹

¹Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil

Resumo

O monitoramento da atmosfera na região de Campinas e Paulínia com a introdução em campo da bromélia *Tillandsia usneoides* (L.) abrangeu sete áreas de acordo com a identificação de possíveis fontes e distâncias envolvidas durante cinco períodos entre Abril (2009) a Março (2010). Os objetivos foram conhecer as variações espaciais e sazonais das concentrações de metais-traço em *T. usneoides* a partir de análises por ICP-MS e a relação com os dados climáticos e de qualidade do ar, a fim de estimar sobre a exposição atmosférica. Os maiores valores foram identificados em Setembro-Novembro/09, como resultado das concentrações do material particulado (MP10), óxido de carbono (CO) e ozônio (O₃), devido às condições climáticas não favoráveis à dispersão. Durante Novembro/09-Janeiro/10 ocorreu aumento na deposição úmida. Aumento nas concentrações de Ni e Co em CSC e FEAGRI podem ser indicativos de origem industrial. CENTRO revelou valores maiores para Ba, Sn, Cu e Sb do que os verificados em Paulínia, e associados à fonte veicular. CABRAS e MSG obtiveram os menores valores para os metais devido à distância a partir das fontes locais e pela direção desfavorável ao vento norte-noroeste (NO).

Palavras-chave: bioindicador, *Tillandsia usneoides* L., poluição atmosférica, metais-traço, Campinas

Abstract

The monitoring of the atmosphere in region of Campinas and Paulínia with placing in field of bromeliad *Tillandsia usneoides* (L.) covered seven areas in according to identification of different sources and distances involved during five periods between April (2009) to March (2010). Samples were introduced by about two months in each of the five sequential intervals between April (2009) to March (2010). The goals were to know the seasonal and spatial variation of metals concentration in *T. usneoides* from analysis by ICP-MS, and the relationship with climatic and air quality data, in order to estimate about the atmospheric exposure. The highest values were in September-November/09 as result of concentration of particulate matter (PM10), carbon oxide (CO) and ozone (O₃) due climatic conditions not favorable to dispersion. In November/09-January/10 occurred the increase of wet deposition. Increasing of the concentration of Ni e Co in CSC and FEAGRI can be an indicative of industrial origin. CENTRO revealed the higher levels for Ba, Sn, Cu and Sb than observed in Paulínia, and associated to vehicular sources. CABRAS and MSG obtained the lowest levels for metals because the distance from local sources and by unfavorable principal northwestern-north wind direction (NO).

Keywords: . bioindicator, *Tillandsia usneoides* L., atmospheric pollution, trace metal, Campinas city

I INTRODUÇÃO

Os impactos negativos da poluição atmosférica ao longo das últimas décadas é o resultado do crescimento e desenvolvimento de atividades humanas em muitas regiões, notadamente em áreas urbanas. A emissão de poluentes no meio atmosférico muitas vezes está associada à deterioração da qualidade do meio ambiente e da saúde humana (NRIAGU, 1989). Os níveis nas concentrações atmosféricas de poluentes alcançam valores críticos nas proximidades de potenciais fontes identificadas, dependendo de condições propícias nos locais da liberação. O monitoramento atmosférico tem como função conhecer ou estimar os fluxos e a deposição das concentrações de várias substâncias e relação com as fontes conhecidas, assim como a sua magnitude e extensão da poluição, dentre os quais os particulados de diferentes naturezas e do aparecimento dos seus efeitos associados. As emissões de poluentes primários, como determinados metais-traço, tem sido monitoradas para a identificação das fontes responsáveis em sua liberação e do acompanhamento periódico das concentrações registradas. Assim, é possível compreender os fatores intervenientes que atuam nas prováveis diferenças comparativas entre os locais e nos períodos abrangidos.

O monitoramento é baseado em diversas ferramentas de medição e indicadores, efetuado durante sucessivos períodos de avaliação, de acordo com a dinâmica climática e da capacidade de dispersão dos contaminantes pelas correntes. Em estudos de medições de poluição atmosférica, certas espécies de vegetais servem como ferramentas eficazes, conhecidos como organismos bioindicadores. Um dos tipos de bioindicador é classificado como biomonitor ou indicador de acumulação (KLUMPP et al, 2001), incluindo algumas espécies utilizadas para a geração de resultados quantitativos de muitas classes de poluentes, através de sua capacidade de acumulação em tecidos, cujas concentrações alcançam valores muitas vezes superiores em relação ao meio circundante.

A vantagem de utilizar o mecanismo adaptativo de certas espécies de vegetais de adquirir nutrientes do meio externo para a sua própria sobrevivência serve como um modo de promover a constante e gradual acumulação de contaminantes inclusas nesse meio por um período limite estipulado, mesmo a níveis tóxicos (MARKERT, 1999; FALLA et al. 2000; KLUMPP et al 2001; WOLTERBEEK, 2002; SZCZEPANIAK & BIZIUK, 2003; FALTA et al. 2008). Além das análises químicas, sinais de danos em tecidos vivos em relação aos teores observados no ambiente monitorado podem também serem quantificados para o conhecimento do grau de exposição, indicativos da variação da qualidade da atmosfera frente às diferentes emissões. Dessa forma, espécies de vegetais sensíveis à poluição podem ser úteis não somente na quantificação dos contaminantes nos tecidos, mas revelar mudanças micro-morfológicas e fisiológicas ou bioquímicas atribuídas ao contato direto desses agentes estressores com os seus efeitos conhecidos ao organismo usado como ferramenta. As variáveis medidas servem como resposta para a manutenção da homeostase do vegetal, enquanto que a caracterização de comunidades e do ecossistema impactado por atividades poluidoras, através da capacidade de sobrevivência de indicadores de poluição também são outras formas de avaliação que podem ser empregados, a nível ecológico (ONIANWA, 2001; KLUMPP et al, 2001).

Desde os estudos iniciais de RUHLING & TYLER (1968), biomonitoramento tem sido usado para vários tipos de situação outra do que a detecção de radionuclídeos, mesmo em baixas concentrações no meio ambiente e na ocorrência de estados críticos de poluição ambiental, como nos arredores de fontes pontuais e difusas, mas também em estudos paleoecológicos (ONIANWA, 2001), e na compreensão da transferência de elementos primários na dieta humana a partir da cadeia alimentar (HAMILTON, 1995). Apesar disso, os resultados quantitativos não refletem muitas vezes a deposição total de cada local amostrado, em decorrência das limitações decorrentes da captura e retenção no aparato metabólico não ser totalmente eficiente, capaz de alterar a maior assimilação de elementos-traço. Os resultados dependem assim das características geoquímica, físicas e climáticas do ambiente monitorado e da ferramenta biomonitora utilizada (DJINGOVA et al, 2004).

Biomonitores são fáceis de manipular, baixo custo, podem ser conduzidos a longo-prazo através de medições dos constituintes atmosféricos assimilados pela deposição e geração de resultados viáveis (ELIAS et al, 2008; BIZIUK & SZCZEPANIAK, 2003; STEINNES, 1995). Desse modo, pesquisas tem sido feitas por décadas, como vistos na Europa, onde projetos com o emprego de musgos (termo genérico para musgos e outras briófitas) vem sendo conduzidos na geração de banco de dados históricos para a compreensão da dinâmica da deposição de elementos-traço para se conhecer o padrão espacial de alcance entre os países através das correntes atmosféricas (FIGUEIRA et al., 2002; CABALLERA

et al., 2001). Além de mosses, líquens são usados rotineiramente (DOBBEN Van et al., 2005; FUGA et al., 2008) ou ambos (BARGAGLI et al., 1999; BASILE et al., 2008), caules de árvores (PATRICK & FARMER, 2007), e algumas espécies de bromélias (ELIAS et al., 2008), como o gênero *Tillandsia* (CORTÉS, 2004), incluindo *Tillandsia usneoides* (PADAKI et al., 1992; PYATT et al., 1998; FIGUEIREDO et al., 2004).

Contudo, para a seleção de vegetais biomonitoradores algumas características anatômicas e fisiológicas são desejáveis para promover a boa estimativa para poluição atmosférica. Para as bromélias, *Tillandsia* apresentam algumas vantagens comparativas aos líquens: captura constante dos contaminantes no meio aéreo, e menor taxa de crescimento que minimiza a diluição e perda de contaminantes retidos nos tecidos e distribuídos homogeneamente, sem realocação em alguma seção ou órgão específico do vegetal, e sem identificação de danos microestruturas após período em algum local. Os dados gerados e suficientemente sensíveis permitem assim que as flutuações das entradas atmosféricas de metais-traço possam ser continuamente monitoradas em pesquisas de longo-prazo (HUSK et al., 2004; ALVES et al., 2008; AMADO-FILHO, 2002).

Tillandsia usneoides (L.) também chamada Spanish Moss é um vegetal pertencente à divisão das Angiospermae na qual inclui a família das Tillandsioideae. A espécie tem efetiva adaptação, que inclui a presença de estômato e numerosos tricomas epidérmicos na superfície foliar que apresenta grande razão superfície/volume e alta troca catiônica, para facilitar a captura de vários elementos direto do ar. *T. usneoides* apresenta o Metabolismo do Ácido Crussaláceo (MAC) necessário para economia de água advinda da fotossíntese, importante para plantas que vivem nas copas das árvores no ambiente tropical (SEGECIN & SCATENA, 2004). Desse modo, *T. usneoides* é capaz de acumular partículas suspensas na atmosfera, umidade e constituintes solúveis em aerossóis e fontes de nutrientes necessárias a sobrevivência, independente do contato com o solo. A maior vantagem é a baixa contribuição do solo como fonte da maioria dos nutrientes e contaminantes que são retidos e estocados nos tecidos.

