

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**BIOMONITORAÇÃO DA QUALIDADE DO AR NA REGIÃO
METROPOLITANA DO RECIFE**

THIAGO OLIVEIRA DOS SANTOS

Orientador: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin

Co-orientadora: Profa. Dra. Eliane Valentim Honorato

Recife, PE

Fevereiro, 2016

THIAGO OLIVEIRA DOS SANTOS

**BIOMONITORAÇÃO DA QUALIDADE DO AR NA REGIÃO
METROPOLITANA DO RECIFE**

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco para obtenção do título de Doutor em Ciências, Área de Concentração: Dosimetria e Instrumentação Nuclear.

Orientador: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin

Co-orientadora: Profa. Dra. Eliane Valentim Honorato

Recife, PE

Fevereiro, 2016

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

S237b Santos, Thiago Oliveira dos.
Biomonitoração da qualidade do ar na região metropolitana do Recife. / Thiago Oliveira dos Santos. - Recife: O Autor, 2016.

119 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin.

Coorientadora: Profa. Dra. Eliane Valentim Honorato.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2016.

Inclui referências bibliográficas.

1. Biomonitoração. 2. Poluição atmosférica. 3. Veículos automotivos. 4. EDX-RF. 5. ICP-MS. I. Hazin, Clovis Abrahão, orientador. II. Honorato, Eliane Valentim, coorientadora. III. Título.

UFPE

CDD 621.48 (21. ed.)

BDEN/2016-20

Biomonitoração da Qualidade do Ar na Região Metropolitana do Recife

Thiago Oliveira dos Santos

APROVADA EM: 29.02.2016

ORIENTADOR: Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Eliane Valentim Honorato

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Clovis Abrahão Hazin – CRCN-NE/CNEN

Prof. Dr. Elvis Joacir de França – CRCN-NE/CNEN

Profa. Dra. Maria Helena Paranhos Gazineu– UNICAP

Prof. Dr. Rômulo Simões Cezar Menezes– DEN/UFPE

Profa. Dra. Patrícia Brandão da Silveira – CRCN-NE-CNEN

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

RESUMO

Tem aumentado nas últimas décadas o interesse sobre questões relacionadas à conservação ambiental, sendo a poluição atmosférica um dos principais problemas de saúde pública nos grandes centros urbanos. Grande parte dessa contaminação atmosférica é causada por poluentes gasosos e material particulado inalável. Uma das principais fontes é a queima de combustíveis fósseis emitidos, principalmente, por veículos automotores. Alguns organismos, como líquens e bromélias atmosféricas, possuem a habilidade de acumular elementos químicos em seus tecidos, o que os torna excelentes ferramentas em estudos de monitoração da qualidade do ar. O presente trabalho avaliou a qualidade do ar na Região Metropolitana do Recife (RMR) utilizando o líquen *Cladonia verticillaris* e a bromélia *Tillandsia recurvata* por meio da quantificação de elementos químicos associados ao tráfego de veículos. Os biomonitores foram alocados em 40 pontos distribuídos na Região Metropolitana do Recife com diferentes intensidades de tráfego de veículos. Após o período de exposição de seis meses, Al, Ba, Ca, Cd, Cl, Fe, K, Mg, Mn, P, Pb, Sb, Sr, Th, V e Zn foram quantificados por meio de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS). Os organismos foram complementares, sendo ferramentas adequadas para monitoração da qualidade do ar. Assim, o tráfego de veículos foi considerado um dos principais agentes para o incremento de elementos químicos na atmosfera urbana da RMR.

Palavras-chave: Biomonitoração; poluição atmosférica; veículos automotivos; EDX-RF; ICP-MS.

ABSTRACT

The interest on questions related to environmental conservation has increased in recent decades, being air pollution one of the main public health problems in huge urban centers. Major part of this atmospheric contamination is caused by gaseous pollutants and inhalable particulate matter. One of the main sources is the burning of fossil fuels mainly emitted by motor vehicles. Some organisms, like lichen and atmospheric bromeliad, are able to accumulate chemical elements in their tissues, thereby becoming excellent tools for air quality studies of monitoring. The present work evaluated the air quality in the Metropolitan Region of Recife (RMR) using the lichen *Cladonia verticillaris* and the bromeliad *Tillandsia recurvata*, through the quantification of chemical elements associated to vehicles traffic. The biomonitors were transferred to 40 points distributed in the RMR with different intensities of the vehicle traffic. After the exposition period of six months, Al, Ba, Ca, Cd, Cl, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Sb, Sr, Th, V and Zn were quantified by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). The organisms were complementary, being appropriated tools for monitoring the air quality. The vehicle traffic was considered one of the major contributor for increasing chemical elements in the RMR urban atmosphere.

Keywords: biomonitoring; atmospheric pollution; automotive vehicles; EDX-RF; ICP-MS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Taxa percentual de aumento anual na frota de veículos na Região Metropolitana do Recife.....	27
Figura 2	Exemplares de <i>Cladonia verticillaris</i>	34
Figura 3	Detalhe da célula escudo e dos tricomas de <i>Tillandsia</i>	36
Figura 4	Ilustração de rosetas de <i>Tillandsia recurvata</i>	37
Figura 5	<i>Tillandsia recurvata</i> em seu ambiente natural.....	38
Figura 6	Ilustração do funcionamento de um EDXRF.....	40
Figura 7	Esquema de funcionamento de um ICP-MS.....	42
Figura 8	Mapa da Região Metropolitana do Recife.....	43
Figura 9	Locais de coleta dos exemplares de <i>Cladonia verticillaris</i> e <i>Tillandsia recurvata</i>	44
Figura 10	Unidades experimentais com os biomonitores <i>Cladonia verticillaris</i> e <i>Tillandsia recurvata</i>	45
Figura 11	Pontos de monitoração distribuídos na Região Metropolitana do Recife.....	47
Figura 12	Cápsulas de polietileno vedadas com filme de polipropileno para análises no EDXRF.....	48
Figura 13	Equipamento EDXRF, modelo EDX-720 da Shimadzu.....	49
Figura 14	Forno digestor de amostras modelo MarsXpress da CEM.....	50
Figura 15	Equipamento ICP-MS, modelo NexION 300D da PerkinElmer.....	51
Figura 16	Valores obtidos do números E_n em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA 336.....	56
Figura 17	Gráfico do tipo radar com os valores E_n para o material de referência IAEA 336.....	58
Figura 18	Gráfico do tipo radar com os valores E_n para o material de referência SRM 1547.....	58
Figura 19	Histograma da distribuição dos dados transformados e normalizados de <i>Tillandsia recurvata</i> para os elementos químicos Ba, Ca, Cd, Fe, K, Mg, Mn e Pb.....	60
Figura 20	Histograma da distribuição dos dados transformados e normalizados de <i>Tillandsia recurvata</i> para os elementos químicos Sb, Sr, Th, V e Zn.....	61

Figura 21	Gráfico de variância explicada para análise por componentes principais das amostras de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas na RMR.....	62
Figura 22	Relações entre as Componentes Principais 1, 2 e 3 e os elementos químicos.....	63
Figura 23	Agrupamento por categorias de tráfego de acordo com os valores das CPs.....	64
Figura 24	Dendrograma dos valores das componentes principais das concentrações dos elementos químicos quantificados nos exemplares da bromélia atmosférica <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas na RMR.....	66
Figura 25	Mapa de distribuição do elemento químico Ba nas unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas para a RMR.....	67
Figura 26	Mapa de distribuição do elemento químico Ca nas unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas para a RMR.....	68
Figura 27	Mapa de distribuição do elemento químico Cd nas unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas para a RMR.....	69
Figura 28	Mapa de distribuição do elemento químico Fe nas unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas para a RMR.....	70
Figura 29	Mapa de distribuição do elemento químico K nas unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas para a RMR.....	71
Figura 30	Mapa de distribuição do elemento químico Mg nas unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas para a RMR.....	72
Figura 31	Mapa de distribuição do elemento químico Mn nas unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas para a RMR.....	73
Figura 32	Mapa de distribuição do elemento químico Pb nas unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas para a RMR.....	74
Figura 33	Mapa de distribuição do elemento químico Sb nas unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas para a RMR.....	75
Figura 34	Mapa de distribuição do elemento químico Sr nas unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas para a RMR.....	76
Figura 35	Mapa de distribuição do elemento químico Th nas unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas para a RMR.....	77
Figura 36	Mapa de distribuição do elemento químico V nas unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas para a RMR.....	78
Figura 37	Mapa de distribuição do elemento químico Zn nas unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas para a RMR.....	79

Figura 38	Histograma da distribuição dos dados transformados e normalizados de <i>Cladonia verticillaris</i> para os elementos químicos Al, Ba, Cd, Cl, Pb, Fe, K e Mn.....	82
Figura 39	Histograma da distribuição dos dados padronizados e normalizados de <i>Cladonia verticillaris</i> para os elementos químicos P, Sr, Th, Sb, V e Zn.....	83
Figura 40	Gráfico de variância explicada.....	84
Figura 41	Valores das Componentes Principais 1, 2, 3 e 4.....	85
Figura 42	Agrupamentos por categoria de tráfego de acordo com os valores das CPs.....	87
Figura 43	Dendrograma dos valores das componentes principais das concentrações dos elementos químicos quantificados nos exemplares da bromélia atmosférica <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas na Região Metropolitana do Recife.....	88
Figura 44	Mapa de distribuição do elemento químico Al nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	89
Figura 45	Mapa de distribuição do elemento químico Ba nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	90
Figura 46	Mapa de distribuição do elemento químico Cd nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	91
Figura 47	Mapa de distribuição do elemento químico Cl nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	92
Figura 48	Mapa de distribuição do elemento químico Fe nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	93
Figura 49	Mapa de distribuição do elemento químico K nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	94
Figura 50	Mapa de distribuição do elemento químico Mn nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	95
Figura 51	Mapa de distribuição do elemento químico P nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	96
Figura 52	Mapa de distribuição do elemento químico Pb nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	97
Figura 53	Mapa de distribuição do elemento químico Sb nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	98

Figura 54	Mapa de distribuição do elemento químico Sr nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	99
Figura 55	Mapa de distribuição do elemento químico Th nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	100
Figura 56	Mapa de distribuição do elemento químico V nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	101
Figura 57	Mapa de distribuição do elemento químico Zn nas unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas para a RMR.....	102
Figura 58	Gráfico comparativo da absorção de elementos químicos entre os organismos biomonitores estudados e suas respectivas amostras basais.....	104
Figura 59	Comparação entre os mapas de distribuição dos elementos Cl e Mg nos líquens e bromélias (respectivamente) transplantados na RMR.....	105
Figura 60	Comparação entre os mapas de distribuição do elemento ferro nas bromélias e líquens transplantados na RMR.....	106
Figura 61	Comparação entre os mapas de distribuição do elemento Pb nas bromélias e líquens transplantados na RMR.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Padrões nacionais de qualidade do ar.....	23
Tabela 2	- Critérios para episódios agudos de poluição do ar.....	24
Tabela 3	Elementos e suas fontes de emissão veicular.....	26
Tabela 4	Localização dos pontos de amostragem e suas intensidades de tráfego.....	46
Tabela 5	Parâmetros para a quantificação de elementos químicos por EDXR.....	49
Tabela 6	Concentrações médias (n=3) dos elementos químicos determinados no material de referência IAEA 336 Lichen por meio da técnica analítica ICP-MS.....	55
Tabela 7	Concentrações médias (n=3) dos elementos químicos analisados no material de referência IAEA 336 Lichen por meio da técnica analítica EDXRF.....	57
Tabela 8	Concentrações médias (n=3) dos elementos químicos analisados no material de referência NIST 1547 Peach Leaves por meio da técnica analítica EDXRF.....	57
Tabela 9	Estatística descritiva das unidades experimentais de <i>Tillandsia recurvata</i> transplantadas na RMR.....	59
Tabela 10	Estatística descritiva das unidades experimentais de <i>Cladonia verticillaris</i> transplantadas na RMR.....	81
Tabela 11	Comparação das concentrações (mg.kg ⁻¹) dos elementos químicos quantificados nos biomonitores transplantados para a Região Metropolitana do Recife com resultados obtidos em outros trabalhos.....	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDXRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> / Fluorescência de raios-X por Dispersão de Energia
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i> / Agência Internacional de Energia Atômica
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
SRM	<i>Standard Reference Material</i>
RM	<i>Reference Material</i> / Material de Referência
CRCN-NE	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
RMR	Região metropolitana do Recife
SO ₂	Dióxido de Enxofre
CO	Monóxido de Carbono
NO _x	Compostos do Nitrogênio
O ₃	Ozônio
ONU	Organização das Nações Unidas
OMS	Organização Mundial da Saúde
MP	Material Particulado
DP	Desvio Padrão
HNO ₃	Ácido Nítrico
CP	Componente Principal
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	18
2.1 Poluição atmosférica.....	18
2.1.1 Dióxido de Enxofre (SO ₂).....	19
2.1.2 Monóxido de Carbono (CO).....	20
2.1.3 Ozônio (O ₃).....	20
2.1.4 Compostos de Nitrogênio (NO _x).....	21
2.1.5 Material Particulado (MP).....	21
2.2 Legislação referente à qualidade do ar.....	22
2.3 Veículos e a poluição do ar.....	24
2.4 Monitoração ambiental.....	28
2.5 Biomonitorios.....	29
2.6 Líquens em estudos de qualidade ambiental.....	30
2.7 Biologia dos líquens.....	32
2.8 <i>Cladonia verticillaris</i> (RADDI) FR.....	34
2.9 Biologia das bromélias atmosféricas.....	35
2.10 <i>Tillandsia recurvata</i>.....	36
2.11 Bromélias atmosféricas como monitoras da qualidade ambiental.....	38
2.12 Técnicas analíticas empregadas em estudos de biomonitoração ambiental.....	39
2.12.1 Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF).....	40
2.12.2 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).....	41
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	43
3.1 Região Metropolitana do Recife.....	43
3.2 Aquisição dos biomonitorios.....	44
3.3 Preparação e distribuição dos biomonitorios na Região Metropolitana do Recife.....	45
3.4 Preparação das amostras para análise.....	47
3.5 Análises químicas.....	48
3.5.1 Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF).....	48

3.5.2 Tratamento químico.....	50
3.5.3 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).....	51
3.6 Análise dos resultados.....	52
3.6.1 Incerteza analítica.....	52
3.6.2 Número E_n	52
3.6.3 Análise estatística.....	53
3.6.3.1 Normalidade.....	53
3.6.3.2 Padronização.....	53
3.6.3.3 Análise por Componentes Principais.....	53
3.6.3.4 Análise de agrupamento.....	54
3.6.4 Krigagem.....	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1 Qualidade do procedimento analítico.....	55
4.2 Análise por ICP-MS do Material de Referência IAEA 336 Lichen.....	55
4.3 Análise por EDXRF dos materiais de referência.....	56
4.4 Monitoração da distribuição de elementos químicos na atmosfera da RMR utilizando a bromeliaceae <i>Tillandsia recurvata</i>.....	59
4.4.1 Transformação e normalização dos dados.....	59
4.4.2 Análise por Componentes Principais.....	61
4.4.2.1 Definição do número de Componentes Principais.....	61
4.4.2.2 Agrupamento das variáveis.....	63
4.4.2.3 Agrupamento por categorias de tráfego.....	64
4.4.2.4 Análise de agrupamento.....	65
4.4.3 Mapas de distribuição dos elementos químicos na Região Metropolitana do Recife.....	66
4.5 Monitoração da distribuição de elementos químicos na atmosfera da RMR utilizando o líquen <i>Cladonia verticillaris</i>.....	81
4.5.1 Transformação e normalização dos dados.....	81
4.5.2 Análise por Componentes Principais.....	83
4.5.2.1 Definição do número de Componentes Principais.....	83
4.5.2.2 Agrupamento das variáveis.....	84
4.5.2.3 Agrupamento por categorias de tráfego.....	86
4.5.2.4 Análise de agrupamento.....	88

4.5.3 Mapas de distribuição dos elementos químicos na Região Metropolitana do Recife.....	89
4.6 Comparação entre os biomonitores.....	104
4.7 Avaliação da atual situação da qualidade do ar na RMR.....	107
5. CONCLUSÕES.....	110
REFERÊNCIAS.....	111

1. INTRODUÇÃO

A diminuição da qualidade do ar é um dos principais problemas ambientais em grandes centros urbanos, tanto de países industrializados quanto de países em desenvolvimento. As duas principais fontes de emissão associadas à contaminação do ar urbano são as indústrias e os veículos automotores, os quais vêm se transformando na principal fonte de emissão desde a segunda metade do século XX. Esse é um problema relevante, pois os poluentes gasosos e o material particulado inalável gerados a partir da queima de combustíveis fósseis apresentam efeitos diretos sobre o sistema respiratório, em especial, de crianças e idosos (BRAGA, 2007).