Estudos anteriores com *T. usneoides* começaram com MCINTYRE (1952), nas vizinhanças de plantas industriais que liberavam gás fluorídrico, e por SCHELISINGER & MARKS (1971) para estudar a dinâmica do balanço de minerais importantes para o desenvolvimento de *T. usneoides*. SCHACKLETT & CONNOR (1973) começaram a usar *T. usneoides* como ferramenta efetiva para detecção de metais-traço da atmosfera. No Brasil, primeiramente o biomonitoramento com a espécie foi desenvolvida em área urbanas e com presença de atividades industriais na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) (FIGUEIREDO et al., 2007; FIGUEIREDO et al., 2004) e recentemente por VIANNA et al. (2011). O transplante de tecidos de *T. usneoides* foi conduzido em estudos que averiguaram o nível de exposição em ambiente ocupacional na indústria de cloro-álcali que operavam em seu processo produtivos o mercúrio, e durante o processamento de separação do ouro nas zonas de mineração (MALM et al 1998; OLAF & MALM, 1997). Além desses, o entendimento da liberação de compostos orgânicos persistentes em torno de plantas industriais foi realizada por PEREIRA et al. (2007), também com resultados promissores. Devido ao histórico de boas aplicações de *Tillandsias* em estudos de monitoramento atmosférico no Brasil e no mundo, *Tillandsia usneoides* (L.) foi escolhida para a realização de biomonitoramento do aporte atmosférico de metais- traço, através da introdução e retirada de espécimes em campo em um período regular e sucessivamente em vários intervalos por um ano.

A caracterização e mensuração dos constituintes nos aerossóis atmosféricos foram realizadas na cidade de Campinas, localizada no Estado de São Paulo, Brasil, com ênfase no uso de mecanismos impactadores MOUDI, coletores de chuva e de particulados, incluindo terras- raras (MIRANDA & TOMAZ, 2008; FIDELIS, 2003; MATSUMOTO, 2001). Em razão da ausência de registros de estudos adicionais em poluição atmosférica envolvendo a aplicação de organismos sentinelas sensíveis o bastante para quantificação dos elementos químicos, mesmo em valores traços, no município de Campinas, foram mensurados os metais-traço (Al, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Ga, Hf, Ni, Nb, Pb, Sb, Sn, Sr, Ti, La, Ce, Pr, V, Y e W) assimilados nos tecidos de *Tillandsia usneoides* (L.) entre Abril/2009 a Março/2010 e sua relação com os valores de constituintes da poluição da atmosfera monitorados no mesmo intervalo, assim como para os principais parâmetros meteorológicos coletados a partir do banco de dado da CETESB e CEPAGRI, situados na cidade de Campinas e de Paulínia. Desse modo, é possível estimar os resultados obtidos com características dos pontos amostrados, tal como a distância de fontes reconhecidas, transporte sazonal de ventos recorrentes, da duração e volume de chuvas e dos registros de temperatura entre um intervalo e outro.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 CAMPO DE ESTUDO

O município de Campinas está situado nas coordenadas 22°45'S-23° S- 47°07'30``O, distante 100 km da Região Metropolitana de São Paulo entre o rio Piracicaba ao norte e o rio Capivari ao sul, cobrindo a Depressão Periférica Paulista formada por rochas sedimentares para o oeste e a Formação do Escudo Cristalino da Serra Geral ao leste, cobrindo uma área de 795 km² na porção Central-Leste do Estado de São Paulo. Há aproximadamente 1.080.113 habitantes, alta renda per capita, desenvolve atividades agropecuárias mecanizadas, de um grande pólo industrial e petroquímico onde está localizada a refinaria da REPLAN e distribuidoras de combustível e derivados, além de indústrias de fertilizantes, de saúde animal e de produtos manufaturados de alta tecnologia (IBGE 2011). A região é cortada por estradas intermunicipais e vicinais, com uma grande frota veicular e de transporte públicos movidos a biodiesel. Contudo, a rede de monitoramento da poluição atmosférica conta com pontos localizados próximo ao complexo industrial. Atividades agrícolas e de produção de manufaturados entre os municípios de Paulínia e de Campinas, contribui com os altos níveis de poluição na atmosfera, resultando em problemas respiratórios pela inalação de material fino liberados, principalmente para a saúde de indivíduos vulneráveis e imunodepressivos, evidente durante períodos mais secos e frios na região (MIRANDA & TOMAZ, 2008).

O clima apresenta um clima seco entre Maio e Setembro com temperatura média abrangendo 18-22° C entre um ano e outro com ventos de quadrante sul-leste, umidade relativa (UR%) na ordem de 15% em média em Setembro, com ocorrência periódica de inversões térmicas com a presença de estabilidade atmosférica nesse período, que permite somente uma limitada capacidade de mistura de poluentes dispersos na atmosfera. Os meses entre Outubro e Abril apresentam temperaturas na ordem de 22-24 ° C, com 80% da ocorrência de chuvas até Março, alta umidade relativa nos meses mais quentes, massas de ar de origem continental aliadas ao fenômeno tropical de convecção. O sistema extratropical e de frentes frias conferem grande capacidade de mistura e na dispersão de poluentes (CETESB, 2004). A vegetação da cidade sofreu grande redução correspondendo aproximadamente 2,6% da cobertura original, na maioria por vegetação sazonal semidescídua que corresponde a 2,4% da vegetação total distribuído em fragmentos esparsos bastante perturbados em parques e áreas de proteção ambiental, relativamente bem preservados.

As amostras de *Tillandsia usneoides* (L.) utilizadas em campo são de mesma origem, compreendendo cinco intervalos consecutivos, durando aproximadamente dois meses e 15 dias cada: Abril/09-Junho/09, Julho/09-Setembro/09, Setembro/09-Novembro/09, Novembro/09-Janeiro/10 e Janeiro/10-Março/10. A utilização de biomonitoramento em estudos de caracterização da qualidade do ar focalizou na entrada e remoção das amostras no mesmo intervalo para todos os locais estudados, conhecido como biomonitoramento ativo. O procedimento de retirada e introdução de monitores não nativos da área por períodos equivalentes é vantajoso devido a possibilidade de separação de variáveis externas que possam controlar ou interferir nos valores de deposição de particulados durante todo o período de monitoramento (BIZIUK & SZCZEPANIAK, 2003; ONIANWA, 2001, FALLA et al, 2000). Em cada intervalo, quatro amostras de tecidos das folhas de espécie de *T. usneoides* foram selecionadas e estocadas em sacos plásticos, seladas e removidas somente para introdução em cada local escolhido para o estudo, com a devida precaução de que somente partes verdes e bem desenvolvidas terem sido retiradas para subsequente utilização nas condições de campo. Aparatos de tubos de PVC (cloreto de polivinil) foram pendurados em árvores, na qual somente foram escolhidas locais que apresentassem as condições requeridas para a boa circulação de ventos e capacidade de diluição dos ventos, de acordo com as características dos pontos amostrados. Outra consideração é posicionar a estrutura de PVC a uma altura relativamente distante do solo, a fim de minimizar a deposição excessiva de material contaminante. Assim, com o objetivo de corrigir a deposição de elementos-traço que tenha sido captado somente durante o período na qual as amostras foram expostas, controles foram estabelecidos para comparar valores iniciais, anteriores a entrada no campo de estudo para cada intervalo, e valores finais obtidos após a coleta. Além disso, foram quantificados os valores das amostras consideradas como branco, a fim de estabelecer um controle adicional entre as amostras antes de sua utilização. Assim, foi possível conhecer as diferenças nos níveis de metais-traço das amostras-controle ao longo de todos os intervalos abrangidos. Sete áreas (pontos de estudos) foram espalhadas ao longo de um transecto que

abrangeu uma área entre Campinas e Paulínia de aproximadamente 35 km (Figura 1), e que diferiram entre as condições de uso do solo e a proximidade com as principais vias de acesso de estradas, acompanhado a incidência de ventos de origem Norte-Nordeste. Deste modo, as amostras de *T. usneoides* foram posicionadas no limite do fragmento da Mata de Santa Genebra–MSG (22°48'50"S-47°06'51"O), e também próximos à vizinhança do complexo industrial e de lotes residenciais entre os municípios de Paulínia e de Campinas- CSC (22°50'28"S-47°01'58"O) e FEAGRI (22°48'59"S-47°03'22"O), em dois pontos em Paulínia- PaulíniaBV e PaulíniaJd poucos metros um do outro (22°45'31"S-47°08'47"O e 22°45'16"S-47°10'03"O), próximos a REPLAN, a maior refinaria petroquímica da América Latina, responsável por emitir 93% do CO (monóxidos de carbono), 95% dos hidrocarbonos, 52% do NOx (óxidos de nitrogênio), 78% dos SOx (óxidos de enxofre), 28% do material particulado (MP) do total de emissões por indústrias na região (CETESB, 2004). Outro local de amostragem foi inserido na região central de Campinas, urbanizada e com circulação de veículos- CENTRO (22°54'09"S-47°03'25"O) e, finalmente, ao leste do município, em área remota e próximo à Área de Proteção Ambiental de Joaquim Egídio- CABRAS (22°53'19"S-46°51'03"O).