A preocupação com as emissões atmosféricas tem aumentado na Região Metropolitana do Recife (RMR). Nesta região o número de veículos automotivos aumentou consideravelmente nos últimos anos, sendo o maior aumento observado no município do Recife (DENATRAN, 2015). O crescimento da frota de veículos tem influência direta na qualidade do ar urbano, devido ao incremento de elementos químicos na atmosfera urbana proporcionado pelo intenso tráfego de veículos.

A monitoração de uma área extensa como a RMR utilizando monitores mecânicos é uma atividade extremamente complexa e de elevado custo financeiro. Seja pela compra de tais equipamentos, pela necessidade de estarem ligados à rede elétrica para a realização de coletas diariamente na maioria dos casos ou pela necessidade de mão de obra qualificada para manuseio dos equipamentos e interpretação dos resultados, etc. A procura por formas eficientes e que apresentem menores custos financeiros para sua realização se tornou essencial para o desenvolvimento do conhecimento a respeito da qualidade do ar em todo o mundo.

Vários estudos tem demonstrado que o uso de organismos como biomonitores pode ser uma alternativa mais barata e eficaz para o monitoramento. Líquens e plantas epífitas são amplamente utilizados como biomonitores de poluentes atmosféricos. Esses organismos têm a habilidade de acumular elementos químicos em seus tecidos por dependerem exclusivamente da atmosfera para obtenção das substâncias necessárias ao seu desenvolvimento, o que os torna excelentes ferramentas em estudos de monitoração da qualidade do ar (PIGNATA et al., 2008).

A RMR vem sendo monitorada há alguns anos em alguns pontos, a partir do uso de líquens e plantas superiores (SILVA, 2002; MOTA-FILHO et al.; FREITAS, 2006, SANTOS, 2011; ALMEIDA, 2015). No entanto, estudos mais detalhados e multielementares, que

também corroborem a capacidade de bioacumulação de líquens e plantas, torna-se extremamente relevante para o incremento do conhecimento científico. Por isso, neste trabalho objetivou-se avaliar a qualidade do ar na RMR utilizando o líquen *Cladonia verticillaris* e a bromélia *Tillandsia recurvata* como ferramentas de avaliação da qualidade do ar, por meio da quantificação de elementos químicos associados ao tráfego de veículos em seus tecidos. Os resultados obtidos fornecerão novos conhecimentos a respeito da poluição gerada pelo intenso tráfego de veículos na RMR.

Hipótese científica: Existe uma relação entre a intensidade de tráfego de veículos e a dispersão de elementos químicos na Região Metropolitana do Recife?

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Poluição atmosférica

Um dos principais problemas ambientais presente em grandes aglomerações urbanas é depleção da qualidade do ar causada pelo aumento das emissões de poluentes para a atmosfera por meio de atividades antropogênicas. De acordo com a Resolução CONAMA nº 3 de 28/06/1990 poluente atmosférico é qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, causando inconveniente ao bem-estar público, danos aos materiais, à fauna e flora, prejudicando a segurança, o uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade.

O nível de poluição atmosférica é medido pela quantidade de substâncias poluentes presentes no ar. É grande a variedade das substâncias que podem ser encontradas na atmosfera, o que torna difícil a tarefa de estabelecer uma classificação, entretanto, segundo Assunção (1998), os poluentes podem ser divididos em duas categorias:

Poluentes primários - aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão.

Exemplos:

- Partículas em suspensão,
- Óxidos de enxofre,
- Óxidos de nitrogênio,
- Monóxido de carbono,
- Halogênios,
- Compostos orgânicos,
- Compostos radioativos.

Poluentes secundários – Aqueles formados na atmosfera por meio da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera.

Exemplos:

- Ozônio,
- Aldeídos,
- Sulfatos,

- Ácidos orgânicos,
- Nitratos orgânicos.

As fontes emissoras de poluentes atmosféricos também podem ser classificadas como móveis ou estacionárias. As principais atividades ligadas a fontes estacionárias estão associadas a processos da produção industrial envolvendo combustão, usinas termoeletricas ou a queima de resíduos sólidos; as fontes móveis, são representadas, principalmente, pelos veículos automotores (CARNEIRO, 2004).

Poluentes atmosféricos podem ter origem de processos naturais ou antropogênicos. Podemos citar como fontes naturais os gases emitidos por erupções vulcânicas, decomposição de animais e vegetais, ressuspensão de poeiras do solo pelos ventos, formação de gás metano em pântanos, aerossóis marinhos, pólen de plantas, incêndios naturais em florestas. As fontes antropogênicas são inúmeras, das quais podemos destacar: atividades industriais, incineração de lixo, emissões pelo tráfego de veículos, queima de combustíveis fósseis, queimas na agricultura, entre outros (RESENDE, 2007).

A diversidade e a quantidade de poluentes atmosféricos existentes é muito grande, por isso, os órgãos internacionais como a OMS estabeleceram os poluentes que se apresentam com maior frequência e que causam mais efeitos adversos ao meio ambiente e para a população diretamente exposta, sendo a monitoração desses compostos o principal mecanismo para avaliação da qualidade do ar (IEMA, 2012). Os principais poluentes atmosféricos são brevemente descritos a seguir:

2.1.1 Dióxido de Enxofre (SO₂)

O dióxido de enxofre é um gás incolor e tóxico, de fácil dissolução em água sendo considerado o principal poluente atmosférico da família dos óxidos de enxofre (SO_x). É formado pela queima de combustíveis fósseis que apresentem enxofre em sua composição, e podem ser emitidos por fontes naturais ou antropogênicas, sendo as atividades humanas as principais contribuintes para o incremento desse poluente na atmosfera urbana. São exemplos dessas atividades a queima de carvão em termelétricas, refino do petróleo, fabricação de cimento, fabricação de fertilizantes, extração de minérios e as emissões veiculares (MMA, 2015).

Quando em contato com superfícies úmidas o dióxido de enxofre (SO₂) se transforma em trióxido de enxofre (SO₃) e rapidamente esse composto passa a ácido sulfúrico (H₂SO₄)

podendo contribuir para a formação de chuva ácida. O SO_2 é precursor dos sulfatos, um dos principais contribuintes para formação do material particulado, que quando se encontra na forma de aerossol contribuem para a acidificação de corpos d'água, redução de visibilidade e corrosão de edificações (CETESB, 2015).

A principal via de exposição da população ao SO_2 é a inalatória, e os principais efeitos adversos a saúde da população exposta são: causar ou agravar doenças respiratórias e cardíacas aumentando o número de internações, podendo levar o indivíduo a morte prematura (CETESB, 2015).

2.1.2 Monóxido de Carbono (CO)

O monóxido de carbono é um gás incolor e inodoro um pouco mais denso que o ar e pode ser emitido por fontes naturais ou antropogênicas. É gerado em processos de combustão em que não há oxigênio suficiente para a queima completa do combustível. Em áreas urbanas os veículos automotores são os principais emissores desse composto para a atmosfera.

Devido a sua alta afinidade com a hemoglobina no sangue, compete com o oxigênio reduzindo a distribuição deste elemento as células do corpo, durante o processo de respiração podendo em baixa concentração causar fadiga e dor no peito e em alta, levar a asfixia e morte (MMA, 2015).

2.1.3 Ozônio (O_3)

O ozônio normalmente é encontrado na estratosfera, sendo responsável pela absorção de radiação solar, evitando que a maioria dos raios ultravioletas cheguem a superfície terrestre. É um poluente secundário, sendo formado a partir de reações químicas complexas entre o dióxido de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, na presença de radiação solar. Em centros urbanos os principais emissores desses poluentes primários são os veículos automotores que contribuem por meio da queima de combustíveis fósseis e volatilização do combustível. Por ser um gás altamente oxidante, quando é formado na troposfera o ozônio pode ocasionar efeitos adversos a saúde como o agravamento de doenças respiratórias como asma, enfisemas, bronquites e cardiorrespiratórias como arteriosclerose. Uma exposição a longo prazo pode reduzir a capacidade pulmonar, causar asma e redução na expectativa de vida (MMA 2015).

2.1.4 Compostos de Nitrogênio (NO_x)

Os compostos do nitrogênio (NO_x) podem ser emitidos por fontes naturais como atividades vulcânicas, relâmpagos, atividade microbiana no solo, oxidação da amônia e processos fotolíticos ou biológicos nos oceanos. Assim como também serem liberados na atmosfera por atividades antropogênicas como a queima de combustíveis fósseis por meio dos veículos automotores, indústrias, residências e etc (RAMOS PRIMO, 2005).

Os principais compostos do nitrogênio formados durante a combustão são o óxido nítrico (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO₂) sendo este último um gás poluente com elevado potencial oxidante, sendo sua presença essencial no processo de formação do ozônio troposférico (RAMOS PRIMO, 2005; MMA 2015).

Elevadas concentrações dos compostos de nitrogênio podem causar danos à saúde e ao meio ambiente, dentre aqueles causados a saúde podemos citar os problemas respiratórios que vão desde irritação do trato respiratório, até casos de insuficiência respiratória causando a morte do indivíduo. Entre os principais problemas ambientais estão a formação do smog fotoquímico e da chuva ácida (MMA 2015).

2.1.5 Material Particulado (MP)

O material particulado é uma complexa mistura de partículas sólidas e líquidas com características físicas e químicas diversas, quando dispersas no ar essas partículas são denominadas aerossóis. Podem ser emitidas por fontes naturais ou antropogênicas, queima de combustíveis fósseis e de biomassa vegetal, a ressuspensão do solos e a construção civil são importantes contribuintes. O tamanho do tamanho das partículas está diretamente relacionado com sua capacidade de causar problemas de saúde a população diretamente exposta, especialmente crianças e idosos. Partículas ultrafinas podem romper a barreira muco-ciliar do trato respiratório chegando aos alvéolos onde penetram na corrente sanguínea. Dentre os principais efeitos do MP sobre a saúde podemos destacar: câncer no trato respiratório, inflamações pulmonares, agravamento de sintomas da asma, problemas no sistema circulatório como arteriosclerose, podendo levar o indivíduo a morte (MMA 2015).

2.2 Legislação referente à qualidade do ar

Como membro pertencente ao sistema da Organização das Nações Unidas (ONU) a Organização Mundial da Saúde (OMS) é responsável por definir as diretrizes gerais para condução das políticas públicas nacionais sobre saúde. A OMS publica recomendações quanto às concentrações ambientais de certos poluentes para que estas sirvam de subsídio para os gestores ambientais de cada país. Tais recomendações são formalizadas por meio de *guidelines* contendo valores de referência que indicam concentrações ambientais abaixo das quais não se esperam efeitos adversos a saúde (IEMA, 2012).

Muito embora as recomendações realizadas pela OMS por meio de seus *guidelines* tenham aplicação global, cada país deve estabelecer seus próprios padrões de qualidade, ou seja, devem considerar suas próprias circunstâncias. Fatores mais relevantes para a definição dos padrões de qualidade do ar (PQAr) são o nível de desenvolvimento do país, riscos à saúde, viabilidade tecnológica, considerações econômicas, sociais e políticas (IEMA, 2012).

Legalmente os PQAr definem o limite máximo para a concentração de um poluente na atmosfera, que garanta a proteção da saúde e ao ambiente. Os padrões de qualidade do ar são baseados nos *guidelines* emitidos pela OMS e são valores proporcionam uma margem de segurança adequada para a população (MMA, 2015).

Os padrões nacionais foram estabelecidos pelo IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e aprovados pelo CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente, por meio da Resolução CONAMA 03/90 que define como padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo. Enquanto que padrões secundários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo (MMA, 2015).

O objetivo do estabelecimento de padrões secundários é criar uma base para uma política de prevenção da degradação da qualidade do ar. Devem ser aplicados às áreas de preservação (por exemplo: parques nacionais, áreas de proteção ambiental, estâncias turísticas, etc.). Não se aplicam, pelo menos a curto prazo, a áreas de desenvolvimento, onde

devem ser aplicados os padrões primários. Como prevê a própria Resolução CONAMA n.º 03/90, a aplicação diferenciada de padrões primários e secundários requer que o território nacional seja dividido em classes I, II e III conforme o uso pretendido. A mesma resolução prevê ainda que enquanto não for estabelecida a classificação das áreas os padrões aplicáveis serão os primários.

Os parâmetros regulamentados são os seguintes: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. Os padrões nacionais de qualidade do ar são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Padrões nacionais de qualidade do ar.

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Padrão secundário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Método de medição
Partículas totais em suspensão	24 horas ¹ MGA ²	240 80	150 60	Amostrador de grandes volumes
Partículas inaláveis	24 horas ¹ MAA ³	150 50	150 50	Separação inercial / filtração
Fumaça	24 horas ¹ MAA ³	150 60	100 40	Refletância
Dióxido de enxofre	24 horas ¹ MAA ³	365 80	100 40	Pararosanilina
Dióxido de nitrogênio	1 hora ¹ MAA ³	320 100	190 100	Quimioluminescência
Monóxido de carbono	1 hora ¹ 8 horas ¹	40000 35 ppm 10000 9 ppm	40000 35 ppm 10000 9 ppm	Infravermelho não dispersivo
Ozônio	1 hora ¹	160	160	Quimioluminescência

1 - Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano. 2 - Média geométrica anual. 3 - Média aritmética anual.

Fonte: Elaborada a partir da Resolução Conama 03/90.

A mesma resolução estabelece ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar. A declaração dos estados de Atenção, Alerta e Emergência requer, além dos níveis de concentração atingidos, a previsão de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos

poluentes. A partir da Tabela 2 podem-se observar os critérios, e os respectivos valores, adotados.

Tabela 2 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar.

Parâmetros	Atenção	Alerta	Emergência
Partículas totais em suspensão ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24h	375	625	875
Partículas inaláveis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24h	250	420	500
Fumaça ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24h	250	420	500
Dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24h	800	1600	2100
SO ₂ X PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 24h	65000	261000	393000
Dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 1h	1130	2260	3000
Monóxido de carbono ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 8h	15	30	40
Ozônio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) – 1h	400	800	1000

Fonte: Elaborada a partir da Resolução Conama 03/90.

2.3 Veículos e a poluição do ar

Um dos principais contribuintes para a emissão de poluentes na atmosfera urbana são os veículos automotivos. Estas emissões podem ser divididas nas seguintes categorias (MENDES, 2004):

- Emissões de gases e partículas pelo escapamento do veículo (subprodutos da combustão lançados à atmosfera pelo tubo de escapamento);
- Emissões evaporativas de combustível (lançadas na atmosfera através de evaporação de hidrocarbonetos do combustível);

- Emissões de gases do cárter do motor (subprodutos da combustão que passam pelos anéis de segmento do motor e por vapores do óleo lubrificante);
- Emissões de partículas provenientes do desgaste de pneus, freios e embreagem;
- Ressuspensão de partículas de poeira do solo e,
- Emissões evaporativas de combustível nas operações de transferência de combustível (associadas ao armazenamento e abastecimento de combustível)

Segundo Schwela e Zali (1999), existe um número extremamente grande de substâncias nos gases emitidos pelos escapamentos dos veículos automotivos e que são capazes de causar efeitos nocivos a saúde. Essas substâncias se encaixam em três categorias principais: as substâncias que afetam principalmente as vias aéreas, ou seja, NO₂, ozônio (O₃), oxidantes fotoquímicos, partículas de SO₂ e material particulado em suspensão (MPS), as substâncias que produzem efeitos sistêmicos tóxicos (CO, Pb) e as substâncias com potenciais efeitos cancerígenos (benzeno, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - HPAs e aldeídos).

Os principais compostos emitidos pelos escapamentos dos veículos são dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O), monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos parcialmente oxidados ou não oxidados (HC), aldeídos (R-CHO), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e o material particulado. Os impactos causados pela presença desses poluentes podem ocorrer em uma escala global quando gases do efeito estufa, regional quando proporcionam a formação de chuva ácida e local, como o aumento da concentração na atmosfera de elementos que causem efeitos tóxicos ou teratogênicos (MENDES, 2004).

Uma lista com os principais elementos associados ao tráfego de veículos é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Elementos e suas fontes de emissão veicular.