2.2 PROCEDIMENTOS DE LABORATÓRIO

Em laboratório, amostras foram manuseadas com auxílio de luvas e espátulas de plásticos. Em seguida, efetuou-se o descarte de porções de folhas mortas, resíduos e epibiontes. As subamostras representativas de cada localização foram misturadas constituindo o material, ou amostras compostas de uso posterior nas próximas etapas. A fim de garantir a maior homogeneidade possível do material,

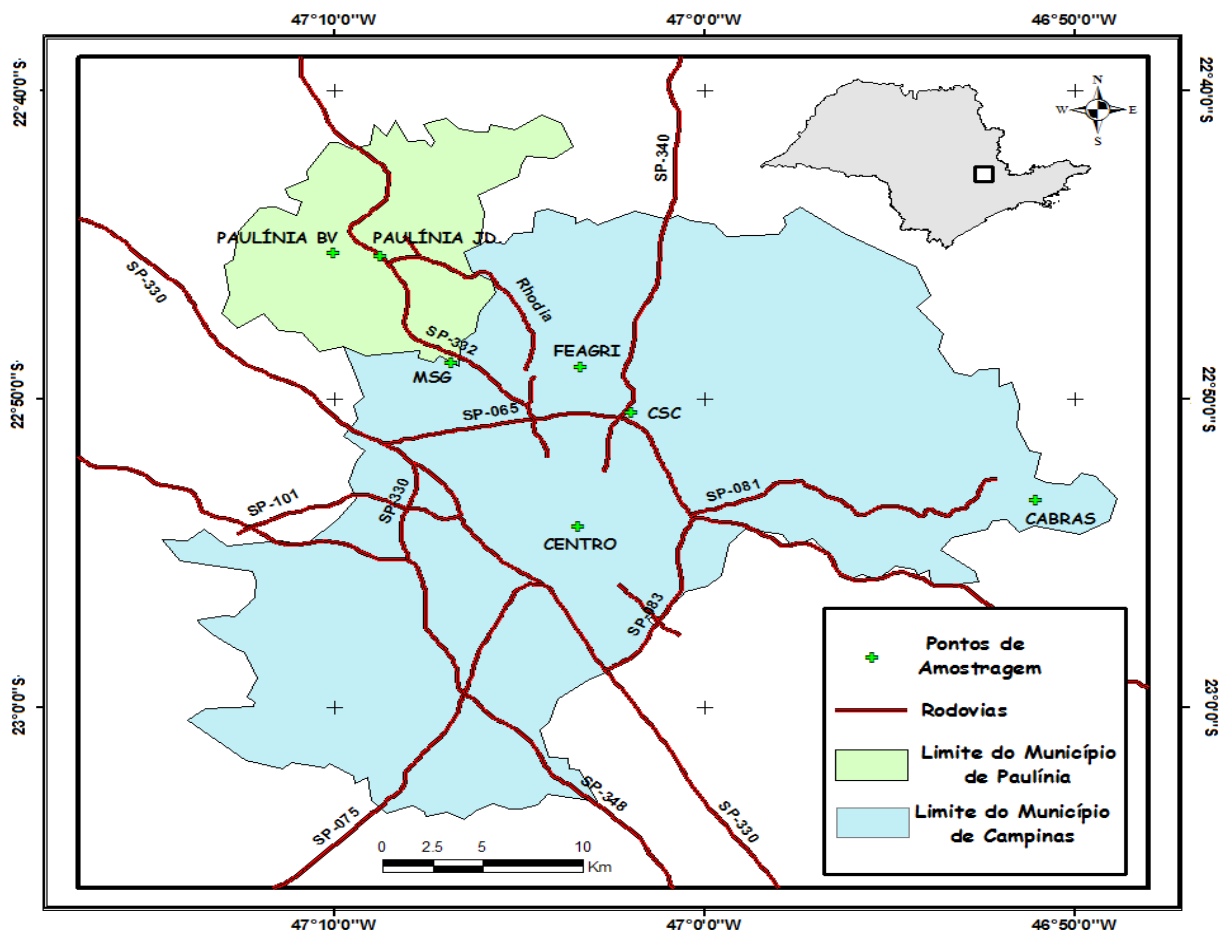


Figura 01. Mapa dos locais monitorados com as amostras de *T. usneoides* introduzidas nos municípios de Campinas e de Paulínia, Estado de São Paulo, Brasil.

as folhas foram misturadas e uma quantidade oriunda da de seção média foi selecionada e imersas em 250 ml de água deionizada MilliQ® (18.2 MΩ.cm) em béqueres, e passadas por ultrassom por aproximadamente 10 minutos para retirada de cátions de bases trocáveis de ligações fracas em superfície das folhas constituídos por partículas muito finas e que também podem ser oriunda de contaminação de minerais do solo. Um período mais prolongado em meio aquoso pode resultar em parte dos íons assimilados ao interior das células dos tecidos, como sugerido por CALASANS & MALM (1997). O procedimento foi desempenhado a fim de remover uma fração que não foi efetivamente assimilada nos tecidos e podem se comparadas ao material de mesma amostra e que não passou pelo processo de lixiviação. Ambos foram analisados à parte, e a seguir foram somados os teores totais entre as amostras que passaram pelo processo de imersão em água deionizada e calculada a diferença com os teores totais das amostras que não foram lavadas. Não foram incluídos na soma os metais maiores. Assim, os dois conjuntos de dados foram testados com o uso do teste-t não-paramétrico de Wilcoxon do pacote Statistica GoldenSoftware® (para n=22 elementos-traço) provenientes de vegetais retirados de dois períodos diferentes: expostas ao intervalos de meses frios e secos na região de Campinas (Setembro/09-Novembro/09) e entre os meses considerados quentes e úmidos (Novembro/09-Janeiro/10), como averiguados pelas variáveis climáticas registradas nestes intervalos. Significativa diferença foi detectada entre as amostras lavadas e não-lavadas do intervalo seco ($Z=4,106$; $P>0,00004$), e que não foram vistas em Novembro/09-Janeiro/10 ($Z=2,921$; $P>0,00348$). Amostras coletadas no período seco e frio de Setembro/09-Outubro/09 mostraram perdas de elementos-traço Ba, Sr, Pb, Cd, Ce, La and Pr, entre as provenientes de porções imersas em água e aquelas que não passaram pela imersão. Assim, o exsudato pode remover parte do material particulado depositado sobre as folhas e que não foram assimilados pela T. usneoides, e de acordo com a afinidade específica dos elementos constitutivos desses particulados. Então, material associado a minerais contidos na fração grossa pode ser rapidamente perdido. De qualquer modo, os resultados analíticos sugerem que maior parte das concentrações observadas em T. usneoides não foi perdida durante a lavagem em água deionizada.

Na preparação das amostras anterior a análise química, todas foram liofilizadas em equipamento Virtis® sob temperatura constante de - 80 °C e pressão negativa próxima de 220 milliPascal durante no mínimo 72 h até o máximo de 96 h, na qual dependeu para uma completa desidratação das folhas de T. usneoides, como de acordo com PADAKI (1992). O material liofilizado foi então macerado em Moinho Planetário Fritsch® com containers de ágata (99% SiO₂ e conteúdo de contaminantes traços considerada irrisória) em 200 r.p.m., tempo o bastante para serem reduzidas a um pó fino e homogêneo para posteriormente serem condicionadas em sacolas plásticas, seladas e identificadas. Uma alíquota de cada material macerado pode assim ser pesado para obter aproximadamente 140 mg. Oito amostras foram analisadas em replicatas, como variação de erro em 9,52%. Os valores registrados foram então colocados em dissecadores por pelo menos 72 h. A perda de água após a retirada em dissecador foi considerada irrisória em todas as amostras. As amostras foram transferidas em frascos de perfluoralcoxi (PFA) da Savillex, descontaminados com detergente Extran 5% (Merck). O grau de acurácia associado com as análises se baseou na incerteza padrão do Material de Referência para todos os elementos certificados. HNO₃ PA (65%) mais HF (30%) ultra-purificado foram adicionados a todos os frascos, selados e posicionados em placa quente de 100 °C por 2 h e completa com 10 g 10% de ácido nítrico e água deionizada MilliQ dentro de tubos de centrífugas limpos. Antes das análises, 200 ppb foram diluídas em solução com o elemento Re e 100 p.p.b. de solução com elemento In padronizado e certificado adicionados como padrão interno em cada tubo com solução dos padrões, dos brancos e das amostras. O conteúdo de metais-traço foi recuperado através do procedimento de extração, usados de acordo com os valores certificadores do material de referência NIST 1515 (Apple Leaves). Os brancos reagentes foram repetidos em quatro ocasiões, quando as amostras e material de referência foram preparados, e mostraram concentrações irrisórias dos metais analisados nos reagentes e frascos. Testes também mostraram que os picos nas amostras em razão do efeito matriz devido à presença do carbono foram considerados insignificantes. As soluções com os tubos foram estocados em temperatura ambiente até a análise em equipamento XseriesII Thermo ICP-MS com CCT (Collision Cell Technology) para mitigação de interferência. Os isótopos ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ⁹³Nb, ¹¹¹Cd, ¹¹⁸Sn, ¹²¹Sb, ¹³⁷Ba, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴¹Pr, ¹⁷⁸Hf, ¹⁸²W, ¹⁸⁵Re, ²⁰⁶, ²⁰⁷, ²⁰⁸Pb e ²⁰⁹Bi foram quantificados em configuração padrão, enquanto que para os isótopos ⁵¹V, ⁵²Cr, ⁵⁹Co, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu e ⁷¹Ga, o CCT foi empregado.