Elementos	Fonte de emissão
MP	Todas as fontes mencionadas contribuem para a formação do material particulado
CO	Hidrocarbonetos não queimados, desgaste de pneus e poeira da estrada
EC	Combustão incompleta do diesel
NH_4^+ , NO_3^-	Produto secundário da emissão de HNO_3 gasoso
SO_4^{2-}	Combustível que contém enxofre
Cl^- , Na^+	Sal usado como agente de degelo, sal marinho
K^+	Ressuspensão da poeira da estrada e ressuspensão do solo
Si, Al	Ressuspensão da poeira da estrada e ressuspensão do solo, desgaste do asfalto
Fe, Ca	Aditivos no óleo de motor, desgastes de freios, desgastes de pneus, ressuspensão da poeira da estrada e ressuspensão do solo.
Mg	Aditivos no óleo de motor, ressuspensão da poeira da estrada e ressuspensão do solo.
S	Combustível que contém enxofre, aditivos no óleo de motor
Mn	Desgastes de freios, ressuspensão da poeira da estrada e ressuspensão do solo.
Zn	Desgastes de freios, desgastes de pneus, óleo de motor.
Ba	Desgastes de freios, desgastes de pneus.
Ti	Desgastes de freios, desgaste do asfalto, ressuspensão da poeira da estrada e ressuspensão do solo.
Pb	Desgastes de freios e pneus, aditivos no combustível e óleo de motor, ressuspensão da poeira da estrada e ressuspensão do solo.
Cu	Desgastes de freios, desgastes de pneus, rolamentos da roda e aditivos no óleo de motor
Sb	Desgastes de freios, desgastes de pneus e aditivos no combustível e óleo do motor
Pd, Pt	Catalizador

Fonte: Limbeck; Puls (2010)

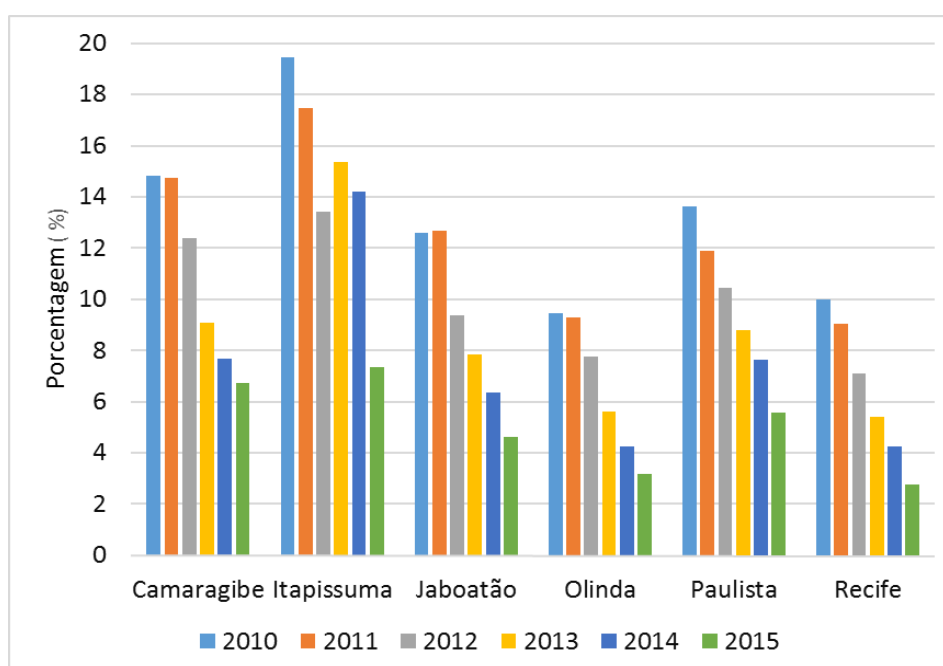
Segundo Faiz e Larderel (1995), algumas medidas podem ser tomadas com o objetivo de controlar as emissões poluentes pelos veículos:

O uso de veículos energeticamente eficientes, combustíveis renováveis, controles de transporte eficazes e melhor gestão do tráfego parece ser a abordagem mais promissora para controlar as emissões poluentes dos veículos. Muitas dessas medidas (combustíveis alternativos, medidas de controle de transporte, gestão de tráfego, melhorias de transporte de massa) já foram implementadas em várias Regiões Metropolitanas do Brasil.

O Brasil tem a experiência mais ampla e abrangente com a utilização de álcool como combustível, iniciada a partir da década de 70, com o PROÁLCOOL, programa desenvolvido pelo governo brasileiro para estimular a produção do etanol, usado como combustível de automóveis (SANTOS, 2011). Atualmente por meio do Proconve (Programa de Controle da Poluição do ar por Veículos Automotores) os veículos novos (produzidos a partir de janeiro de 2012) devem apresentar uma redução de 60% das emissões de óxido de nitrogênio (NO_x) e de 80% das emissões de material particulado (MP) em comparação com os veículos produzidos em 2011.

Nos últimos anos o número de veículos automotivos na Região Metropolitana do Recife (RMR) aumentou consideravelmente (Figura 1), sendo registrados os maiores aumentos no município do Recife (DENATRAN, 2015). O aumento significativo destes veículos pode estar relacionado com o crescente desenvolvimento econômico na região, assim como também ao incentivo fiscal dado pelo governo para aquisição de carros novos.

Figura 1 - Taxa percentual de aumento anual na frota de veículos na Região Metropolitana do Recife.



Fonte: Adaptado de DENATRAN (2015).

2.4 Monitoração ambiental

Em grandes centros urbanos a diminuição qualidade do ar tem se tornado um dos principais problemas de saúde pública. Atividades industriais e o tráfego de veículos alteram as concentrações dos elementos químicos na atmosfera urbana, ameaçando à saúde e a qualidade de vida da população. São diversos os poluentes que podem ser encontrados no ambiente urbano: metais pesados, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e substâncias radioativas, o que tem despertado o interesse da comunidade científica para encontrar mecanismos para identificação e quantificação desses contaminantes.

Segundo Smodis e Bleise (2002), a monitoração da qualidade do ar pode ser realizada: pela coleta de material particulado em suspensão, precipitação e deposição atmosférica total (Monitoração instrumental), ou pelo uso de biomonitores adequados (Biomonitoração).

A monitoração instrumental permite realizar um levantamento quantitativo no local, de curto e médio alcance, ou do transporte global de poluentes, incluindo estudos relacionados à saúde humana. Como principais problemas associados a aplicação dessa metodologia de amostragem podemos destacar as coletas contínuas em um grande número de pontos, necessárias para garantir a representatividade temporal e espacial das medidas. Bem como, as dificuldades logísticas inerentes à instalação dos equipamentos de amostragem em todos os pontos necessários e ao elevado custo de operação e manutenção (SMODIS; BLEISE, 2002).

A biomonitoração é considerada uma ferramenta adequada para a observação (contínua ou durante um período de tempo) de uma determinada área com a ajuda de organismos apropriados. Estes refletem mudanças nas concentrações dos elementos químicos presentes na atmosfera a qual estão expostos proporcionando assim um resposta quantificável. Como principais vantagens do método podemos destacar o baixo custo, tanto de instalação quanto para o acompanhamento, tendo demonstrado eficiência no monitoramento de áreas extensas e por períodos longos de tempo (SMODIS; BLEISE, 2002).

A quantificação dos poluentes nos organismos biomonitores permite conhecer os efeitos de tais contaminantes sobre um ser vivo. Além de permitir o estudo da interação entre os diversos compostos, cujos efeitos podem ser potencializados (sinergismo ou adição) ou reduzidos (antagonismo). Por suas características favoráveis essa metodologia tem sido a mais

empregada em estudos de monitoração da poluição atmosférica (PIGNATA et al., 2008; FREITAS, 2006).

Os estudos de biomonitoração podem ser classificados como biomonitoração passiva e biomonitoração ativa. Na biomonitoração passiva os organismos utilizados ocorrem no local de estudo, representando assim um histórico de contaminação do ambiente, enquanto que na biomonitoração ativa, o biomonitor é coletado em um local considerado limpo e transplantado para o local de interesse. Ambos os meios de biomonitoração podem ser utilizados também para fins de comparação entre áreas, séries temporais, com valores de *background* e medições instrumentais (MARKERT, 1993).

2.5 Biomonitorios

Os biomonitorios têm a habilidade de armazenar contaminantes em seus tecidos e por isso são amplamente utilizados como ferramenta para avaliação da qualidade ambiental (CONTI; CECCHETTI, 2002).

Segundo Pignata et al. (2008) para que um organismo possa ser empregado como biomonitor ele precisa demonstrar as seguintes características:

- Acumular e tolerar quantidades consideráveis dos poluentes, independente das condições locais, tais como clima, topografia, vegetação, dentre outros;
- Ter uma ampla distribuição geográfica;
- Ser abundante e representativo na área de coleta;
- Estar disponível para coletas durante todo o ano e em quantidades suficientes para que as análises possam ser realizadas;
- Ser de fácil reconhecimento e coleta;
- Manter a concentração dos elementos acumulados durante um longo período;
- Ter características morfológicas e anatômicas que permitam uma amostragem rápida;
- Ter uma resposta conhecida aos contaminantes estudados.

Por dependerem exclusivamente da atmosfera para obter os nutrientes e a água necessários ao seu desenvolvimento, possuir um ciclo de vida longo e morfologia que não varia com as estações do ano, características necessárias a um biomonitor de poluição atmosférica, os líquens e as bromeliaceae do gênero *Tillandsia* são os organismos apropriados para serem utilizados em estudos de monitoração (PIGNATA et al., 2008).

2.6 Líquens em estudos de qualidade ambiental

Líquens são organismos altamente sensíveis aos contaminantes atmosféricos, desde as primeiras observações realizadas no século XIX, percebeu-se que esses organismos estavam desaparecendo das cidades mais industrializadas e que isto ocorria principalmente devido à emissão de gases como o SO₂ e de partículas para a atmosfera urbana (PIGNATA et al., 2008).

Líquens são eficientes em estudos de qualidade ambiental por estarem amplamente distribuídos em todo o globo, possuírem estrutura perene, tempo de vida longo e capacidade de acumular elementos do ambiente em seus tecidos. Podem ser utilizados como indicadores de diversas maneiras, como por exemplo: avaliação fisiológica, alterações bioquímicas ou morfológicas, ou alterações na comunidade líquênica com a extinção ou substituição de espécies. A dupla natureza da associação líquênica e sua sensibilidade a alterações ambientais explicam porque esses organismos são indicadores tão eficientes. Quando o delicado balanço entre os simbioses é perturbado, desencadeia alterações que em último caso podem levar a morte do líquen. Nem todas as espécies respondem de maneira idêntica, demonstrando variados níveis de sensibilidade para fatores ambientais específicos (PURVIS, 2000).

A poluição presente em cidades industrializadas de todo o mundo tem causado um grande impacto sobre a diversidade líquênica, sendo o dióxido de enxofre (SO₂) o poluente atmosférico mais perigoso para os líquens. (PURVIS, 2000).

Criado por Le Blanck, em 1970, o índice de pureza atmosférica (IPA) é um dos primeiros métodos de bioindicação utilizando líquens. Por meio desta é possível realizar o mapeamento da qualidade do ar em uma determinada área, correlacionando o número de exemplares, a frequência e tolerância de cada espécie presente no local de estudo com os níveis de poluição atmosférica (CONTI; CECCHETTI, 2002). Alta diversidade líquênica e elevada taxa de crescimento são indicadores de ar limpo, comparado com um habitat similar com baixa diversidade líquênica e líquens danificados (PURVIS, 2000).

Um dos temas mais estudados na liquenologia moderna é a acumulação de elementos químicos, devido a sua importância para a biomonitoração. Os processos são muito complexos e muitos fatores podem afetar a acumulação de compostos e elementos químicos (BACKOR; LOPPI, 2009).

Três mecanismos têm sido demonstrados com relação à absorção de elementos químicos pelos líquens: absorção intracelular por meio de processo de troca; acumulação intracelular e o aprisionamento de partículas que contêm elementos químicos (RICHARDSON et al., 1995).

Por serem excelentes bioacumuladores de elementos químicos, e as concentrações encontradas nos líquens podem ser diretamente correlacionadas com as do ambiente (CONTI; CECCHETI, 2002).

Os líquens são amplamente utilizados em todo o globo como ferramenta para monitoração da qualidade atmosférica (DEMIRAY et al., 2012; DALVAND et al., 2016; MALASPINA et al., 2014; MLAKAR et al., 2011; ZHANG et al., 2012; CHAPARRO et al., 2013; CLOQUET et al., 2015). No Japão, exemplares de *Flavoparmelia caperata* e *Parmotrema clavuliferum* foram coletados dois anos depois do acidente nuclear de Fukushima. As concentrações de ^{134}Cs e ^{137}Cs chegaram a valores máximos de 1000 kbq kg⁻¹ e 1740 kbq kg⁻¹ respectivamente, demonstrando assim o potencial desses organismos para serem utilizados em estudos de monitoração de radionuclídeos (DOHI et al., 2015). Na Itália, Nannoni et al. (2015) realizaram a monitoração de um aterro sanitário utilizando o líquen *Evernia prunastri*. Os resultados analíticos indicaram que as emissões do aterro afetaram as concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb e Zn nos líquens transplantados na direção da dispersão realizada pelo vento. A mesma espécie foi utilizada por Paoli et al. (2015) para verificar o impacto causado pela incineração de resíduos sólidos na cidade de Molise na Itália. Verificou-se nas amostras transplantadas danos na membrana celular e redução da vitalidade, além da deposição atmosférica de mercúrio no local. Na Argentina muitos trabalhos científicos têm realizados utilizando líquens como monitores ambientais (CARRERAS et al., 2002; CARRERAS et al., 2005; CARRERAS et al., 2008, CARRERAS et al., 2009).

No Brasil os líquens tem demonstrado seu potencial como ferramenta para biomonitoração atmosférica. Kaffer et al (2011) classificou a qualidade do ar na cidade de Porto Alegre utilizando a diversidade liquênica como principal parâmetro de avaliação. Raposo Junior et al. (2007) quantificaram os elementos químicos Zn, Fe, Cr, Co, Cu e Mn em líquens do cerrado sul-mato-grossense e correlacionaram suas concentrações com diversas atividades antropogênicas como exploração mineral, agricultura e queima de biomassa. Fuga et al (2008) empregando o líquen *Canoparmelia texana* realizou a monitoração da poluição atmosférica na Região Metropolitana de São Paulo. Os resultados obtidos proporcionaram o agrupamento das regiões de acordo com as fontes de elementos químicos, os principais emissores identificados foram as indústrias e os veículos automotores. Outros trabalhos de

biomonitoração utilizando líquens foram realizados na cidade de São Paulo (COCCARO et al., 2000; SAIKI et al., 2001; SAIKI et al., 2007).

Em Pernambuco a espécie de líquen mais utilizada em estudos de biomonitoração ambiental é a *Cladonia verticilaris*. MOTA-FILHO et al. (2007) realizou a quantificação das concentrações de chumbo decorrente das atividades clandestinas de reciclagem de baterias chumbo-ácidas na atmosfera da cidade de Belo Jardim, localizada no agreste pernambucano. Exemplares transplantados próximos a fonte de emissão apresentaram danos na sua estrutura e diminuição na produção de metabólitos secundários. Alterações na produção de metabólitos secundários também foram observados em outros trabalhos desenvolvidos no estado (CUNHA et al., 2007; VILLAROUÇO et al., 2007). Santos (2011) realizou a monitoração da queima da cana de açúcar na Reserva Ecológica de Gurjaú, município do Cabo de Santo Agostinho, identificando elementos associados a essa atividade como Cr e Zn em elevadas concentrações nos biomonitores expostos. Como apresentado, *Cladonia verticilaris* é uma ferramenta efetiva e bastante empregada em estudos de monitoração da qualidade do atmosférica.

2.7 Biologia dos líquens

Os líquens são organismos formados pela associação simbiótica entre uma alga denominada fotobionte, e um fungo constituindo o micobionte. O talo liquênico na maioria das vezes não se assemelha aos simbiontes quando ocorrem individualmente na natureza. De modo geral, considera-se que os líquens constituem uma forma de mutualismo, em que ambos organismos simbiontes são beneficiados com a associação (PIGNATA et al., 2008).

Existe uma variação no grau em que a simbiose é obrigatória tanto para o micobionte quanto para o fotobionte. As algas verdes presentes em cerca de 20% de todos os líquens pertencem ao gênero *Trebouxia* e raramente são encontradas em vida livre. Por outro lado, fotobiontes pertencentes a outros gêneros, como *Gleocapsa*, *Nostoc*, *Scytonema* e *Trentepohlia*, ocorrem tanto em vida livre quanto na forma liquenizada. Em alguns casos, as populações tanto liquenizadas como de vida livre ocorrem no mesmo habitat, como acontece em solos desérticos com algas do gênero *Nostoc* e *Scytonema* e os seus homólogos liquenizados. A necessidade de se liquenizar é a regra para a maioria dos micobiontes. O seu crescimento é lento quando isolado, não conseguindo se desenvolver bem em vida livre devido a predação ou a competição com outros fungos (NASH, 2008).

Os líquens são organismos cosmopolitas ocorrendo em quase todos os habitats terrestres, desde os trópicos até as regiões polares. Certamente, o grande sucesso de adaptação e expansão em inúmeros habitats é resultado da simbiose, que permite o fotobionte e o micobionte coexistirem em locais nos quais separadamente seriam raros ou inexistentes. Por exemplo, a maioria das algas verdes e cianobactérias ocorrem em ambientes aquáticos, ou em habitats terrestres muito úmidos, entretanto, quando na forma liquenizada a proteção fornecida pelo micobionte permite a ocorrência do fotobionte com abundância em habitats considerados secos (NASH, 2008).

As algas e/ou cianobactérias realizam a fotossíntese e fornecem ao fungo a energia necessária para seu metabolismo, em contrapartida a estrutura do talo formado por hifas fornece a proteção, reduzindo substancialmente a intensidade luminosa proporcionando um ambiente adequado para o fotobionte (PIGNATA et al., 2008).