2.3 ANÁLISE DE DADOS

O software STATISTICA foi utilizado para a geração do teste-t não-paramétrico do conjunto de dados, na qual perfaz os cinco períodos analisados, para conhecer as diferenças estatísticas entre os locais monitorados ($p < 0,10$). As concentrações observadas em *T. usneoides* passou por normalização conhecida como Coeficiente de Enriquecimento (CE), conforme comentado em FIGUEIREDO et al. (2007), pelo cálculo da diferença do valor de cada elemento em relação ao controle, ou valor inicial, usado como referência ($CE = Ca - Cc / Cc$), com Ca sendo o referente a amostra coletada em cada local e Cc o valor controle ou inicial das amostra antes introdução no local e representativo de cada intervalo de tempo. Assim, após efetuados os cálculos, valores positivos indicam que ocorreu ganho de elemento para cada período. Esta metodologia com a normalização dos níveis é sensível para a detecção de ganho de enriquecimento de cada elemento pela via atmosférica durante o período em que esteve em campo. Também foi realizada uma normalização a partir da soma total dos elementos químicos em cada local referente à soma obtida do controle para se conhecer as diferenças por cada área amostrada, e o mesmo procedimento foi conduzido para os intervalos a fim de se visualizar as diferenças sazonais nos níveis de exposição. Nesses cálculos, os elementos maiores Al, Ti, Ba, Rb, Sr e Fe foram excluídos porque as suas contribuições 'camuflam' os níveis de elementos-traço que podem ser oriundos dos focos de poluição ao redor. A variância e média especial nos cinco intervalos foram realizadas a partir dos valores de CE. A correlação de Spearman foi calculada, como é recomendada para poucas amostras e dados com distribuição assimétrica, a fim de enumerar alguma similaridade entre a média de cada elemento ou tendência ao longo dos períodos de amostragem ($n=5$, $p < 0,10$) comparando as variações médias de MP10, O3 obtidos do município de Paulínia, e temperatura e pluviosidade de dados retirados de Campinas. Finalmente, a análise Multivariada de Cluster foi utilizada para organizar os elementos químicos de acordo com a variância ou similaridade a partir dos dados das concentrações, assim estas variáveis podem ser agrupadas, a partir de alguma afinidade geoquímica ou uma fonte em comum, em um dendograma (grupamento), através do método de Ward e utilizado a unidade de distância Euclidiana.

3 RESULTADOS

Os sete locais monitorados na região de Campinas e Paulínia ao longo dos cinco períodos revelaram diferenças no total EC de metais-traço nos tecidos do biomonitors *Tillandsia usneoides* (L.) (Figura 2). O aumento de EC em Abril-Maio/09 e Janeiro-Março/10 com o máximo durante Setembro-Novembro/09, intercalado com queda em Julho-Setembro/09 e Novembro/09-Janeiro/10 foram observados. Estas diferenças foram observadas em todos os pontos monitorados (Figura 3). Entre todas as áreas monitoradas, os valores relativos de CE mais altos foram vistos no CENTRO, enquanto que os mais baixos estiveram em CABRAS e MSG.

Alguns metais-traço obtiveram assimetria na curva de distribuição considerando todos os dados nos sete pontos de amostragens e cinco intervalos ($n=35$), o que pode indicar alguma fonte poluidora ou um fator que favorece a exposição a esses elementos.

O EC médio no CENTRO em Campinas para Ba, Bi, Pb, Sn, Sb, Sr, Cu, Cd, Ti e Fe foram os mais altos comparados aos outros locais, principalmente para Ba, Sb, Sn e Cu, ao contrário de Co e Ni no CENTRO que não revelaram os valores mais altos. Paulínia tiveram os seus CE maiores para Ba, Cu e Bi. Em CSC, a média para Al, Ni, Co, Cr, Y, Ce, Pr e W alcançaram os CE mais elevados. Sr e Ba alcançaram os menores CE em FEAGRI. FEAGRI registrou incrementos para o V, Pb, Cd, Co, Ni. Embora próximas, FEAGRI obteve CE mais baixos do que CSC para o Al, Sn, Sb, Y, W, Ce, La, Pr e similares ao Ni e Co. O resultados dos CE em MSG revelaram os menores médias de CE para Ni, Sn, Cr, Co, Ga, Ti, Pr, W e Y, além de serem registrarem baixos níveis também em CABRAS, assim como para os demais elementos em geral. Uma análise comparativa do gradiente especial ao longo do transecto durante Abril/09 até Março/10 nas análises químicas em *T. usneoides*, identificou evidente queda nos níveis de concentração a partir do ponto da em direção à CABRAS para Fe, V, Pb, Cr, Cu, Ni, Cd e Co. CSC e FEAGRI também obtiveram baixos níveis para Sr e Ba, mesmo comparada aos registrados em áreas pobremente afetadas pela exposição de metais em CABRAS e MSG.

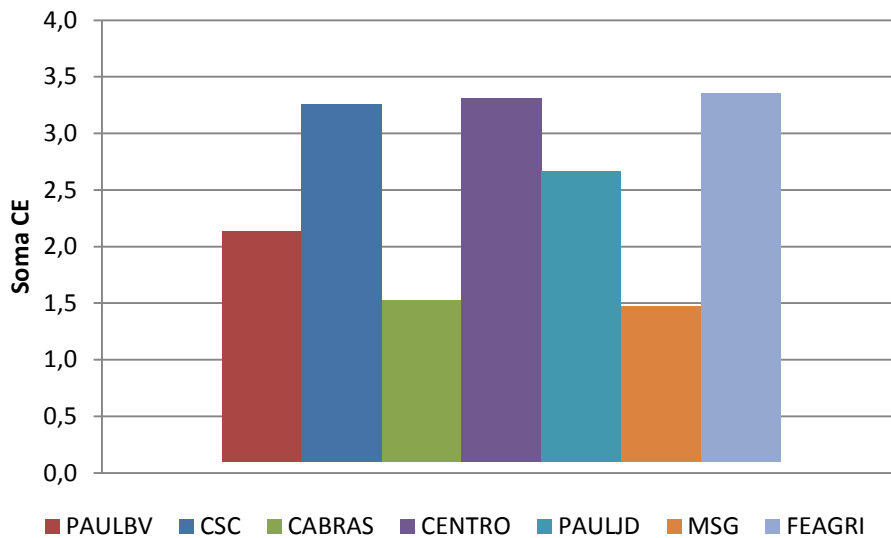


Figura 02. Soma das concentrações normalizadas em CE dos metais-traço entre os sete locais. Elementos maiores foram excluídos. Os elementos mostrados possuem origem poluidora conhecida.

4 DISCUSSÃO

Os valores observados de CE dos metais-traço e suas variações podem ser entendidos em função dos parâmetros ambientais que contribuíram para as diferenças entre os períodos e o posicionamento das áreas de amostragens representativas dos níveis de impactos no meio atmosférico. As condições atmosféricas podem ser conhecidas a partir dos dados coletados (Tabela 3). Em função disso, o orga-

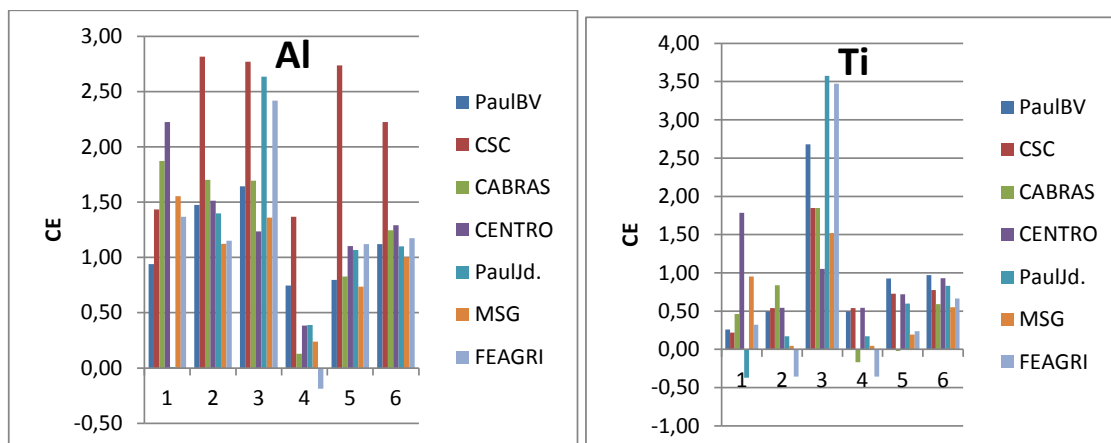


Figura 04. Continua...