Existe uma íntima integração fisiológica na relação de simbiose dos líquens. O fungo (micobionte) é um organismo heterótrofo e recebe o carbono necessário para sua nutrição por meio da fotossíntese realizada pelo fotobionte. O processo de transferência de carboidratos do fotobionte ao micobionte é bem conhecido. No estado liquenizado existe uma maior permeabilidade das paredes celulares do fotobionte o que favorece a liberação de carboidratos. Quanto a transferência desde o micobionte ao fotobionte ainda não foi demonstrado esse mecanismo, no entanto, acredita-se que o fungo tenha capacidade de armazenar nutrientes inorgânicos, haja vista a atividade de alguns tipos de fungos como aqueles presentes em micorrizas e fungos rizosféricos (NASH, 2008).

Segundo Mosbach (1969) nos líquens existe uma sequência metabólica global do carbono na qual o fotobionte realiza a fotossíntese e os carboidratos produzidos são transportados para o fungo, que por meio do metabolismo dos carboidratos produz os metabólitos secundários também chamados de compostos liquênicos, característicos para cada espécie (NASH, 2008).

Os compostos liquênicos são classificados como metabólitos primários (intracelulares) e metabólitos secundários (extracelulares). Nos líquens os principais compostos intracelulares são proteínas, aminoácidos, polióis, carotenóides, polissacarídeos e vitaminas. Alguns desses produtos são sintetizados pelo micobionte e outros pelo fotobionte, entretanto esses compostos podem ocorrer nas algas e fungos de vida livre não sendo compostos exclusivos dos líquens (NASH, 2008).

Nos líquens os compostos orgânicos extracelulares, na maioria dos casos são produtos do metabolismo secundário do micobionte, e ficam depositados na superfície das hifas.

Geralmente esses compostos são insolúveis em água e sua extração se dá apenas com solventes orgânicos (NASH, 2008).

No líquen *Cladonia verticillaris* (Figura 2) são três os principais metabólitos secundários: o ácido fumarprotocetrárico (FUM), o ácido protocetrárico (PROTO) e a atranorina (ATR), outros compostos ocorrem mais atuam como substâncias acessórias (AHTI et al., 1993).

Figura 2 - Exemplares de *Cladonia verticillaris*.



Fonte: O autor

2.8 *Cladonia verticillaris* (RADDI) Fr.

Os líquens cladoniformes taxonomicamente são classificados da seguinte maneira: divisão dos Discomycetes, classe dos Ascomycetes, ordem Lecanorales e família Cladoniaceae. Dentre os cladoniformes essa família é a mais representativa. Apresentam composição química característica que auxilia na identificação taxonômica (AHTI, 1982).

No gênero *Cladonia* o micobionte geralmente está associado com clorófitas do gênero *Trebouxia*, ordem Chlorococcales, mais em alguns casos a associação pode se dar com algas do gênero *Pseudotrebouxia*, da ordem Chlorosarcinales. Essa relação de mutualismo é específica e mesmo em condições laboratoriais nenhuma outra alga realiza a liquenização (AHMADJIAN; JACOBS, 1981).

O talo primário pode apresentar-se desde esquamuloso a folhoso, sendo os apotécios encontrados no gênero *Cladonia* divididos de acordo com suas formas em seis grupos: cornuto, clavado, escifoso, verticilado, tubular e furcado (AHTI, 1982; AHTI, 1984).

O líquen *Cladonia verticillaris* (Raddi) Fr. é uma espécie de hábito terrícola, endêmica da costa leste do Brasil sendo muito comuns em Tabuleiros Costeiros do Nordeste Brasileiro (AHTI, 1993). Geralmente o fotobionte é uma alga verde unicelular, não apresenta o talo primário visível. O talo secundário, denominado podécio, apresenta entre 5 e 10 cm de comprimento e entre 0,7 e 2 mm de espessura com coloração verde acinzentada e marrom acinzentada, pode apresentar a base amarelada ou acastanhada, entretanto, na maioria dos casos ocorre ausência de pigmentação (AHTI, 1993; NASH III, 1996).

2.9 Biologia das bromélias atmosféricas

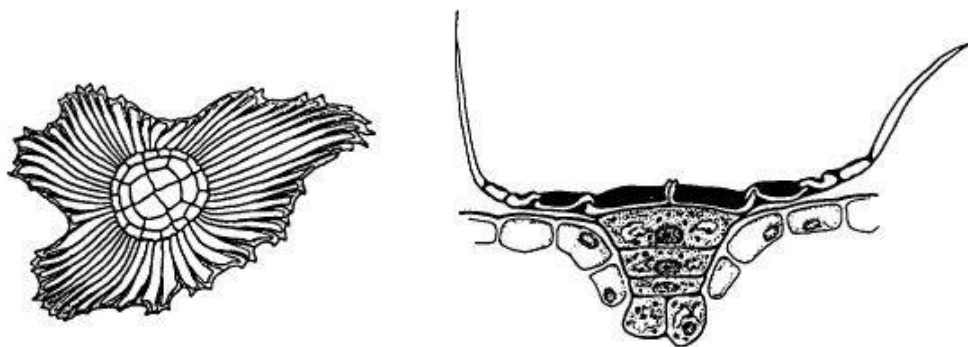
Bromeliaceae constitui uma grande família de Monocotiledôneas peculiares da flora neotropical. Carolus Linnaeus (CARL VON LINNÉ, 1707-1778, pai do Sistema Binomial de classificação) foi quem deu o nome científico da família em homenagem ao cientista sueco Olaf Bromelius. Já o gênero *Tillandsia* deriva do nome de outro cientista, Elias Tillands (FRACARO, 2004). No gênero *Tillandsia* L. essas plantas alcançaram um elevado desenvolvimento da vida epifítica (BRIGHINA et al., 1997).

Alguns membros do gênero *Tillandsia* são capazes de sobreviver em condições extremas devido a algumas características morfológicas e fisiológicas singulares. Nessas espécies ocorre uma redução no tamanho das raízes e estas não atuam absorvendo água ou nutrientes, possuem como única função a fixação no substrato suporte. A absorção dos nutrientes dissolvidos em aerossóis e água é realizada pelo caule e folhas. A presença de escamas nesses dois órgãos da planta fornecem uma proteção aos estômatos contra a desidratação e são extremamente higroscópicos. Além disso, aumentam significativamente a superfície de contato da planta com o ar, ampliando assim a sua área de absorção protegendo-a contra a desidratação. Plantas do gênero *Tillandsia* realizam o metabolismo ácido das crassuláceas (CAM), ou seja, fecham os estômatos durante o dia para reduzir a perda de água, e à noite, quando a temperatura diminui e a pressão de vapor aumenta, potencializando a absorção de vapor de água e CO₂ atmosférico (AMADO FILHO et al., 2002).

Os tricomas da *Tillandsia* apresentam um conjunto de células denominado “caule” e, acima dele, uma “blindagem” (Figura 3) também chamada de escudo. O caule é formado por

5-6 células superpostas localizadas no fundo da epiderme, de tal maneira que as duas células mais internas entram em contato direto com o clorênquima mesófilo. A distribuição das células da blindagem ocorre em anéis concêntricos na superfície da folha, os mais externos (asas) apresentam extensão variável, de acordo com a espécie. Em algumas espécies as asas do tricoma são utilizadas para classificação taxonômica.

Figura 3 - Detalhe da célula escudo e dos tricomas de *Tillandsia*



Fonte: Brighigna et al., (1997).

O principal papel realizado pelos tricomas é absorção, entretanto eles podem desempenhar outras atividades, dependendo da abundância dos tricomas na superfície das folhas e do tamanho da área das asas. As asas, quando viradas para cima, atuam refletindo os raios solares, retendo a umidade do ar e aerossóis, criando um microhabitat adequado para o desenvolvimento de micróbios (entre eles as bactérias fixadoras de nitrogênio (BRIGHIGNA et al., 1997)).

2.10 *Tillandsia recurvata*

Tillandsia recurvata (Figura 4) é uma Bromeliaceae epífita que apresenta raízes reduzidas, com função apenas de fixar a planta ao substrato, que podem ser árvores, fios de eletricidade, telhados, rochas, dentre outros. Essas raízes não realizam absorção de água ou nutrientes como em plantas terrestres ou parasitas (MANETTI, 2009).

Figura 4 – Ilustração de rosetas de *Tillandsia recurvata*



Fonte: Fossari (1960).

É uma planta que apresenta folhas recurvadas que variam de 3 a 6 cm de comprimento, apresentando as margens lisas normalmente de cor cinza. Inflorescência medindo entre 1,2 e 1,5 cm, com até 3 flores cada uma com cerca de 0,8 cm, subséssil com três sépalas soldadas na base e três pétalas livres com três estames. Sua área de ocorrência é bem ampla, vai desde o sudeste dos Estados Unidos até a Argentina. Taxonomicamente se aproxima de *T. streptocarpa* e de *T. loliacea*, mas se diferencia pelo menor porte e pelas folhas recurvadas respectivamente (MACIEL, 2009).

Também conhecida como “musgo bola” a *Tillandsia recurvata* possui o hábito de se enrolar em torno do local de fixação ficando assim com a aparência de bola (Figura 5).

Figura 5 - *Tillandsia recurvata* em seu ambiente natural



Fonte: William, (2009).

2.11 Bromélias atmosféricas como monitoras da qualidade ambiental

Bromélias atmosféricas como as plantas do gênero *Tillandsia* apresentam-se como excelentes ferramentas para a biomonitoração da poluição do ar. Por sua característica singular de obter os minerais e a água necessários ao seu desenvolvimento, as concentrações dos elementos químicos encontrados nesses organismos refletem a atmosfera ao qual estão expostos (WOLTERBEEK, 2002). Por essa característica, esses organismos são amplamente utilizados em todo o mundo para monitoração da qualidade do ar, atuando como uma ferramenta eficiente e de baixo custo.

Tillandsia usneoides foi utilizada para monitorar diversos tipos de atividades antropogênicas na cidade de Pisa, Itália. Os resultados obtidos demonstraram que os biomonitores apresentaram concentrações elementares em seus tecidos características para cada fonte de emissão monitorada. No Brasil essa espécie foi utilizada para monitorar as concentrações ambientais de mercúrio próximas a uma região de garimpo de ouro na

Amazônia. Foram encontradas concentrações 300 vezes maiores nos biomonitores transplantados do que nas amostras controle (MALM et al., 1998).

Exemplares de *Tillandsia recurvata* foram utilizados para monitoração da poluição atmosférica na cidade de Queretaro no México. Onde os biomonitores acumularam os elementos químicos provenientes do tráfego de veículos e das indústrias, sendo os valores obtidos compatíveis com a monitoração mecânica realizada na mesma cidade.

Bermudez et al. (2008) realizaram um estudo comparativo entre quatro organismos biomonitores quanto a suas respostas fisiológicas e ao seu potencial de acumulação. A espécie que demonstrou ser mais eficiente em armazenar elementos químicos quando transplantada em três ambientes diferentes (rural, urbano e industrial) foi a *Tillandsia recurvata*.

Nogueira (2006) realizou a biomonitoração da poluição atmosférica por metais na Região Metropolitana de São Paulo utilizando a espécie *Tillandsia usneoides*. Em Pernambuco, alguns estudos de biomonitoração foram desenvolvidos, empregando-se a *Tillandsia recurvata*. Santos (2011) utilizou exemplares dessa espécie para monitorar os elementos químicos provenientes da queima da cana-de-açúcar na Reserva Ecológica de Gurjaú. Loureiro Neto (2015) monitorou a dispersão de chumbo proveniente das atividades de reciclagem de baterias na atmosfera da cidade de Belo Jardim, interior do Estado de Pernambuco. Almeida (2015) realizou a biomonitoração de ^{210}Pb no municípios de Paulista e Igarassu, locais que apresentam níveis de radioatividade naturais significativos.

Todos os trabalhos apresentados demonstram a capacidade das espécies do gênero *Tillandsia* em estudos de monitoração da qualidade do ar, ressaltando-se o potencial da espécie *Tillandsia recurvata*.

2.12 Técnicas analíticas empregadas em estudos de biomonitoração ambiental

Um dos pontos mais importantes em estudos de avaliação da qualidade ambiental é a escolha da técnica analítica a ser empregada. Características como a possibilidade de quantificação de diversos elementos químicos, tratamento químico das amostras, limites de detecção são alguns dos fatores considerados. Enquanto que algumas técnicas aplicam medidas diretas não necessitando de tratamento químico para dissolução das amostras, outras necessitam de solubilização das matrizes em meio ácido para quantificação dos elementos químicos. No presente trabalho as técnicas analíticas utilizadas foram a Fluorescência de

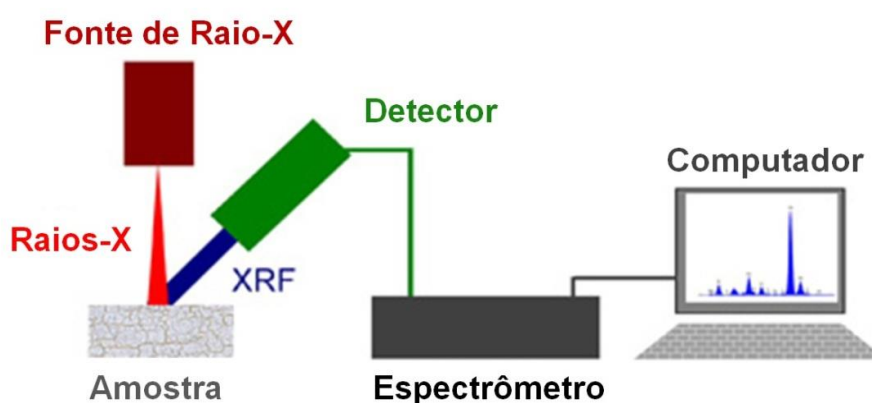
Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) e a Espectrometria de Massas por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS). Ambas as técnicas analíticas estão disponíveis no Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE) sendo a seguir descritas suas características.

2.12.1 Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)

A análise multielementar instrumental fluorescência de raios-X por dispersão de energia se baseia na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elétrons dos átomos componentes da amostra, quando excitados.

Amostras sólidas ou líquidas são expostas a um feixe de raios-X proporcionando a excitação dos elétrons dos átomos, a partir da absorção do feixe de raios-X primário. Esta excitação resulta na emissão de raios-X característicos que são medidos pelo detector semicondutor. Esse sinal é amplificado, e por fim o espectro de raios-X é analisado em um software específico para identificação dos elementos presentes na amostra a partir das linhas de energia detectadas no equipamento como é demonstrado no esquema da Figura 6. Desta maneira, é possível realizar análises qualitativas e quantitativas a partir de curvas de calibração previamente construídas (ANJOS et al., 2002; MARGUÍ et al., 2005; JOSHI et al., 2006; SOUSA et al., 2013).

Figura 6 – Ilustração do funcionamento de um EDXRF



Fonte: Adaptado de Horiba Scientific (2015).

As principais vantagens da utilização desta técnica, quando comparada com outras técnicas analíticas multielementares são o baixo custo, a rapidez de preparação e de análise,

além da preservação das amostras, por tratar-se de uma técnica não destrutiva (SKOOG et al., 2002; MARGUÍ et al., 2005; PATACA et al., 2005).

Apesar da grande aplicabilidade para amostras ambientais, EDXRF apresenta algumas limitações para determinação de alguns elementos químicos, sendo necessária a utilização de outras técnicas analíticas que necessitam de tratamento químico prévio para realização das análises como a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).

2.12.2 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) é uma das principais técnicas analíticas utilizadas atualmente, cujo princípio está baseado na separação dos elementos químicos de acordo com sua razão massa/carga. Ela não apenas oferece limites de detecção extremamente baixos em $\mu\text{g.kg}^{-1}$, assim como permite a quantificação de elementos em níveis de mg.kg^{-1} , servindo para identificação tanto de íons de elementos, quanto de moléculas complexas (THOMAS, 2013).

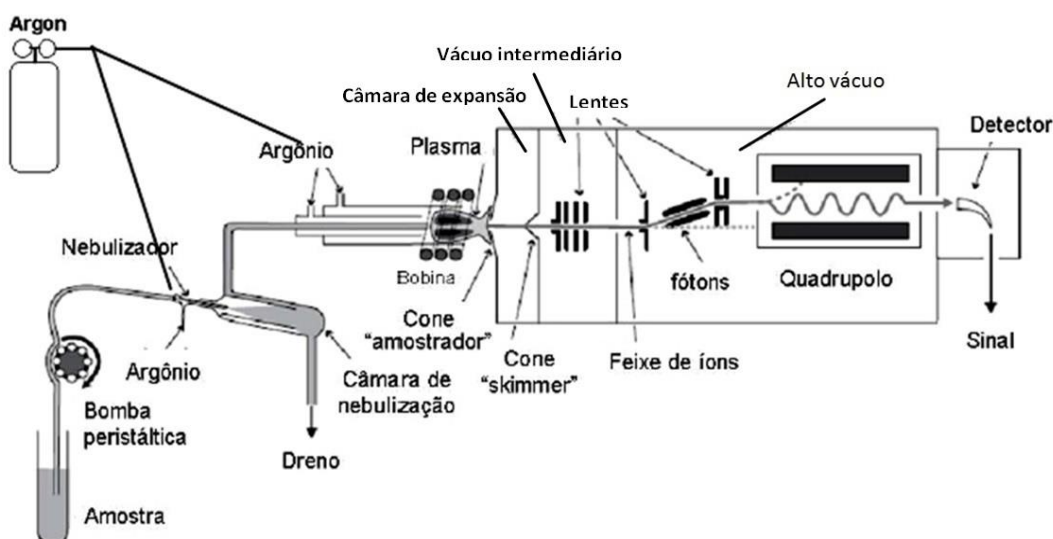
Essa técnica é considerada universal por permitir a realização de análises com amostras sólidas, líquidas e gasosas. Em moléculas orgânicas permite a obtenção de informações sobre a constituição estrutural, energia de ligação, informação cinética, físico-química e quântica. Em análises inorgânicas, permite determinar a composição elementar e isotópica, sendo esta uma importante ferramenta para estudos de geoquímica, geocronologia, ambiental, clínica, hidrológica, paleoambiental, agronômica e de alimentos (GINÉ-ROSIAS, 1999).

Para a quantificação de elementos químicos por essa técnica é necessário uma fonte de energia para formar íons, um sistema para transportar esses íons de forma representativa para o espectrômetro, que os separa e os envia ao detector. O transporte de íons dá-se em trajetórias dependentes de sua razão massa/carga e pela ação de campo elétrico e/ou magnético (Figura 8) (GINÉ-ROSIAS, 1999).

Existe uma série de modelos de ICP-MS disponíveis atualmente, os quais compartilham uma série de componentes similares como, nebulizador, câmara de spray, tocha de plasma, cones, câmara de vácuo, defletores de íons, analisador de massas e detector. O modelo descrito a seguir será baseado no design do equipamento utilizado neste trabalho, o ICP-MS Nexion 300 da PerkinElmer.

Para a realização das análises químicas por ICP-MS, é necessária a injeção da solução a ser analisada no equipamento sob a forma de aerossol, que é produzido durante a passagem do líquido por um nebulizador pneumático. Uma pequena fração dessa fina névoa é direcionada para o plasma por meio da câmara de nebulização. Ao chegar no plasma os elementos químicos são atomizados e o feixe de íons formado é extraído desta região por uma diferença de pressão e lançado para a região de alto vácuo, onde os íons positivos são separados dos elétrons e das espécies moleculares por um potencial negativo, acelerados e focalizados por uma lente magnética de íons, seguindo, então, para o analisador quadrupolar que é composto basicamente por quatro hastes condutoras paralelas mantidas numa configuração duas a duas (Figura 7). A variação das voltagens provoca um movimento oscilatório complexo do feixe de íons, que é direcionado para o detector que é responsável pela contagem e armazenamento dos sinais emitidos pelo espectrômetro a partir da geração de espectro (SKOOG, 2002). A amplitude dos picos gerados no espectro é diretamente proporcional à concentração dos elementos químicos de interesse na amostra. A análise quantitativa é realizada por meio da comparação entre a intensidade do sinal gerado do analito de interesse e a intensidade dos sinais gerados pelos padrões utilizados na curva de calibração (MAKISHIMA et al., 2010).

Figura 7 - Esquema de funcionamento de um ICP-MS.



Fonte: Skoog et al (2002)

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Região Metropolitana do Recife

A Região Metropolitana do Recife (RMR) (Figura 8) perfaz uma área de aproximadamente 2.800 km², o que equivale a 2,82% do Estado de Pernambuco. Embora totalizando um pequeno percentual do Estado, a população que a região abriga, 3,69 milhões de habitantes, corresponde a aproximadamente 40% do total do Estado, segundo censo do IBGE de 2010. Esta Região compreende 14 municípios: Jaboatão dos Guararapes, Olinda, Paulista, Igarassu, Abreu e Lima, Camaragibe, Cabo de Santo Agostinho, São Lourenço da Mata, Araçoiaba, Ilha de Itamaracá, Ipojuca, Moreno, Itapissuma e Recife.

Figura 8 – Mapa da Região Metropolitana do Recife.



Fonte: O autor

Nos últimos anos o número de veículos automotivos na região Metropolitana do Recife (RMR) cresceu consideravelmente, segundo levantamento do DENATRAN, sendo atrelado a esse aumento da frota o incremento também das emissões de elementos associados ao tráfego de veículos na atmosfera urbana. Com base nesta problemática o presente projeto de pesquisa realizou a avaliação das concentrações dos elementos químicos Al, Ba, Ca, Cd, Cl, Fe, K, Mg, Mn, P, Pb, Sb, Sr, Th, V e Zn na atmosfera urbana da Região Metropolitana do

Recife utilizando dois organismos biomonitores, a Bromeliaceae *Tillandsia recurvata* (RADDI) F. e o líquen *Cladonia verticillaris* L. transplantados em locais com diferentes intensidades de tráfego veicular.

3.2 Aquisição dos biomonitores

Para a realização de um experimento de biomonitoração ativa é necessário coletar os organismos em um local que esteja distante de potenciais fontes de elementos químicos de interesse, o sendo neste trabalho, o tráfego veicular. O líquen *Cladonia verticillaris* foi obtido na cidade de Alhandra no Estado da Paraíba, enquanto que a coleta da *Tillandsia recurvata* foi realizada em Gravatá, no Estado de Pernambuco (Figura 9), ambos os locais em áreas de vegetação nativa, em pontos distantes de rodovias e acessados apenas por trilhas.

Figura 9 – Locais de coleta dos exemplares de *Cladonia verticillaris* e *Tillandsia recurvata*.



Fonte: O autor

3.3 Preparação e distribuição dos biomonitores na Região Metropolitana do Recife

Os biomonitores foram levados ao laboratório para limpeza, separando-se qualquer material estranho que pudesse gerar interferência nos resultados. Cada unidade experimental foi composta por cerca de 12 g do biomonitor selecionado acondicionado em bolsas de nylon com 20 cm² de área com uma abertura de malha que permite a exposição adequada à atmosfera circundante (Figura 10).

Figura 10 - Unidades experimentais com os biomonitores *Cladonia verticillaris* e *Tillandsia recurvata*.



Fonte: O autor

As amostras foram transplantadas na área de estudo a uma altura de aproximadamente 2 metros do solo e foram mantidas em exposição por seis meses. Os pontos de monitoração foram distribuídos em rodovias com diferentes intensidades de tráfego (Figura 11). A descrição de cada ponto monitorado encontra-se na Tabela 4. Os pontos 40a e 40b apresentam apenas um dos biomonitores. Isto se deve à ausência de uma das unidades experimentais no momento da coleta após o período de exposição, isto se deu por causa desconhecida.

Tabela 4 - Localização dos pontos de amostragem e suas intensidades de tráfego.

Pontos	Localização	Classificação
1	Cidade Tabajara – Olinda	TRA
2	Memorial Arcoverde - Olinda	TRA
3	Parque da Jaqueira - Recife	TRA
4	Casa Forte – Recife	TRA
5	Dois Irmãos – Recife	TRA
6	Derby – Recife	TRA
7	Parque 13 de maio – Recife	TRA
8	7º R.O. – Olinda	TRA
9	Santo Amaro – Recife	TRA
10	Pina – Recife	OCE
11	Janga – Paulista	OCE
12	Casa Caiada – Olinda	OCE
13	Av. Agamenon Magalhães – Recife	TRA
14	Mirueira – Paulista	RES
15	Casa Forte – Recife	RES
16	Candeias – Jaboatão	OCE
17	Cordeiro – Recife	RES
18	Muribeca - Jaboatão	RES
19	Morro da conceição – Recife	RES
20	Curado – Jaboatão	RES
21	Jordão Alto - Recife	RES
22	Ouro Preto – Olinda	RES
23	Boa Viagem – Recife	OCE
24	Torre – Recife	TRA
25	Graças – Recife	TRA
26	São José - Recife	OCE
27	Beberibe – Olinda	RES
28	Fundão – Recife	RES
29	Torre – Recife	RES
30	Caxangá - Recife	TRA
31	Caxangá - Recife	TRA
32	Derby – Recife	TRA
33	Boa Vista – Recife	TRA
34	BR 101 – Recife	TRA
35	Alto José Bonifácio – Recife	RES
36	Bultrins – Olinda	RES
37	Barra de Jangada – Jaboatão	OCE
38	BR 101 – Recife	TRA
39	Basal	BASAL
40a	Camaragibe (Líquen)	RES
40b	Memorial Arcoverde – Olinda (Bromélia)	TRA

Fonte: O autor

A classificação apresentada na Tabela 4 é baseada nas seguintes características:

TRA – Locais com intenso tráfego de veículos inclusive de ônibus e caminhões.

RES – Locais residenciais com tráfego predominante de veículos leves.

OCE – Locais próximos da costa.

BASAL – Local de coleta dos biomonitores.

Figura 11 – Pontos de monitoração distribuídos na Região Metropolitana do Recife.



Fonte: Adaptado de Google

3.4 Preparação das amostras para análise

Após o período de exposição, as amostras foram levadas ao laboratório para secagem em estufa a 60 °C até peso constante (aproximadamente 72 horas). Com auxílio de almofariz e pistilo foram cominuídas até a obtenção de partículas de tamanho máximo de 18 mesh (abertura de 1 mm). Do material homogeneizado, foram retiradas porções-teste para realização das análises por EDXRF e para o tratamento químico e posterior análise por ICP-MS.

3.5 Análises químicas

3.5.1 Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)

Aproximadamente 0,5 g das amostras cominuídas dos biomonitores foram acondicionadas em cápsulas de polietileno cilíndricas e vedadas com filme de polipropileno específico para análise por EDXRF (Figura 12). O equipamento utilizado para análise das amostras foi o espectrômetro EDX 720 da Shimadzu (Figura 13).

Figura 12 – Cápsulas de polietileno vedadas com filme de polipropileno para análises no EDXRF



Fonte: O autor

As análises foram realizadas em atmosfera com pressão menor que 30 Pa e a tensão de 15 kV foi utilizada para a determinação dos elementos químicos com número atômico menor que 22, e 50 kV para os demais (Tabela 5). Para demonstração da qualidade do procedimento analítico, porções dos materiais de referência certificados foram analisados juntamente com as amostras. Os materiais utilizados foram SRM 1547 Peach Leaves, produzido pelo National Institute of Standard and Technology – NIST e o 336 Lichen, preparado pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

Figura 13 – Equipamento EDXRF, modelo EDX-720 da Shimadzu



Fonte: O autor

Tabela 5 - Parâmetros para a quantificação de elementos químicos por EDXRF

Analito	Tensão (kV)	Corrente elétrica (μA)	Energia do fotopico (keV)	Filtro
Cloro	15	1000	2,62	Alumínio
Fósforo	15	300	2,01	Nenhum
Magnésio	15	300	1,25	Nenhum
Cobre	50	50	8,02	Nenhum
Estrôncio	50	50	14,14	Nenhum
Ferro	50	80	6,40	Titânio
Manganês	50	80	5,90	Titânio
Zinco	50	635	8,64	Prata

Fonte: Sousa et al (2013).

3.5.2 Tratamento químico

Para realização das análises por ICP-MS, tanto as amostras quanto os materiais de referência foram submetidas ao mesmo tratamento químico utilizando forno micro-ondas modelo MarsXpress 5 da CEM (Figura 14).

Figura 14 – Forno digestor de amostras modelo MarsXpress da CEM



Fonte: O autor.

O tratamento químico utilizado foi adaptado a partir do Método 3052 da United States Environmental Protection Agency (USEPA, 1996) sendo os procedimentos adotados:

- Pesagem das amostras (aproximadamente 0,3 g);
- Adição de 10 ml de HNO_3 ultrapuro (destilado);
- Pré-digestão por 24 horas em temperatura ambiente;
- Aquecimento em forno digestor por 30 minutos a 150°C ;
- Filtragem da solução em papéis faixa azul e transferência para frascos de polietileno;
- Adição de solução ácida de HNO_3 a 2% até o volume final de 80 ml.

Todos os materiais utilizados foram descontaminados por imersão em detergente neutro EXTRAN a 5% por 24 horas e em HNO_3 ultrapuro (destilado) também por 24 horas, enxaguados com água milli-Q e secos em capela de fluxo laminar.

3.5.3 Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

Após o tratamento químico das amostras e materiais de referência, a quantificação dos elementos Ba, Cd, Pb, Sb, Sr, Th e V foi realizada utilizando-se o Espectrômetro de massas NexION 300D da PerkinElmer (Figura 15). Todas as análises foram realizadas em triplicata.

Figura 15 – Equipamento ICP-MS, modelo NexION 300D da PerkinElmer



Fonte: O Autor

Após o equipamento atingir um valor de vácuo ótimo (aproximadamente 10^{-7} Torr) a configuração inicial do sistema foi realizada utilizando-se uma solução contendo $1\mu\text{g.L}^{-1}$ de Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb e U. Os parâmetros ajustados foram: alinhamento da tocha, fluxo de injeção de amostra e alinhamento de lentes. Em seguida o equipamento foi calibrado com soluções-padrão multielementares (Merck) de concentrações conhecidas para cada elemento a ser quantificado. Para demonstrar a qualidade do procedimento analítico foi analisado juntamente com as amostras o material de referência 336 Lichen da Agencia Internacional de Energia Atômica – IAEA.

3.6 Análise dos resultados

3.6.1 Incerteza analítica

As incertezas analíticas foram expandidas em nível de 95% de confiança. As incertezas para as medições combinadas entre o EDXRF e o ICP-MS foram obtidas a partir da soma quadrática das incertezas referentes à precisão e à exatidão (ELISON; WILLIAMS, 2012).

3.6.2 Número E_n

A garantia de qualidade do procedimento analítico foi demonstrada a partir dos resultados dos materiais de referência analisados. O Número E_n (Equação 1) foi empregado para a avaliação da qualidade dos procedimentos analíticos conforme a ISO 13528 (2005), em que valores entre -1 e 1 são indicativos de controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança.

$$E_n = \frac{V_{\text{obt}} - V_{\text{ref}}}{\sqrt{U_{\text{obt}}^2 + U_{\text{ref}}^2}}$$

na qual,

V_{obt} = valor obtido do elemento químico;

V_{ref} = valor de referência constante do certificado de análise dos materiais de referência certificados;

U_{obt} = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor obtido;

U_{ref} = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor de referência.

3.6.3 Análise estatística

3.6.3.1 Normalidade

A normalidade das variáveis aleatórias é uma condição obrigatória para a realização de diversos métodos de inferência estatística. Assim, torna-se necessário verificar se a distribuição dos dados se ajusta a uma distribuição normal. Existem algumas metodologias para avaliação da normalidade. Neste trabalho foram construídos histogramas e o teste utilizado foi o Shapiro-wilk (SW) utilizando o programa de computador Statistica (STATSOFT, 2004).

3.6.3.2 Padronização

A padronização estatística busca uniformizar os dados recolhidos de forma que a avaliação estatística das informações sejam facilitadas, reduzir as diferenças entre grupos em variáveis que melhor descrevam os conglomerados, pois as unidades associadas às variáveis podem, arbitrariamente, afetar o grau de similaridade entre os objetos, e eliminar o efeito da arbitrariedade, fazendo com que as variáveis possuam a mesma contribuição no cálculo do coeficiente de similaridade entre os objetos.

3.6.3.3 Análise por Componentes Principais

Análise por Componentes Principais consiste no método estatístico linear que encontra os autovalores e autovetores da matriz de covariância dos dados e, tem como objetivo a redução de dados de análise, exclusão de sobreposições e a escolha de formas mais representativas de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais, a partir de reduções dimensionais dos dados e análises dos padrões principais de variabilidade presentes. Todas as análises foram realizadas no programa de computador Statistica (STATSOFT, 2004).

3.6.3.4 Análise de agrupamento

Análise de agrupamento ou Cluster analysis é uma sequência de regras (algoritmo) para agrupar objetos sem inferência de probabilidade a priori dos grupos. Consiste em técnica estatística utilizada em classificadores denominados de ‘não supervisionados’, em que dado um conjunto de ‘n’ unidades amostrais os quais são medidas ‘p’ variáveis, permite a obtenção de algoritmo para agrupamento de variáveis ou indivíduos (REGAZZI, 2000). Dentre as análises, o dendrograma é um gráfico em forma de árvore, em que se podem observar alterações dos níveis de similaridade para as sucessivas etapas do agrupamento. Todas as análises foram realizadas no programa de computador Statistica (STATSOFT, 2004).