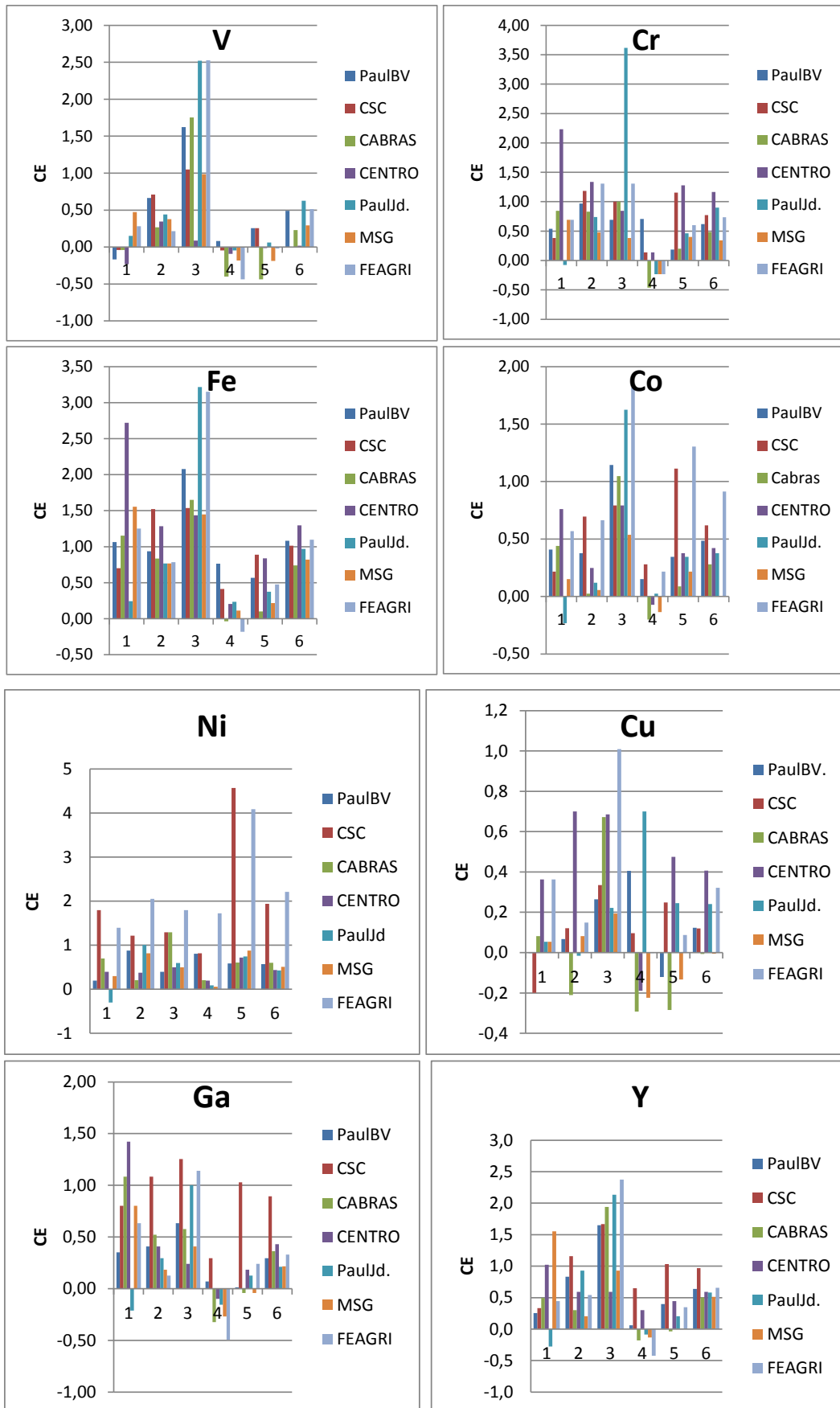


Figura 04. Continua...

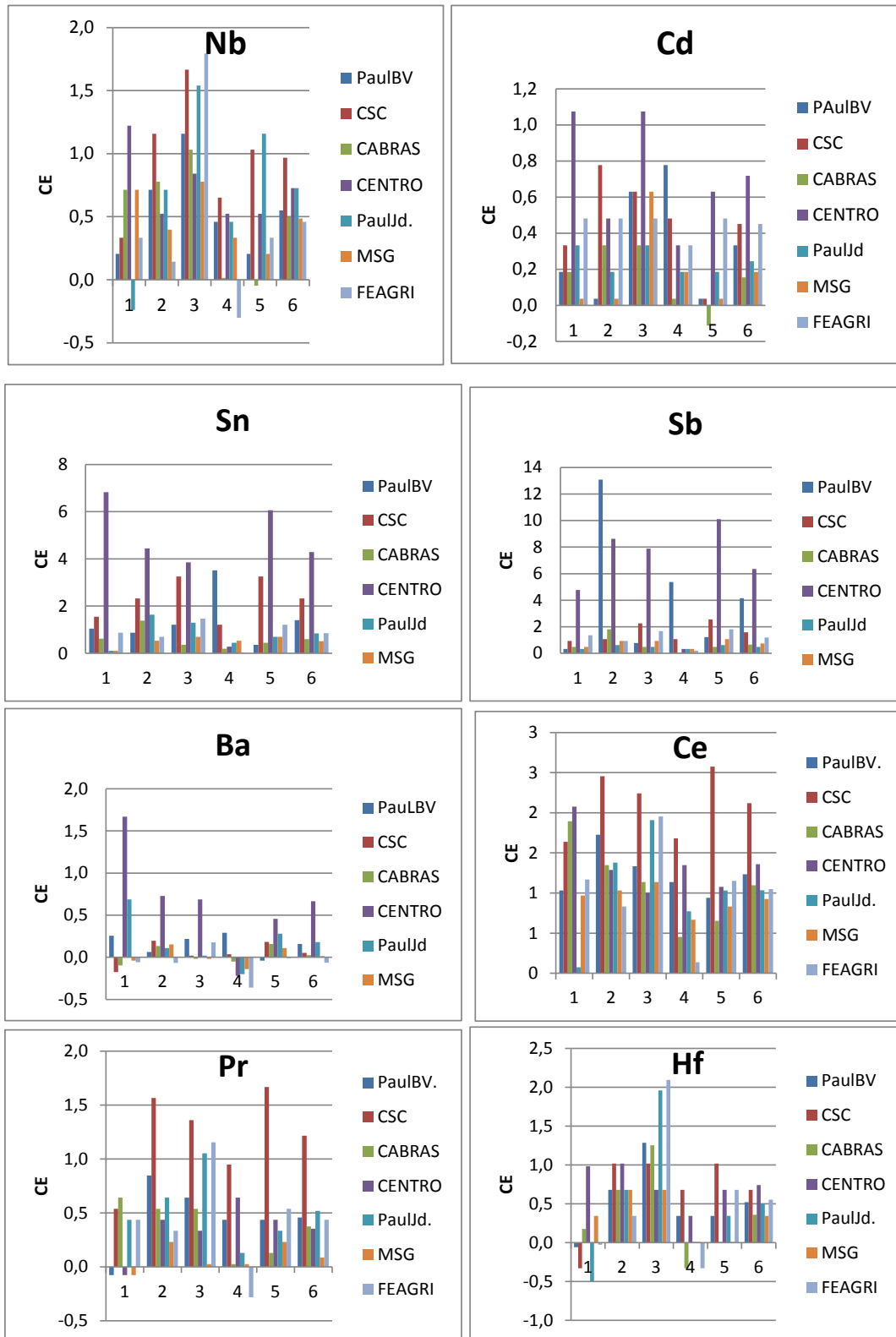


Figura 04. Continua...

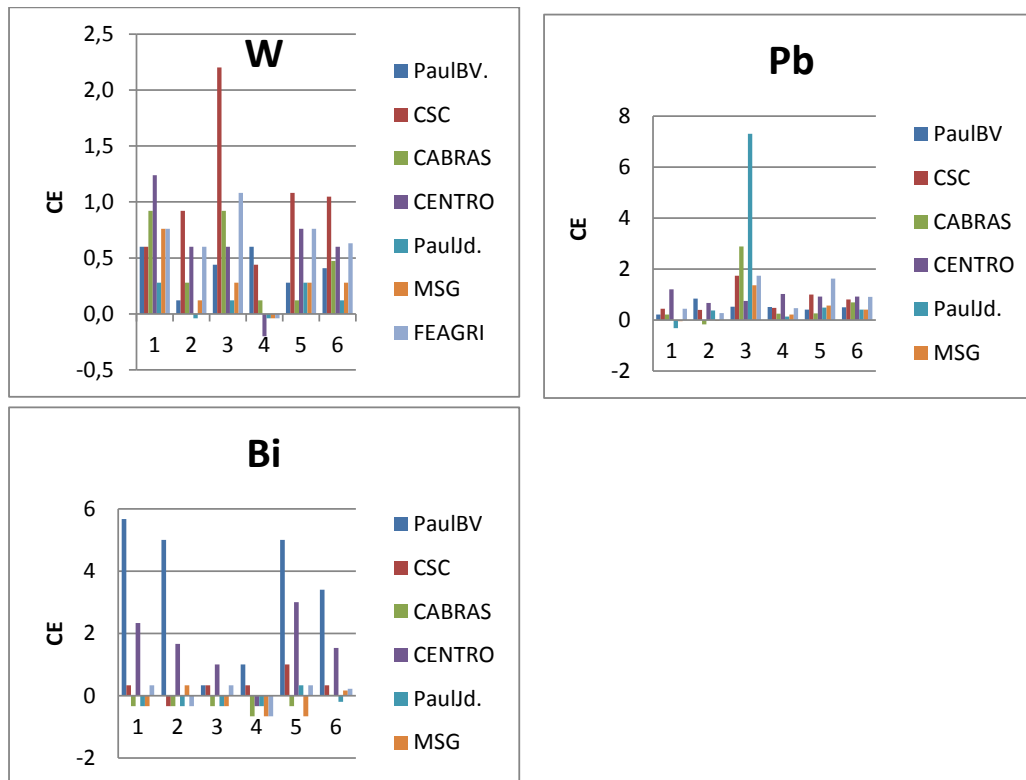


Figura 04. Concentração relativa de 23 metais-traço em localidades amostradas a cada dois meses, aproximadamente, e os respectivos controles. Os valores foram normalizados através do Coeficiente de Enriquecimento (CE). Valores ausente estiveram abaixo dos níveis de detecção para Cr (<0,7 µg/g) e Bi (<0,01 µg/g). Períodos abrangidos: 1- Abril/09-Junho/09; 2-Julho/09-Setembro/09;3-Setembro/09-Novembro/09;4-Novembro/09-Janeiro/10;5-Janeiro/10-Março/10; 6-Média dos meses.

nismo sentinela indicado para o monitoramento deve ser fiel indicador das condições de exposição das principais rotas de acesso ao agente poluidor, de modo que seja de uma ferramenta de uso prático e confiável em poder captar a uma taxa constante em seus tecidos ao longo do tempo, em um espectro de tolerância a determinados poluentes tóxicos. Contudo, os dados oriundos dessa maneira são quantificados somente para mostrar valores relativos de concentração, não absolutos, embora possível revelar contraste nos valores de CE entre os locais que foram monitorados. Desse modo, é gerada uma estimativa comparativa da deposição e acumulação do metal em função da espécie monitora em particular, em relação aos demais locais no grid de amostragem.