3.6.4 Krigagem

A krigagem consiste na técnica estatística utilizada para a identificação e mapeamento de padrões espaciais de superfície. Além de fornecer a determinação da existência de autocorrelação espacial entre os dados de pontos coletados, tendo como base a formação de inferências a partir de combinações lineares ponderadas dos dados disponíveis, produzindo estimativas não lineares dos dados de uma característica em um local não amostrado, com a modelagem do variograma. Todos os mapas foram construídos utilizando o programa Surfer 11.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Qualidade do procedimento analítico

Com o objetivo de avaliar a qualidade dos procedimentos analíticos utilizados, foram processados e analisados juntamente com as amostras os seguintes materiais de referência: IAEA 336 Lichen e NIST 1547 Peach Leaves. A metodologia empregada para o tratamento químico do material certificado, quando necessário, e os procedimentos de análise, foram aqueles adotados para as amostras.

4.2 Análise por ICP-MS do Material de Referência IAEA 336 Lichen

A Tabela 6 apresenta o resultado da análise do material de referência IAEA 336 para os elementos Ba, Cd, Pb, Sb, Sr, Th e V, sendo os resultados apresentados, as médias aritméticas das concentrações dos elementos em triplicata, os valores certificados, suas respectivas incertezas e intervalos de confiança.

Tabela 6. Concentrações médias (n=3) dos elementos químicos determinados no material de referência IAEA 336 Lichen por meio da técnica analítica ICP-MS.

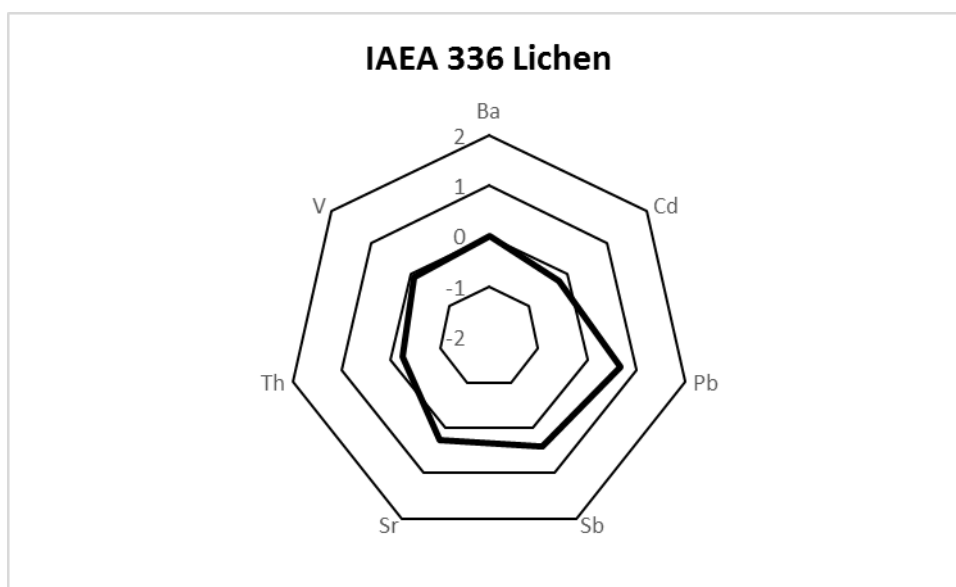
Elementos	Valor Observado (mg kg ⁻¹)	Valor Certificado (mg kg ⁻¹)
Ba	6,4 ± 1,5	6,4 ± 1,1
Cd	0,112 ± 0,013	0,117 ± 0,017
Pb	5,7 ± 0,9	4,9 ± 0,6
Sb	0,071 ± 0,009	0,073 ± 0,010
Sr	9,9 ± 2,0	9,3 ± 1,1
Th	0,13 ± 0,02	0,14 ± 0,02
V	1,45 ± 0,14	1,47 ± 0,22

Fonte: O Autor

Os resultados apresentados demonstram uma excelente exatidão, comprovando a eficácia da metodologia de preparação das amostras e da técnica analítica utilizada para

quantificação dos elementos químicos. Foi construído um gráfico de radar com os valores de E_n obtidos (Figura 16). A presença de valores entre 1 e -1 comprova a exatidão da metodologia aplicada.

Figura 16 - Valores obtidos do números E_n em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA 336



Fonte: O Autor

4.3 Análise por EDXRF dos materiais de referência

Para validação dos resultados obtidos para amostras biológicas por meio da técnica analítica EDXRF, foram realizadas juntamente com as amostras de biomonitorios a preparação e análise dos materiais de referência biológicos IAEA 336 Lichen e NIST 1547 Peach Leaves, os resultados das análises são apresentados nas tabelas 7 e 8 respectivamente. No material de referência NIST 1547 Peach Leaves foram quantificados os elementos Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Sr, e Zn enquanto que no IAEA 336 Lichen os analitos analisados foram, Al, Cl, Fe, K, Mn, P, e Zn. Em ambas tabelas são informados os valores observados e certificados, assim como suas incertezas expandidas em nível de significância de 95%.

Tabela 7. Concentrações médias (n=3) dos elementos químicos analisados no material de referência IAEA 336 Lichen por meio da técnica analítica EDXRF.

Elementos	Valor Observado (mg kg⁻¹)	Valor Certificado (mg kg⁻¹)
Al	610 ± 75	680 ± 220
Cl	2320 ± 207	1900 ± 600
Fe	670 ± 13	430 ± 100
K	1760 ± 326	1840 ± 400
Mn	54 ± 8	63 ± 14
P	540 ± 150	610 ± 240
Zn	26 ± 6	30,4 ± 6,8

Fonte: O Autor

Tabela 8. Concentrações médias (n=3) dos elementos químicos analisados no material de referência NIST 1547 Peach Leaves por meio da técnica analítica EDXRF.

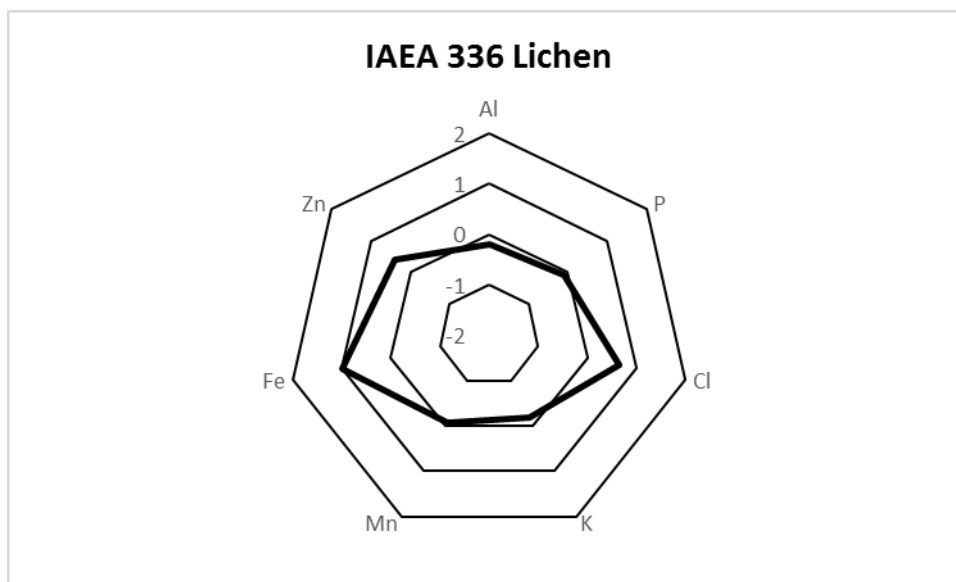
Elementos	Valor Observado (mg kg⁻¹)	Valor Certificado (mg kg⁻¹)
Al	240 ± 85	249 ± 8
Ba	110 ± 26	124 ± 4
Ca	18140 ± 2580	15600 ± 200
Fe	220 ± 13	218 ± 14
K	23240 ± 1150	24300 ± 300
Mg	4670 ± 730	4320 ± 80
Mn	100 ± 9	98 ± 3
P	1370 ± 154	1370 ± 70
Sr	56 ± 6	53 ± 4
Zn	21 ± 3	17,9 ± 0,4

Fonte: O Autor

A partir dos resultados obtidos, foram calculados os valores E_n . Os gráficos do tipo radar apresentados nas Figuras 17 e 18 comprovam a qualidade do procedimento analítico adotado,

desde que todos os valores E_n encontram-se entre 1 e -1 para cada um dos elementos químicos analisados.

Figura 17 - Gráfico do tipo radar com os valores E_n para o material de referência IAEA 336



Fonte: O Autor

Figura 18 - Gráfico do tipo radar com os valores E_n para o material de referência SRM 1547



Fonte: O Autor

De maneira geral a qualidade do procedimento analítico adotado foi satisfatória para quantificação de 17 elementos químicos nas amostras analisadas, demonstrando a capacidade analítica do CRCN-NE para estudos de avaliação da qualidade ambiental.

4.4 Monitoração da distribuição de elementos químicos na atmosfera da RMR utilizando a bromeliaceae *Tillandsia recurvata*.

A estatística descritiva das concentrações dos elementos químicos (mg kg^{-1}) nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR e quantificadas por meio das técnicas analíticas ICPMS e EDXRF, valores máximo e mínimo, assim como seus respectivos desvios padrão são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Estatística descritiva das unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas na RMR.

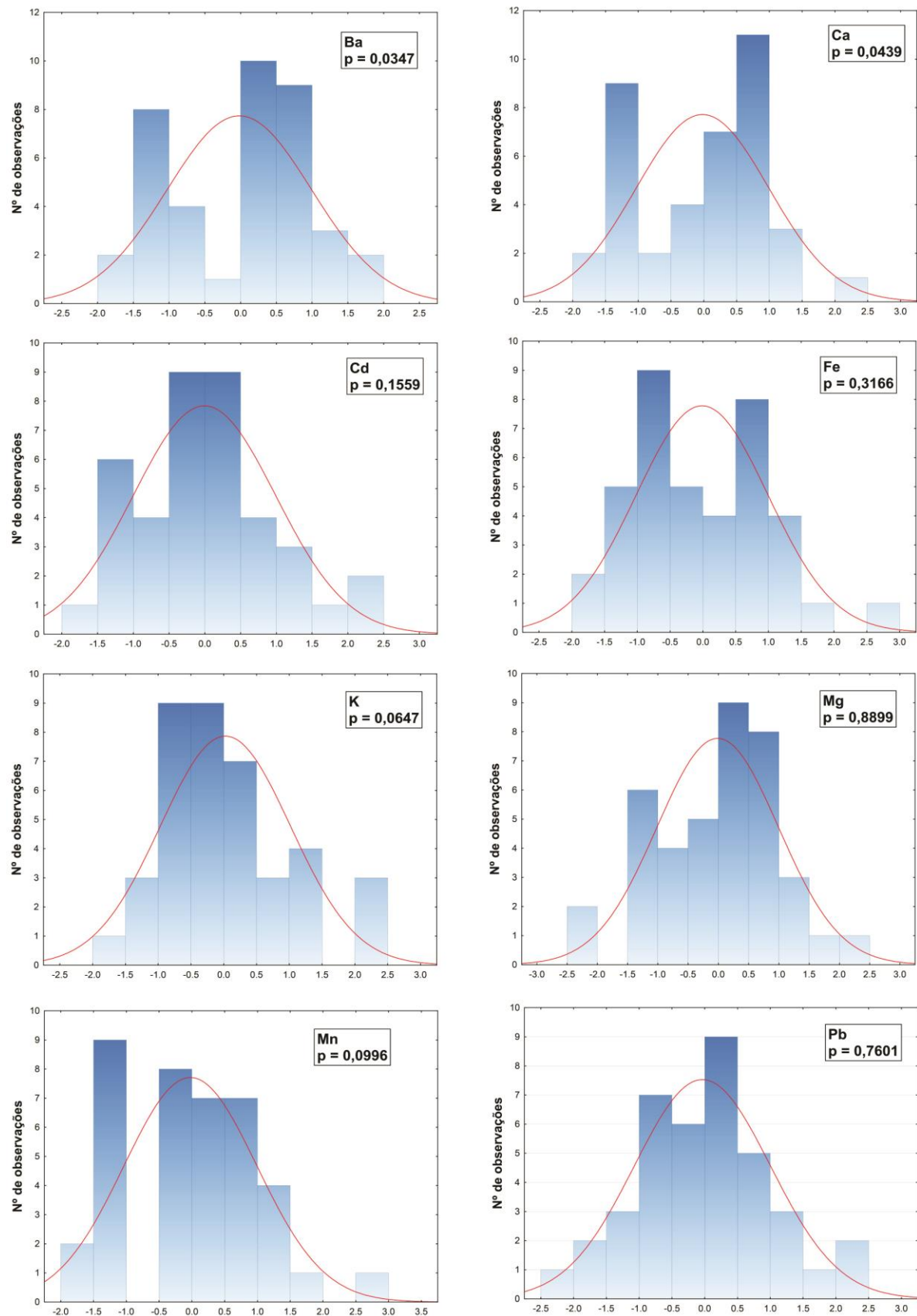
Elemento	Média	Máximo	Mínimo	DP
Ba	50,5	179,30	22,23	35,14
Ca	6000	12153,6	3090,1	2296,23
Cd	0,22	3,70	0,03	0,59
Fe	3150	12537	1073,5	2208,61
K	3390	5860,7	1817,2	976,87
Mg	2520	8565,4	827,6	1403,78
Mn	105	362,5	26,4	92,57
Pb	9,4	63,34	2,70	13,08
Sb	0,58	2,82	0,10	0,60
Sr	47,16	105,09	26,74	23,16
Th	2,43	14,76	0,79	2,49
V	6,5	32,97	2,31	6,01
Zn	67	224,70	34,10	35,98

Fonte: O Autor

4.4.1 Transformação e normalização dos dados

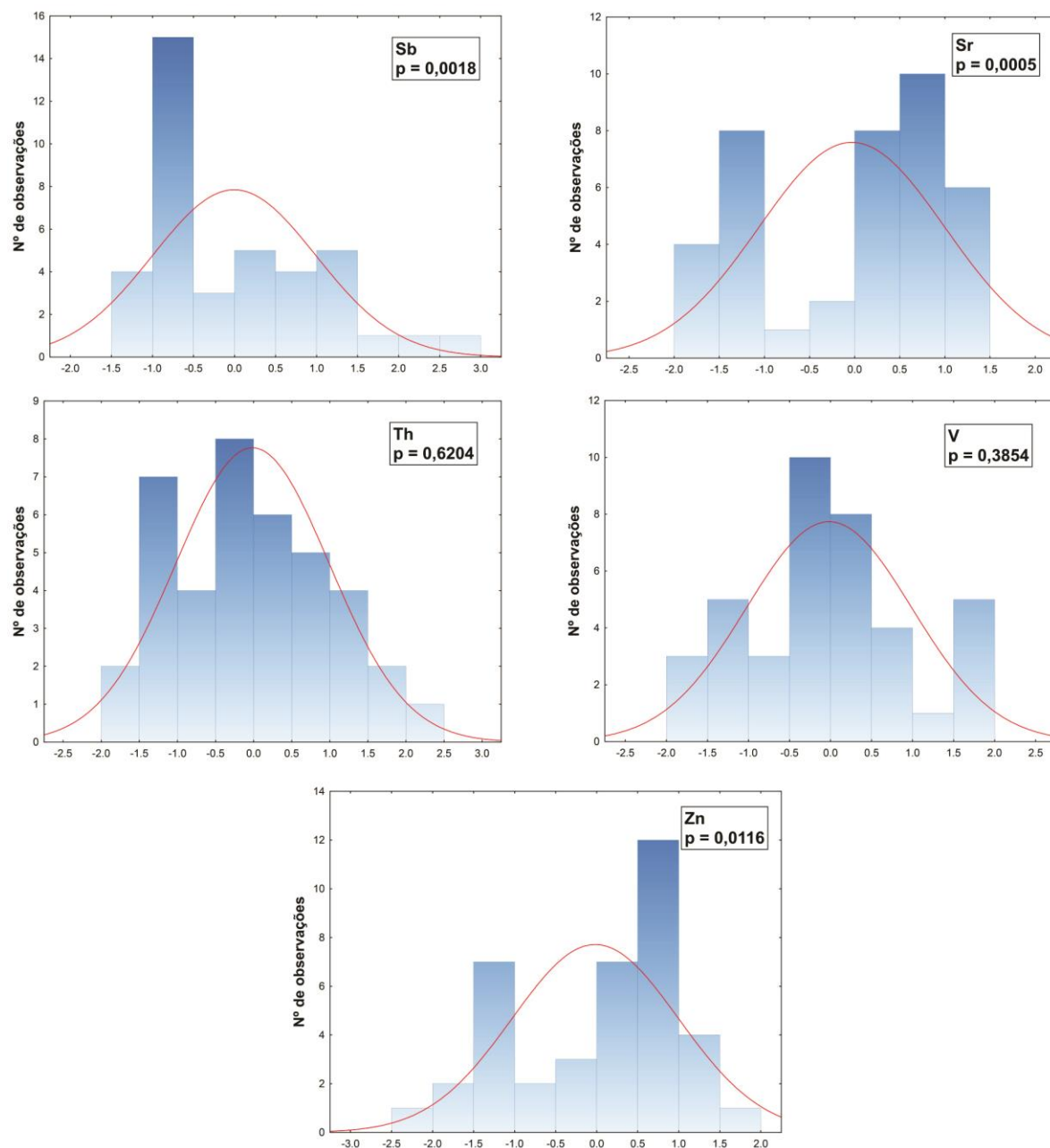
Os dados foram transformados utilizando a função inversa e em seguida normalizados (média igual a 0 e variância igual a 1). Os histogramas obtidos são apresentados nas Figuras 19 e 20.