Sendo assim, a acumulação de metais-traço é atrelada aos limites das condições metabólicas e fisiológicas do biomonitor selecionado, do mesmo modo que as características geoquímicas do ambiente (DJINGOVA et al, 2004) e dos fatores físicos e climáticos presentes (KLUMPP et al, 2001). A fim de então conhecer a correlação temporal estes fatores oriundos do mesmo intervalo de estudo em que *T. usneoides* esteve em campo, foi calculada a média diária de cada elemento químico por intervalo e de PM10, O3 (Paulínia), CO (CENTRO), temperatura (°C) e pluviosidade acumulada (mm), coletadas a partir do banco de dados históricos da CETESB e da CEPAGRI (Figura 4). O regime climático atua diretamente na dispersão de uma gama de poluentes e dos particulados em todos os locais pesquisados, como demonstrado pelas variações periódicas de elementos assimilados por *T. usneoides* no material particulado. De acordo com os valores de referência estabelecidos do PQAR (Padrão de Qualidade do Ar), MP10 (Material Particulado 10 µm), CO e O3 nas estações dos municípios de Paulínia e do centro de Campinas monitorados pela CETESB, os registros são considerados satisfatórios para todas estas classes, embora os níveis de O3 em Paulínia têm excedido os limiares em certos horários de final de tarde. A classificação é considerada como moderada pela agencia ambiental, abaixo do que tem sido observado em algumas estações da Região Metropolitana de São Paulo em períodos de baixa circulação atmosférica.

Outro importante fator foi o tipo de solo local, que pode ser fonte de contaminação. Distinguir

a proveniência dos metais-traço é recomendável para poder estimar a parcela de contribuição oriunda de diferentes fontes atmosféricas. A determinação do conteúdo total de cada elemento é acompanhada de análise complementar de fracionamento isotópico para estimativa da natureza da fonte emissora. Contudo, é sugerido pelo conhecimento que se sabe sobre a geologia local, que certos metais são de conhecida origem natural, além da proveniência de certos metais que em certas quantidades acima do observado em locais de baixa exposição e das características do uso do espaço ao redor conseguem sugerir respostas sobre as potenciais fontes que influenciaram nos resultados. Desse modo, foi possível estabelecer graus comparativos da incidência de maiores aportes desses elementos em função das localidades e dos períodos averiguados através do estudo a partir da implantação de espécie bioindicadora dentro do intervalo.

Em Campinas, alguns metais tiveram importante contribuição das partículas de solo, outros foram liberados pelas atividades humanas na forma de finos aerossóis, principalmente em áreas urbanizadas e com tráfego. Assim, é esperado que as fontes locais fossem responsáveis pela maior parte das concentrações relacionadas aos elementos-traços pela via atmosférica. De acordo com MARKERT (1999), a fim de não comprometer a qualidade dos dados derivados do background analítico, o melhor modo é realçar os sinais dos elementos desejados, devido à dificuldade de evitar a presença de sinais indesejados, muitas vezes oriundo da contaminação do solo. No presente estudo, apesar da influência de contaminação do solo em muitas das áreas abrangendo o monitoramento, a aplicação de cálculo do CE foi sensível para distinguir a variação local do aporte de particulados pelo transporte atmosférico, e diferenciá-lo do sinal dos metais derivado das atividades antrópicas.

Além da contaminação associada ao biomonitoramento, o alto nível atmosférico de SO₂ poderia ser um importante limitador com uso de espécies vegetais, em decorrência do baixo pH que poderia contribuir para o desbalanceamento da retenção de cátions no tecido, pelo excesso de íons H⁺ no meio ambiente, desse modo auxiliando no processo de lixiviação de metais-traço acumulados (FALTA et al, 2008; WOLTERBEEK, 2002; ONIWANA, 2001). Para tal é importante realizar as análises químicas de S total retidas em Tillandsia, juntamente com a observação dos padrões diários desse elemento pela CETESB, dentro do período de estudo. De acordo com os registros dos anos, os níveis diários de SO₂ é classificado como regular, abaixo do limite crítico estabelecido pela CETESB, na ordem de 5-8 µg/m³. Outra interferência é o excesso de íons leves no meio podem também contribuir na retirada de metais pesados acumulados ao longo do tempo nos tecidos vegetais. Nesse caso, através da brisa marinha seria uma provável fonte promissora na aquisição de alguns metais, Br (bromo) e Cl (cloreto), se for incluída próxima à costa, o que pode comprometer a qualidade dos dados. A cidade de Campinas está situada distante 300 km da costa e a influência de correntes marítimas não pode ser comprovado a partir dos métodos empregados, ou não é possível visualizar como fator que reflete nos dados obtidos. Contudo, as amostras coletadas e os controles apresentavam esperados índices elevados de metais alcalinos e de cloreto em sua composição, não incluídos no monitoramento. A presença desses íons não comprometeu a qualidade dos dados gerados, muito embora possa funcionar no mecanismo de assimilação dos metais de maior peso molecular a partir do meio externo.

Outro fator importante é a ocorrência de chuvas pesadas de longa duração que possam interferir retirando grande parte do material depositado na forma de partículas na superfície das folhas, ou mesmo os elementos acumulados nos seus tecidos. (FALTA et al, 2008; ONIANWA, 2001; MARKERT et al, 1999). A verificação dos níveis pluviométricos podem indicar meses de altos índices de remoção de poluentes em dispersão na atmosfera, o que refletiria nos valores nas análises químicas de plantas alcançadas em épocas mais úmidas em Campinas.

Assim, as tendências temporais do comportamento dos parâmetros climáticas são importantes para a compreensão do seu peso para avaliação e controle dos resultados adquiridos a partir dos elementos analisados (Tabela I).

Tabela I. Variação Sazonal de variáveis climáticas temperatura, pluviosidade, CO (monóxido de carbono) e O₃ (ozônio) durante os cinco intervalos incluídos com T. usneoides. 1. Abril/09-Junho/09; 2. Julho/09-Setembro/09; 3. Setembro/09-Novembro/09; 4. Novembro/09- Janeiro/10; 5. Janeiro/10-Março/10.

Elementos	Outubro –Novembro/09		Novembro/09-Janeiro/10	
	Lavado	Não lavado	Lavado	Não lavado
Al	5569	7813	3370	3232
Ti	579	1187	358	363
V	12	29	8,9	8,6
Cr	6,7	11,2	2,6	1,8
Fe	4551	9086	3501	3103
Co	3,1	4,9	2,3	2,2
Ni	11	15	14,5	11,8
Cu	63	85	51	53
Ga	1,5	2,2	0,9	0,9
Rb	46	41	52,7	49,9
Sr	320	381	261	276
Y	2,5	3,8	1,26	1,06
Nb	1,7	2,5	1,25	1,29
Cd	0,7	0,8	0,61	0,62
Sn	1,6	2,4	1,47	1,4
Sb	1,2	1,7	0,9	0,9
Ba	205	228	203	152
La	6,6	7,4	6,2	6,7
Ce	10,3	11,4	7,2	7,7
Hf	0,267	0,512	0,2	0,2
W	0,6	0,8	0,4	0,5
Pb	25	29	13	13
Bi	0,093	0,162	0,035	0,049

As variáveis MP10 e de outros poluentes na Tabela 3 foi conseguida calculando as médias aritméticas dos resultados diários registrados dentro de cada intervalo. Não pode ser percebida nenhuma variação expressiva ao longo do intervalo, mas somente mostrados picos de O₃ em Setembro-Novembro/09 dos dados obtidos de Paulínia, um indicativo de emissões de compostos orgânicos de natureza antrópica. Muito desses compostos reagem com íon hidroxila (-OH) atmosférico, reações redox com nitrato, sulfato e amônio, catalisados por fotólise, na produção de elemento secundário O₃. Sabe-se que a acumulação desses sub-produtos são mais favoráveis durante estações de inverno, e em regiões com presença de alta capacidade automotiva e industrial (FONTENELLE et al, 2009; MIGUEL, 1992). A direção dos ventos revela mudanças visíveis durante Setembro/09-Novembro/09, e acontece nos meses de maior acumulação de poluentes e baixos índices de chuvas acumuladas, conhecidas pelo favorecimento de inversão térmica na região de Campinas, de acordo com relatório da CETESB, (2004). De outro modo, metais e outros poluentes apresentaram decréscimo em seus valores em todos os locais monitorados, representados pelos meses de Novembro/09-Janeiro/10, com a dispersão e deposição úmida de particulados trabalhando para manutenção de melhores indicadores de qualidade do ar, similar a Região Metropolitana de São Paulo (FONTENELLE et al, 2009; BOURETTE et al., 2005). Desse modo, como observado em Campinas durante Novembro/09-Janeiro/10, ocorreu decréscimo de elementos-traço, incluindo os CE de Sb, Fe, Cr, Co como na cidade de São Paulo (FIGUEIREDO et

al., 2007; FIGUEIREDO et al, 2004). Assim, a deposição seca foi a principal responsável na retenção de elementos-traço em *T. usneoides*, em comparação ao transporte de formas solúveis constituintes da atmosfera pela precipitação.