Figura 19 - Histograma da distribuição dos dados transformados e normalizados de *Tillandsia recurvata* para os elementos químicos Ba, Ca, Cd, Fe, K, Mg, Mn e Pb.



Fonte: O Autor

Figura 20 - Histograma da distribuição dos dados transformados e normalizados de *Tillandsia recurvata* para os elementos químicos Sb, Sr, Th, V e Zn.



Fonte: O Autor

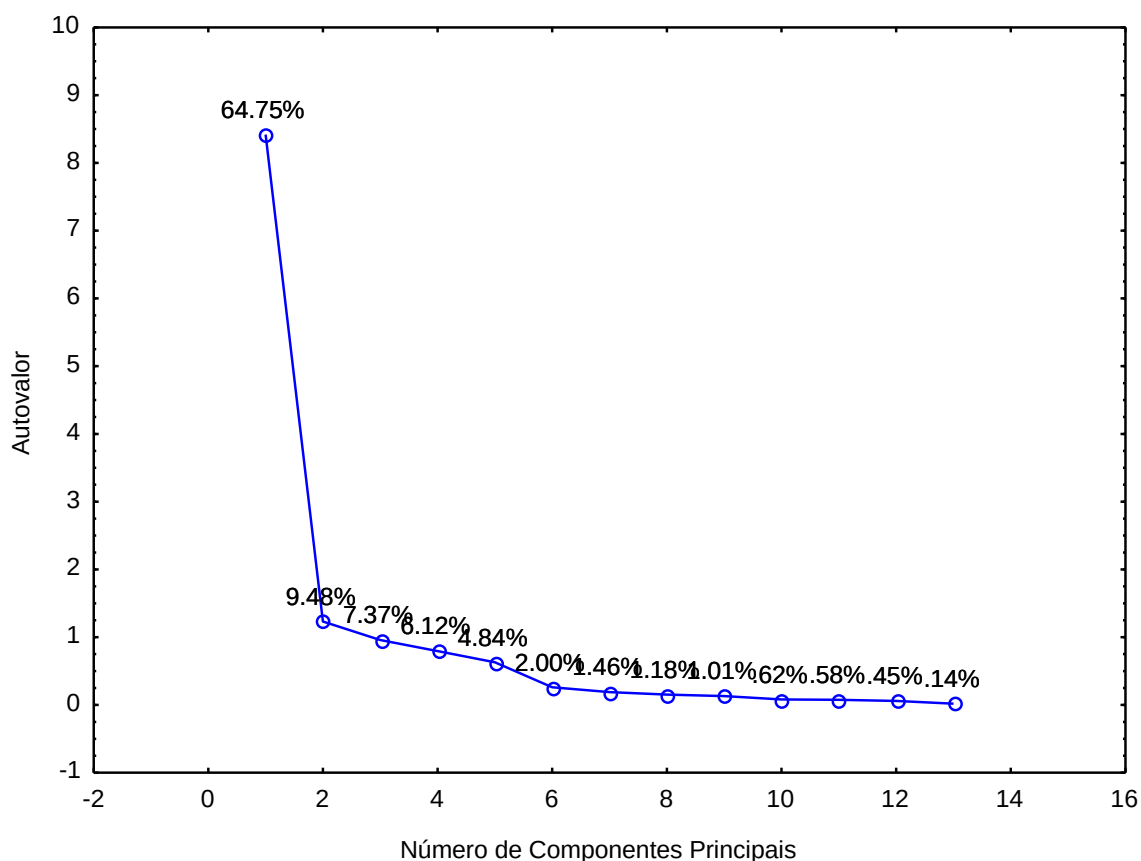
4.4.2 Análise por Componentes Principais

4.4.2.1 Definição do número de Componentes Principais

Utilizando os dados padronizados e normalizados foi realizada análise por componentes principais. A grande vantagem da utilização desse tipo de tratamento estatístico é a diminuição do número de variáveis, ou seja, o número de elementos químicos. A

Figura 21 apresenta o percentual de variância explicada por cada fator de acordo com os autovalores da matriz de covariância.

Figura 21 – Gráfico de variância explicada para análise por componentes principais das amostras de *Tillandsia recurvata* transplantadas na RMR.



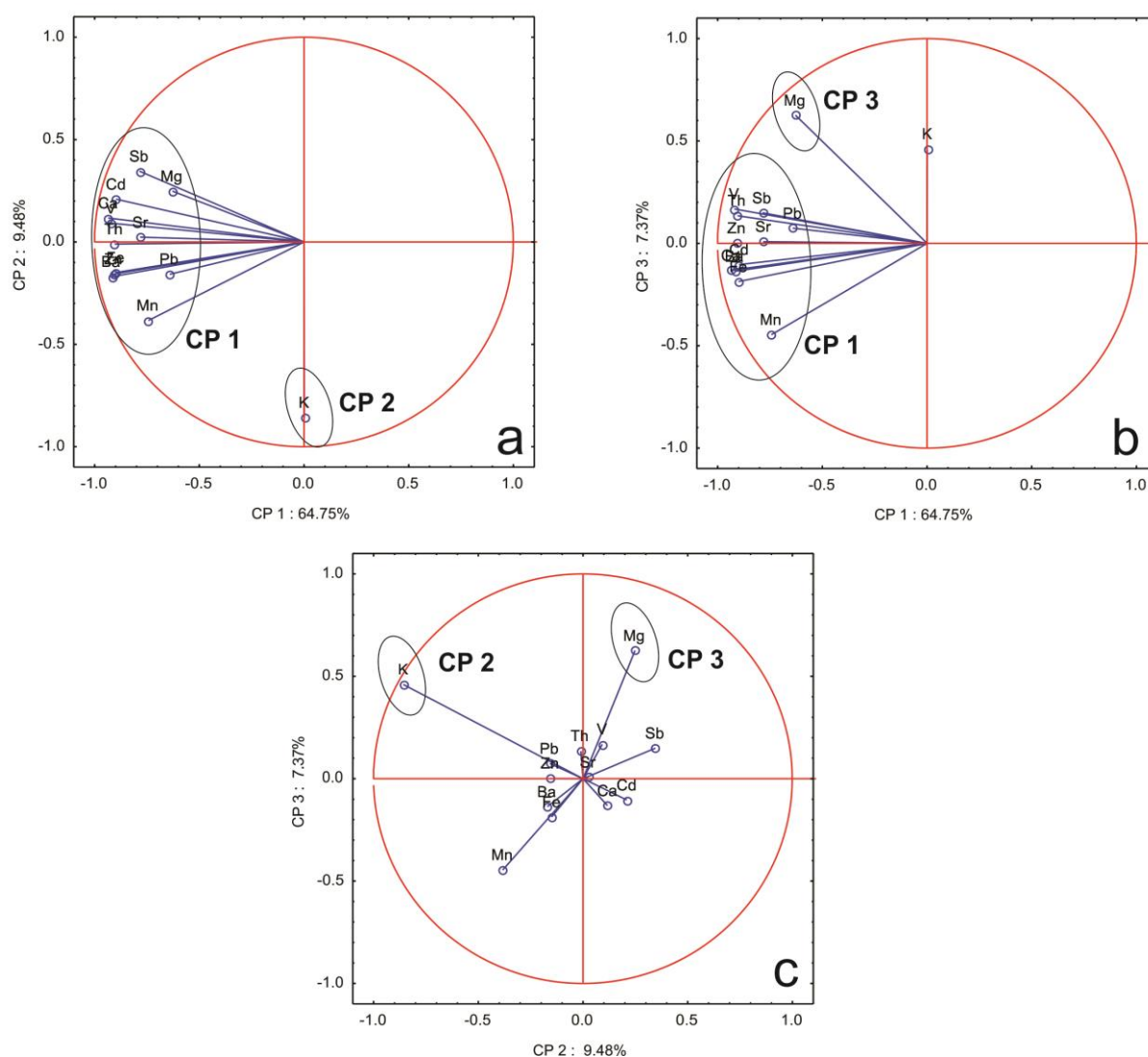
Fonte: O Autor

Para análise por componentes principais, a variância explicada deve ser a mais alta possível sem aumentar demasiadamente o número de componentes principais. De acordo com a Figura 22, a Componente Principal 1 foi responsável pela explicação de 64,75% da variância, a Componente Principal 2 por 9,48%, enquanto que a Componente Principal 3 explicou 7,37%. A utilização desses 3 fatores representa um percentual de 81,6%, reduzindo de uma avaliação de 16 elementos químicos para apenas três Componentes Principais.

4.4.2.2 Agrupamento das variáveis

A Figura 22 apresenta a relação entre os componentes principais 1, 2 e 3, em que é possível verificar as relações entre os elementos quantificados nos exemplares de *Tillandsia recurvata* transplantados para a Região Metropolitana do Recife.

Figura 22 – Relações entre as Componentes Principais 1, 2 e 3 e os elementos químicos.



Fonte: O Autor

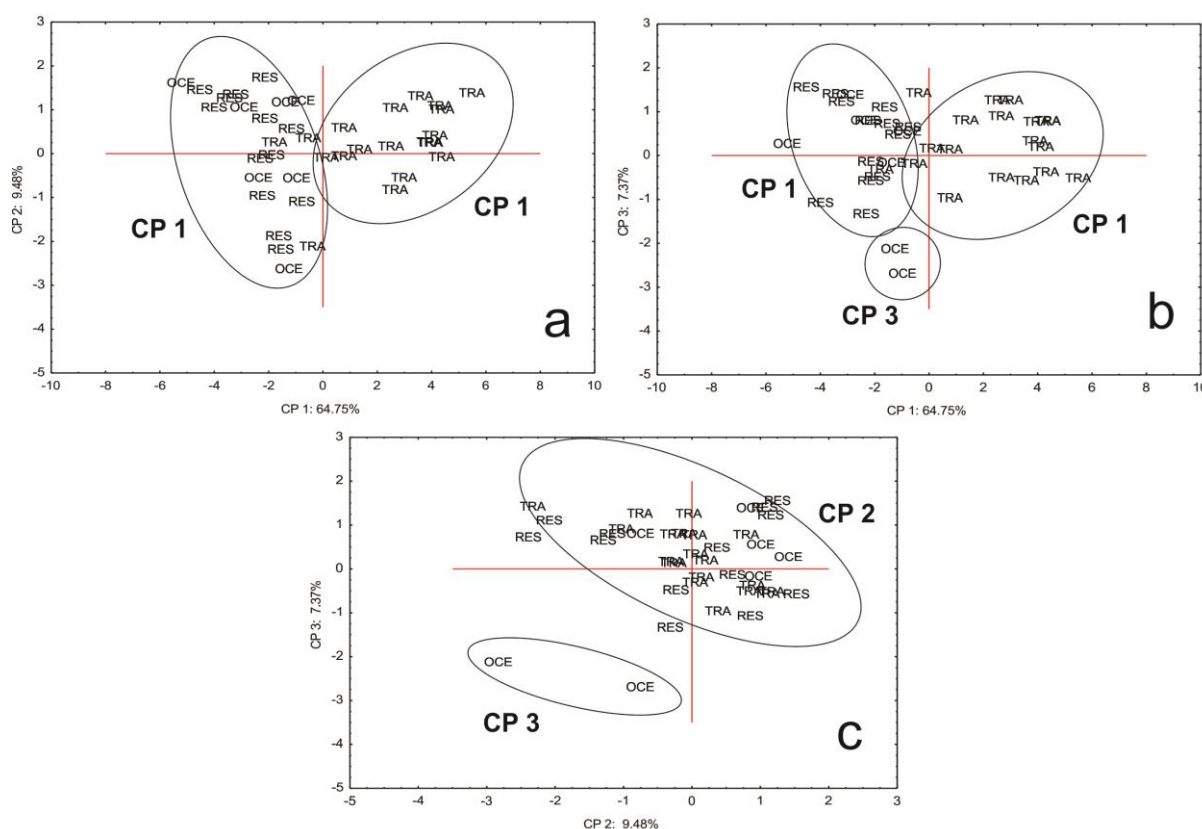
Após a análise da Figura 22 pode-se definir a característica de cada uma das Componentes Principais. A primeira (CP 1) pode estar relacionada ao material particulado em suspensão enriquecido por atividades antrópicas incluindo-se como principal contribuinte o tráfego de veículos. A segunda (CP 2) e a terceira (CP 3) possivelmente estão associadas ao

spray marinho, extremamente relevante em estudos de monitoração de poluição atmosférica em regiões costeiras e estão relacionadas com as concentrações de K e Mg respectivamente.

4.4.2.3 Agrupamento por categorias de tráfego

Com o intuito de identificar o comportamento dos pontos monitorados foram construídos os gráficos apresentados na Figura 23. Nestes gráficos os pontos monitorados são relacionados com as Componentes Principais. Verifica-se nas Figuras 23a e 23b dois grandes agrupamentos bem definidos, um englobando os pontos classificados como tráfego pesado (TRA) e outro agrupando os locais residenciais (RES) com aqueles situados próximos do mar (OCE), ambos agrupamentos estão associados a CP 1 que representa a ressuspensão de terra e poeira enriquecida com elementos associados ao tráfego de veículos. Como o potássio é elemento contribuinte para a CP 2 e sua distribuição foi uniforme nos locais monitorados, essa diferenciação não é muito evidente (Figura 23a e 23c).

Figura 23 – Agrupamentos por categoria de tráfego de acordo com os valores das CPs.



Fonte: O Autor

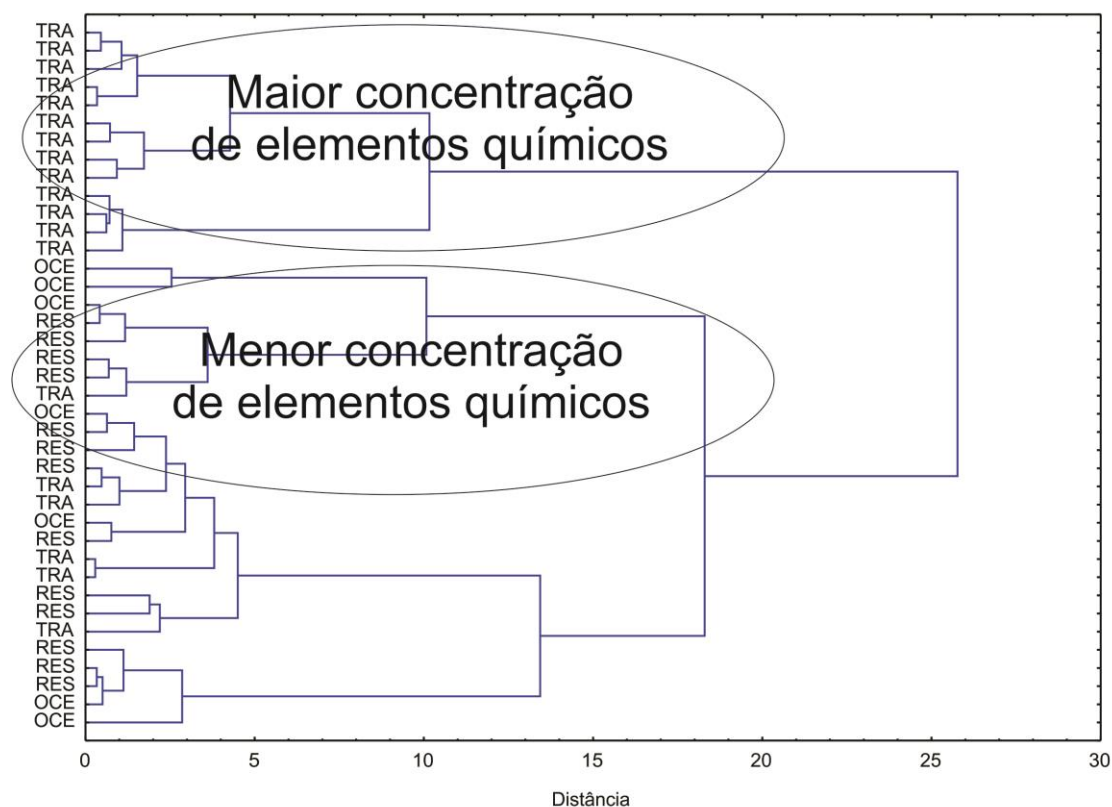
A Figura 23c correlaciona os Fatores 2 e 3, ambos ligados à influência do *spray* marinho. Os pontos monitorados agrupados pela concentração do elemento Cl (CP 3) estão localizados na parte inferior esquerda do gráfico, como por exemplo os pontos 10 e 16 que respectivamente são Pina e Candeias. Existe um grande agrupamento de pontos à direita do gráfico e representam os pontos mais influenciados pelo Fator 2, que é relacionado com a concentração de potássio encontrada nos biomonitores.