Tabela II. Variação sazonal das variáveis climáticas e das concentrações de poluentes durante os cinco intervalos monitorados com *T. usneoides*. Os dados foram retirados das medidas diárias registrados do banco de dados da CETESB para os poluentes e da CEPAGRI para pluviosidade e temperatura.

Tempo de intervalo	Temperatura (°C)	Pluviosidade (mm)	MP ₁₀ (µg/m ³)	O ₃ (µg/m ³)
Abril/09-Jun/09	18,23-22,57	134,14	32,17-33,08	82,03-84,67
Jul/09-Set/09	18,75-22,15	245,83	30,83-30,99	78,20-82,39
Set/09 Novembro/09	21,88-22,38	257,32	26,89-30,78	91,61 102,29
Nov/09-Janeiro/10	23,25-23,89	822,76	22,11-23,19	38,91-46,62
Jan/10-Março/10	22,76-23,53	204,67	22,05-24,98	36,95-38,91

Tabela III. Coeficiente de Correlação de Spearman's (r_s) calculada a partir da média do CE de cada intervalo e variáveis climáticas (n=5).

	MP ₁₀	O ₃	PLUV.	TEMP.	CO
Al	0,60	0,80	-0,10	-0,60	0,70
Ti	0,50	0,70	-0,40	-0,50	0,30
V	0,60	0,80	-1,00	-0,70	0,70
Cr	0,60	0,80	-0,10	-0,60	0,70
Fe	0,70	0,90	-0,30	-0,70	0,60
Co	0,20	0,40	-0,30	-0,20	0,10
Ni	0,10	-0,30	-0,40	-0,10	0,30
Cu	0,56	0,87	0,05	-0,56	0,66
Ga	0,70	0,90	-0,30	-0,70	0,60
Sr	0,90	0,50	-0,50	-0,90	
Rb	-0,50	-0,80	0,10	0,50	-0,20
Y	0,60	0,80	-0,10	-0,60	0,70
Nb	0,30	0,50	0	-0,30	0,50
Cd	0,46	0,97	0,10	-0,46	0,30
Sn	0	-0,10	-0,30	0	0,10
Sb	0,30	-0,10	-0,30	-0,30	0,60
Ba	0,97	0,41	-0,82	-0,97	0,87
Ce	0,60	-0,20	-0,60	-0,60	0,70
Pr	-0,10	0,30	0,40	0,10	0,20
Hf	-0,05	0,20	0,35	0,05	0,30
W	0,50	0,70	-0,40	-0,50	0,30
Pb	-0,60	0	0,50	0,60	-0,50
Bi	0,20	0,40	-0,30	-0,20	0,10

A correlação da maioria dos metais-traço foi positiva para MP10 e emissões de O₃, e negativamente correlacionada com temperatura e pluviosidade, esperado em meses mais secos e frios, representada em Setembro-Novembro/09. Ao contrário, os meses de Novembro/09-Janeiro/10 revelaram temperaturas maiores e condições mais úmidas em comparação aos intervalos anteriores. (Tabela 2). Para o Ba e o Bi é evidente, estando associado à partículas mais grosseiras e aos níveis de CO no CENTRO, além de muitos elementos com valores maiores de CE no CENTRO obtiveram positiva associação com o CO: Sn, Cu, Al, Ti, Pb, Cd, Ba e Bi, provavelmente devido as partes mecânicas uso intensivo e queima de combustíveis veiculares com a liberação de poeira. Em comparação com a cidade de São Paulo, Campinas mostrou média do CE mais baixo para o Ba e Sb, e similar para o V. Do mesmo modo, os valores médios de CE em T. usneoides para o Ba, Cr, Sb e Ba estiveram mias evidentes em localidades caracterizadas pela presença de fontes ligadas ao tráfego de veículos, como na cidade de São Paulo. A baixa circulação de ventos também dificulta a boa dispersão de poluentes em geral, em áreas mais urbanizadas do CENTRO em Campinas.

Os elementos que apresentaram correlação positiva com o O₃ com os valores de CE de Paulínia foram o Bi, Ni, Co, Cu, Nb, Ga, Hf, W, Sr e Ba. Tanto o Ba quanto o Bi estiveram mais fortemente associados com o O₃ o que evidencia o caráter antrópico nas suas emissões. Em CSC e FEAGRI, o Cr, Ni, Ga, Nb, Hf, Y e Al obtiveram os mais altos CE, assim como foram agrupados no mesmo dendograma, como mostrado na Figura 4, das quais podem estar relacionado à ressuspensão de poeira provenientes da autoestrada e componentes menores das engrenagens mecânicas de veículos, assim como pela queima de restos orgânicos em estação de tratamento de esgoto nas proximidades. Em outros locais, esses elementos mantiveram baixos CE e provavelmente possuem origem do solo. No caso do V (vanádio), pode ser emitido da queima de diesel e pela atividade industrial de petroquímicas, embora o solo da região se apresente como sendo constituição basáltica (diabases) como fonte adicional, e então incluída no mesmo grupamento no dendograma.

A área incluída nos pontos de amostragens são rotas importantes para a exposição de metais-traço dos ventos norte e noroeste. Em torno, estão concentradas na área várias indústrias químicas, petroquímicas e farmacológicas, como no caso da REPLAN, e distribuidoras de combustíveis próximas. Embora Campinas tenha apresentado mais baixos CE em geral para as terras-raras (aqui representados pelo Ce e Pr), assim como os Ni e Co, revelaram crescimento em CSC e FEAGRI, e estiveram ligadas à fonte industrial. Provavelmente poderia estar relacionada ao uso de rochas fosfáticas para obter micronutrientes em indústrias de fertilizantes, de modo que possa ter afetado os valores em CSC e FEAGRI. Nesse caso, as áreas indústrias na cidade de São Paulo, o Co revelaram crescimento nos níveis (Figueiredo et al., 2007). FEAGRI e CSC mostraram altos valores médios para o Pb, Cd, Cu, W, e podem estarem ligadas a mesma fonte, como revelado no dendograma na Figure 5. MIRANDA & TOMAZ (2008) associaram o Pb (chumbo) como originada por fonte industrial em FEAGRI, embora aqui o Pb não represente grandes variações entre as áreas estudadas, e podem estar associadas à poeira do solo, com exceção de potenciais fontes na área do CENTRO.

Outro grupo formado por Bi, Sn e Sb que mostrou afinidade química e que revelou aumento considerável no CENTRO. Esses elementos possuem também conhecida implicação industrial. O Bi é utilizado como catalisadores na produção de acrisometila. Ba e Cu obtiveram aumentos nos níveis no Centro e Paulínia, atribuída à emissão veicular. No caso, o Ba tem conhecida aplicação no combustível à diesel no sistema do motor de veículos pesados, em substituição ao Pb. Cu também pode ser oriundo dos desgastes e dos atritos das partes móveis do maquinário veicular e do sistema de freagem, como emitido do motor e borrachas dos pneus.

CABRAS e MSG não registraram valores expressivos. Em CABRAS, menores valores CE em relação ao CSC e FEAGRI podem ser atribuídos à longa distância das fontes reconhecidas entre ambos os municípios de Campinas e Paulínia. O transporte de ventos de direção leste da poluição originada da Região Metropolitana de São Paulo não poderia ser confirmado no presente estudo, em respeito aos valores de CABRAS não demonstrarem nenhum padrão observável com as atuais ferramentas. Então, é significativa o peso das fontes locais principalmente e dos ventos de direção norte, e evidente a partir dos CE conseguidos em MSG, localizado em mesma latitude da área mais exposta à poluição da FEAGRI e próxima à rodovias. Portanto, os resultados de MSG podem também ser atribuídos pelo posicionamento contrário aos ventos na região onde T. usneoides esteve exposto.

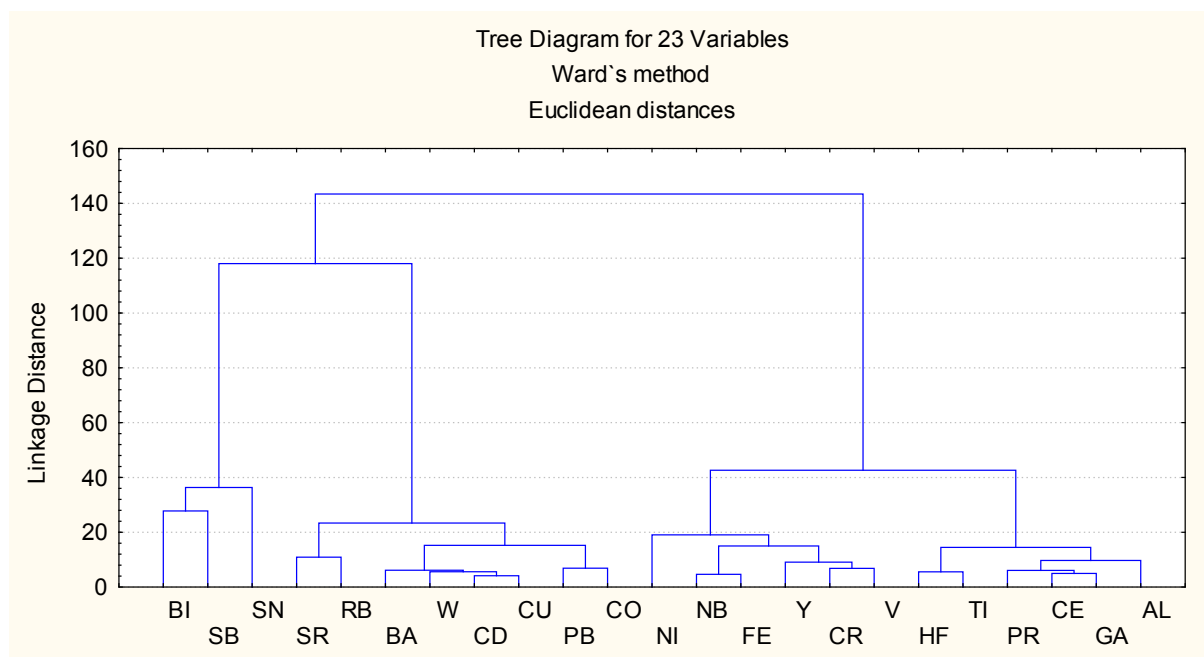


Figura 04. Dendrograma obtido pela Análise de Cluster, organizando os elementos selecionados em grupos de acordo com as variações dos dados nos intervalos monitorados com *Tillandsia usneoides* (L.).

5 CONCLUSÃO

Apesar das limitações apresentadas pela natureza dos dados em não captar concentrações absolutas, através do bioindicador *Tillandsia usneoides* (L.), a ferramenta mesmo através de amostras lavadas nessas condições são suficientes na obtenção de dados confiáveis nas condições climáticas observadas em campo, retendo a maior parcela dos elementos captados nos tecidos do bioindicador. Contudo, amostras não lavadas obtiveram a presença de maior volume de contaminantes nos particulados derivados do solo e ressuspensos.

A acumulação de elementos-traço no ambiente refletiu as diferenças entre as sete áreas escolhidas no período de um ano durante os cinco intervalos abrangidos nos municípios de Campinas e de Paulínia. As variações apresentadas através do uso do CE mostrou boa correspondência com as oscilações apresentadas pelas variáveis climáticas e de outros poluentes monitorados rotineiramente na região. Assim, os parâmetros MP10, pluviosidade e concentrações de poluentes CO e O₃ proveram ser bons indicadores complementares à deposição de metais-traço normalizados através do CE. O registro de pluviosidade esteve negativamente correlacionado com metais-traço, diferentes dos índices de CO, O₃ e PM10 em mesmo período, associado a mais baixa capacidade de dispersão dos ventos Setembro/09-Novembro/09, durante a ocorrência de inversão térmica na região, além dos menores CE dos metais durante o verão, com os mais altos índices pluviométricos. Desse modo, o mecanismo de deposição seca foi maior responsável pelo transporte e deposição de material particulado identificados nas amostras vegetais.

A correlação foi mais forte entre o Ba e Bi com O₃ e MP10, sugerindo uma forte componente antrópica como fonte. A variação de metais observada entre as localidades monitoradas sugere a presença de ventos de origem de Paulínia, ao invés da contribuição dos ventos leste oriundos da Região Metropolitana de São Paulo, com exceção da área do CENTRO, que revelou aumento da entrada de metais-traço especialmente para Ba, Cu, Sn e Sb, associado ao tráfego veicular. As emissões a partir da queima de combustíveis podem advir aos maiores CE para Bi, Sb, Ba, V e Cu em Paulínia. CSC e FEAGRI obtiveram níveis maiores para o Ni, Co e terras-raras pelas emissões industriais próximas. CABRAS teve o mais baixo conteúdo de elementos-traço devido à longa distância envolvida para o transporte de poluentes provenientes das zonas urbanas e industriais posicionadas entre Campinas e Paulínia. Do mesmo modo, em MSG com baixos CE, o fator principal é a direção oposta à incidência dos ventos norte-noroeste nos meses de maior atividade.

AGRADECIMENTOS

Para a CAPES pelo suporte financeiro, o Laboratório de Geoquímica Analítica do Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) pelas análises químicas. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas (CEPAGRI) pelo banco de dados disponíveis para consulta e a permissão de utilização do espaço da Feagri. Para a Fundação José Pedro de Oliveira que administra a Mata de Santa Genebra (MSG).

REFERÊNCIAS

- ALVES E. S., MOURA B. B., DOMINGOS M., 1998. Structural analysis of *Tillandsia usneoides* L. exposed to air pollutants in São Paulo city-Brazil. *Water, Air and Soil Pollution* 189, 61-68.
- AMADO-FILHO M., 2002. Hg localisation in *Tillandsia usneoides* L. (Bromeliaceae), an atmospheric bio-monitor. *Atmospheric Environment* 36, 881-887.
- BARGAGLI R., BROWN D. H., NELLI L. (1995). Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environmental Pollution* 89, 169-175.
- BASILE, A., SORO S., APRILE G., CONTE, B., CASTALDO COBIANCHI R., 2008. Comparison of the heavy metal bioaccumulation capacity of an epiphytic moss and an epiphytic lichen. *Environmental Pollution* 151, 401-407.
- BOURETTE C., FORTI M. C., MELFI A. J, LUCAS Y., 1998. Morphology and solutes content of atmospheric particles in urban and natural area of São Paulo State, Brazil. *Water, Air and Soil Pollution* 170, 301-316.
- CALASANS, C. F., MALM O., 1997. Elemental Mercury contamination survey in a chlor-alkali plant by the use of transplanted Spanish Moss *Tillandsia Usneoides* (L.). *The Science of Total Environment* 208, 165-177.
- CETESB. Companhia Ambiental do Estado De São Paulo. 2003. Relatório da Qualidade do Ar do Estado de São Paulo - São Paulo: CETESB 2004; 137 pp. <http://www.CETESB.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>. Acessado em 05 jun. 2011.
- CORTÉS E., 2004. Investigation of Air Pollution in Chile Using Biomonitoring. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 262, 269- 276
- DJINGOVA R., KULEFF I., MARKERT B., 2004. Chemical Fingerprinting of Plants. *Ecological Research* 19, 3-11.
- DOBBEN VAN H. F., H. T. WOLTERBEEK, G. W. W. WAMELINK, C. J. F. TER BRAAK, 2001. Relationship between epiphytic lichens, trace elements and gaseous atmospheric pollutants. *Environmental Pollution* 112, 163-169.
- ELIAS, C.; FERNANDES E. A. N, FRANÇA E., BACCHI J., M. A., TAGLIAFERRO F. S., 2008. Native bromeliads as biomonitors of airborne chemical elements in a Brazilian Restinga Forest. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 278, 423-427.
- FALLA J., LAVAL-GILLY P., HENRYON M., MORLOT D., FERARD J., 2008. Biological air quality monitoring: a review. *Environmental Monitoring and Assessment* 64, 627-644.
- FALTA T., LIMBECK A., KOELLENSPERGER G., HANN S., 2008. Bioaccessibility of trace metals in urban PM_{2,5} and PM₁₀ samples: A model study. *An. Bioanalytical Chemistry* 390, 1149-1157.

FIGUEIRA R., SÉRGIO C., SOUSA A. J., 2002. Distribution of trace metals in moss biomonitors and assesment of contamination sources on Portugal. *Environmental Pollution* 118, 153-163.

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

FIGUEIREDO A. M. C., ALCALÁ A. L., TICIANELLI R. B., DOMINGOS M., SAIKI M., 2004. The use of *Tillandsia usneoides* L. as bioindicator of air pollution in São Paulo, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 259, 59-63.

FONTENELE, A. P. G., PEDROTTI J. J., FORNARO A., 2009. Avaliação de metais-traço e íons majoritários em águas de chuvas na cidade de São Paulo. *Química Nova* 32, 839-844.

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

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

IBGE, 2011. Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística. Cidades- Campinas. <http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1> Acessado em 05 jun. 2011

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

HUSK G. J., WEISHAMPEL J., SCHLESINGER W. H., 2004. Mineral dynamics in Spanish moss, *Tillandsia usneoides* l. (Bromeliaceae) from central Florida, USA. *The Sci. of Total Environ.*, 321, 165-172.

MALM O., FONSECA M. F., MIGUEL P. H., BASTOS R. W., PINTO F. N., 1998. Use of epiphytes plants as biomonitors to map atmospheric mercury in a gold trade center city, Amazon, Brazil. *The Science of Total Environment* 213, 57-64.

MARKERT B., WAPPELHORST O., WECKERT V., HERPIN U., SIEWERS U., FRIESE K., BREULMANN G., 1999. The use of bioindicators for monitoring the heavy-metal status of the environment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 240, 425-429.

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

MIRANDA R., & TOMAZ E., 2008. Characterization of urban aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil. *Atmospheric Research*. 87, 147-157.

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

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

PADAKI P. M.; MCWILLIAMS E. I., JAMES W. D, 1992. Use of Spanish Moss as an atmospheric monitor for trace elements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 161, 147-157.

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

PEREIRA M. S., WALLER U., REIFENHAUSER W., TORRES J. P. M., MALM O., KORNER W. (2007). Persistent organic pollutants in atmospheric deposition and biomonitoring with *Tillandsia usneoides* (L.) in an industrialized area in Rio de Janeiro State, Southeast Brazil – part i: PCDD and PCDF. *Chemosphere* 67, 1728-1735.

PYATT F. B., GRATTAN J. P., LACY D., PYATT A. J., SEAWARD M. R. D. 1998. Comparative effectiveness of *Tillandsia usneoides* L. and *Parmotrema praesorediosum* (nyl.) Hale as bio-indicators of atmospheric pollution in Louisiana (U.S.A). *Water, Air and Pollution* 111, 317-326.

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

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

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

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