De acordo com o gráfico apresentado identifica-se claramente que os locais mais próximos da costa são mais influenciados pelo elemento Cl que os pontos mais distantes. A distribuição do elemento K sem estar ligado aos elementos terrígenos, reforça a ideia de que sua origem, assim como a do Cl, seja o *spray* marinho (CP 2 e CP 3). O agrupamento dos pontos que apresentaram maiores concentrações dos elementos ligados a CP 1 demonstra a sua relação com a ressuspensão de solo e poeira e paralelamente com o tráfego de veículos.

4.4.2.4 Análise de agrupamento

Com os valores obtidos na análise dos componentes principais foi realizada a análise de cluster com o objetivo de se conhecer o agrupamento dos pontos de amostragens de acordo com a concentração dos elementos nas amostras de *Tillandsia recurvata*. O dendrograma obtido é apresentado na Figura 24.

Figura 24 – Dendrograma dos valores das componentes principais das concentrações dos elementos químicos quantificados nos exemplares da bromélia atmosférica *Tillandsia recurvata* transplantadas na RMR



Fonte: O Autor

Por meio do dendrograma obtido pode-se identificar de forma linear o agrupamento dos elementos levando em consideração a interação entre os três fatores. Os pontos cujas concentrações dos elementos foram maiores, ou seja, os locais de monitoração situados nas regiões com maior intensidade de tráfego de veículos como por exemplo a rodovia BR-101 e PE-15, Avenidas como Caxangá e Cruz Cabugá, estão agrupados no dendrograma. Os locais monitorados que apresentaram as menores concentrações dos elementos químicos no organismos biomonitoradores também apresentaram um agrupamento bem definido.

4.4.3 Mapas de distribuição dos elementos químicos na Região Metropolitana do Recife

Mapas de distribuição dos elementos químicos Ba, Ca, Cd, Fe, K, Mg, Mn, Pb, Sb, Sr, Th, V e Zn foram construídos utilizando o programa Surfer 11 e são apresentados nas Figuras

25 a 37 respectivamente. As faixas de concentrações são apresentadas à direita da figura e as linhas de contorno demonstram os diferentes níveis de concentrações dos elementos distribuídos em toda a área monitorada da RMR.

Figura 25 – Mapa de distribuição do elemento químico Ba nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR

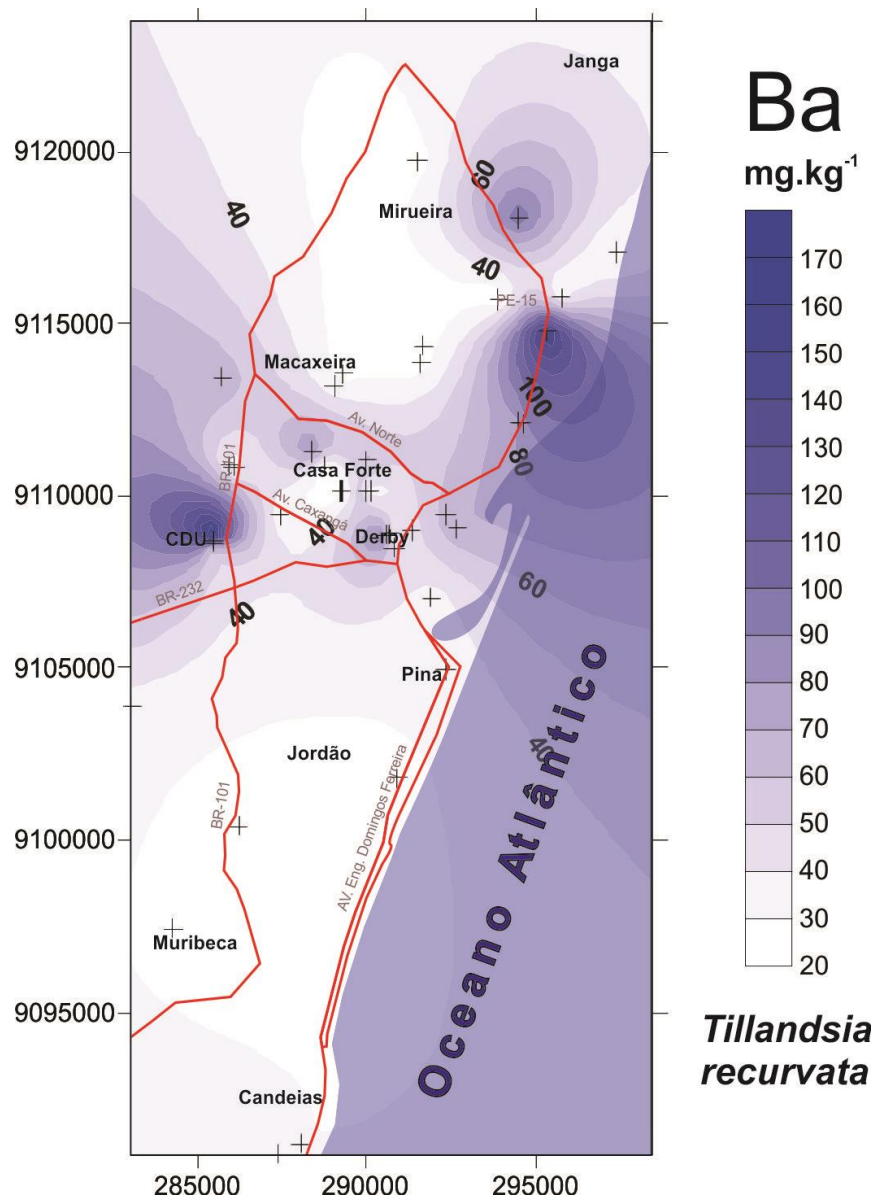
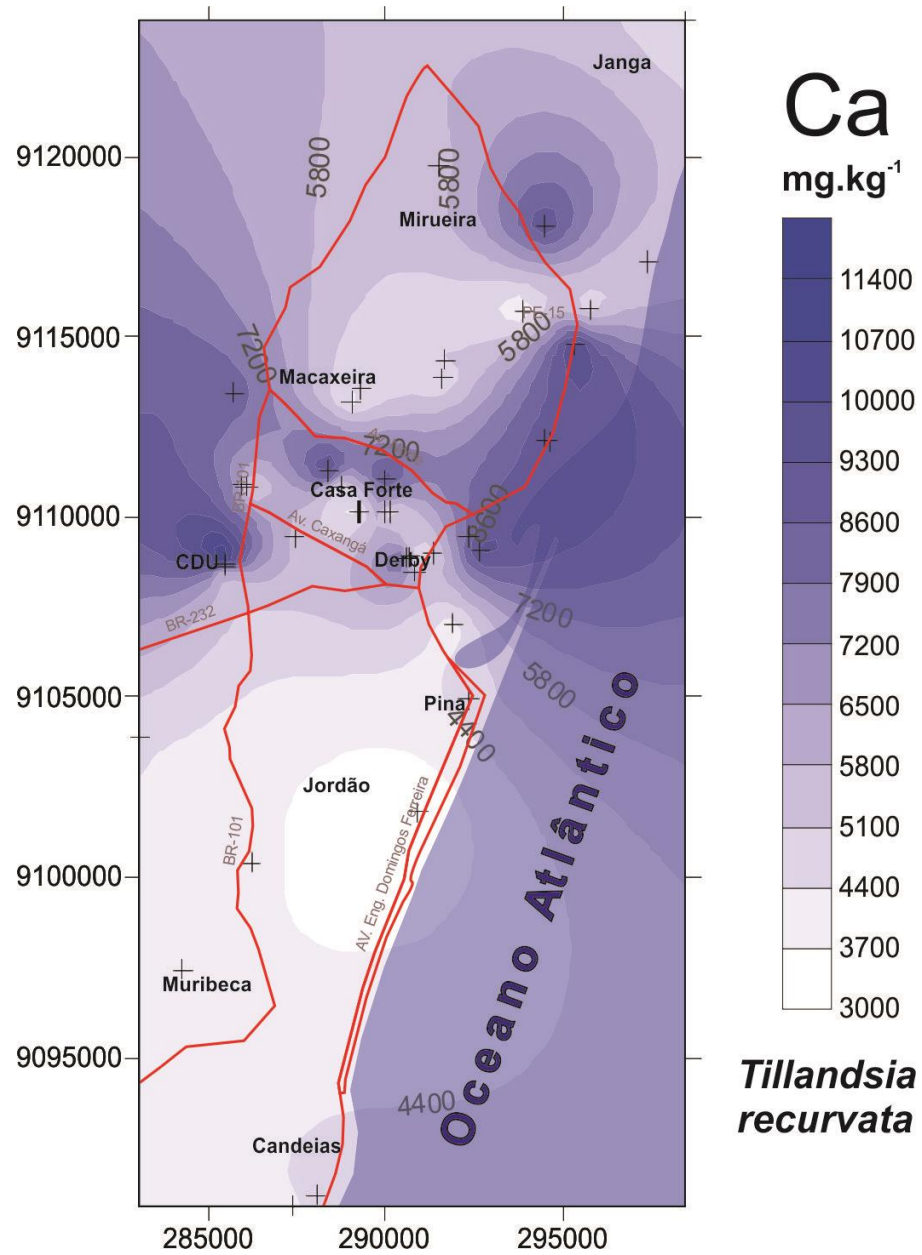
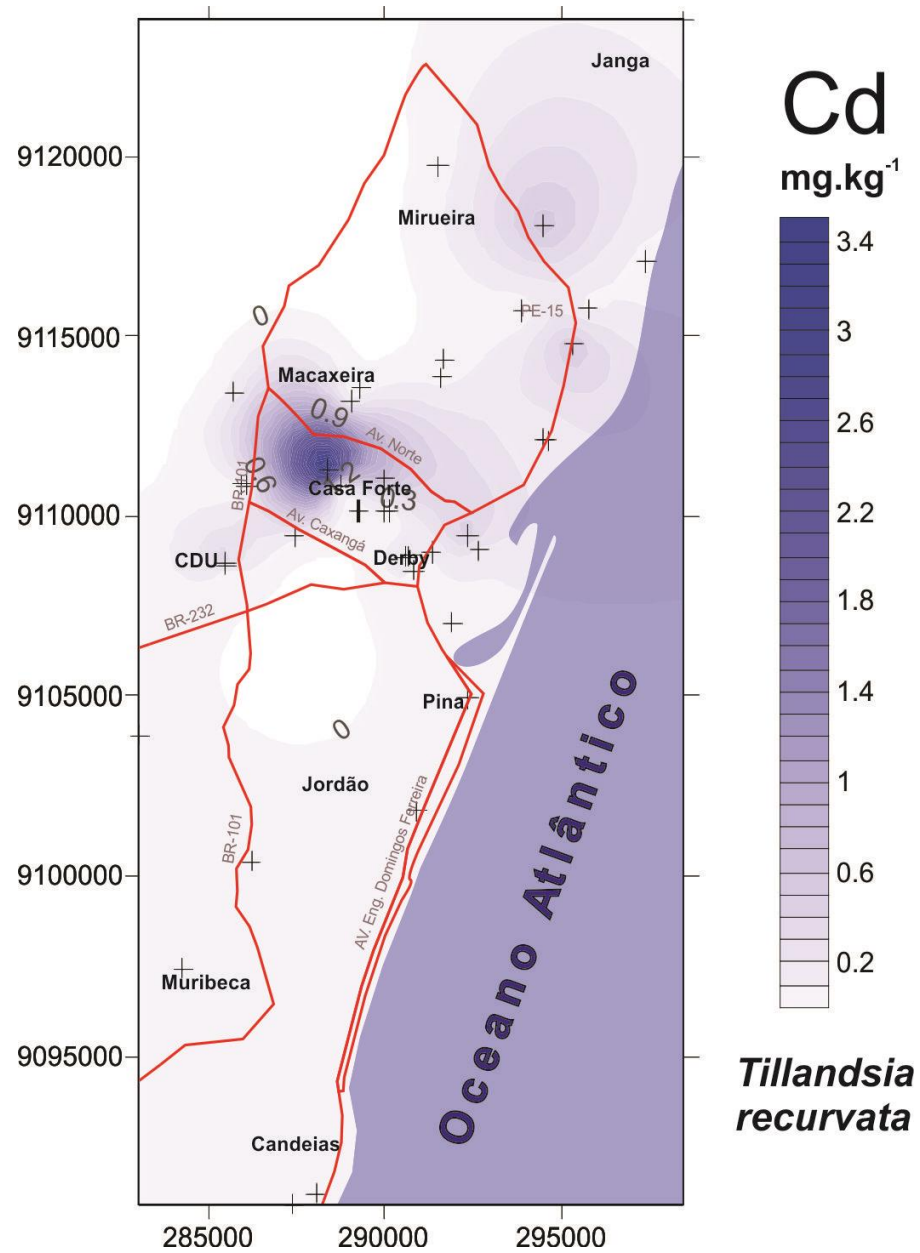


Figura 26 – Mapa de distribuição do elemento químico Ca nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR



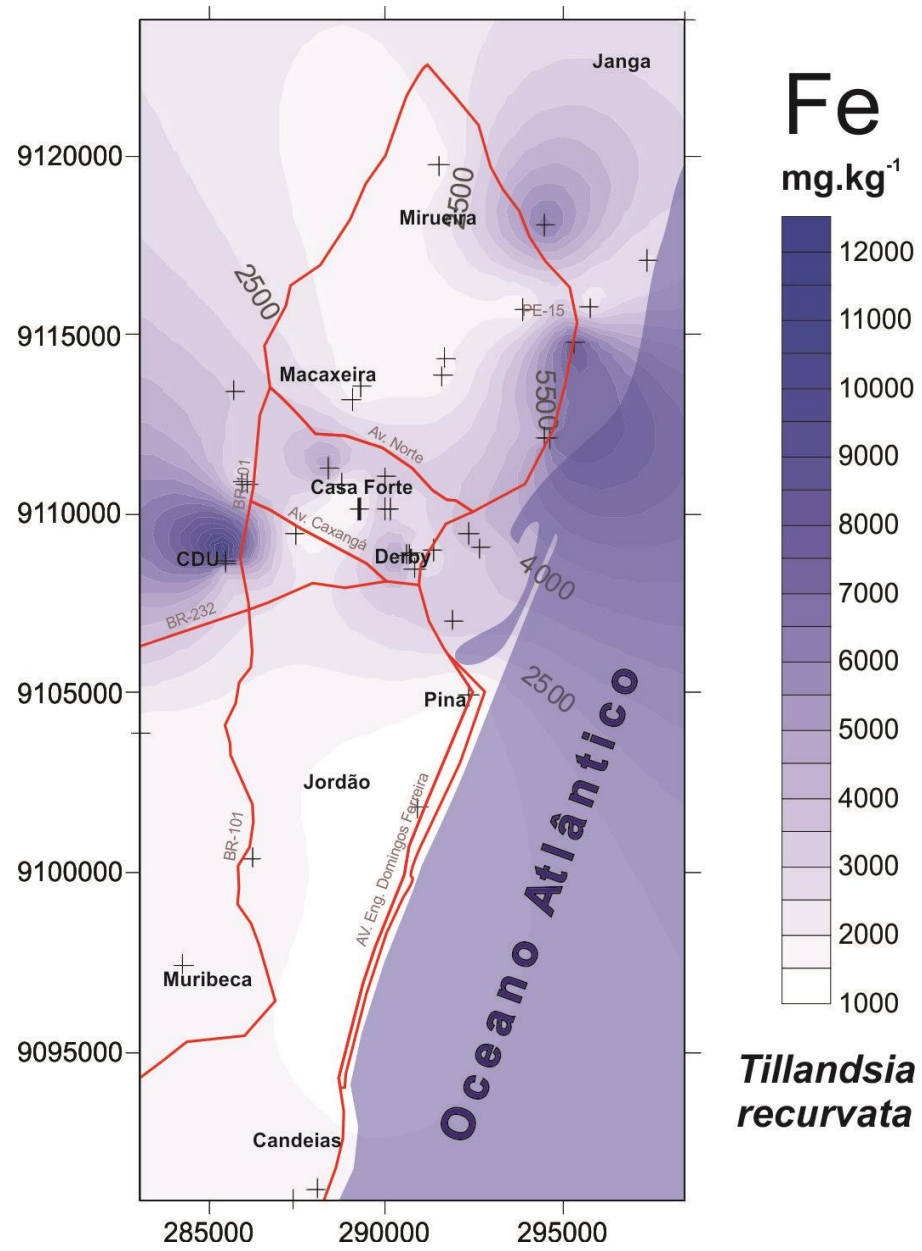
Fonte: O Autor

Figura 27 – Mapa de distribuição do elemento químico Cd nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR



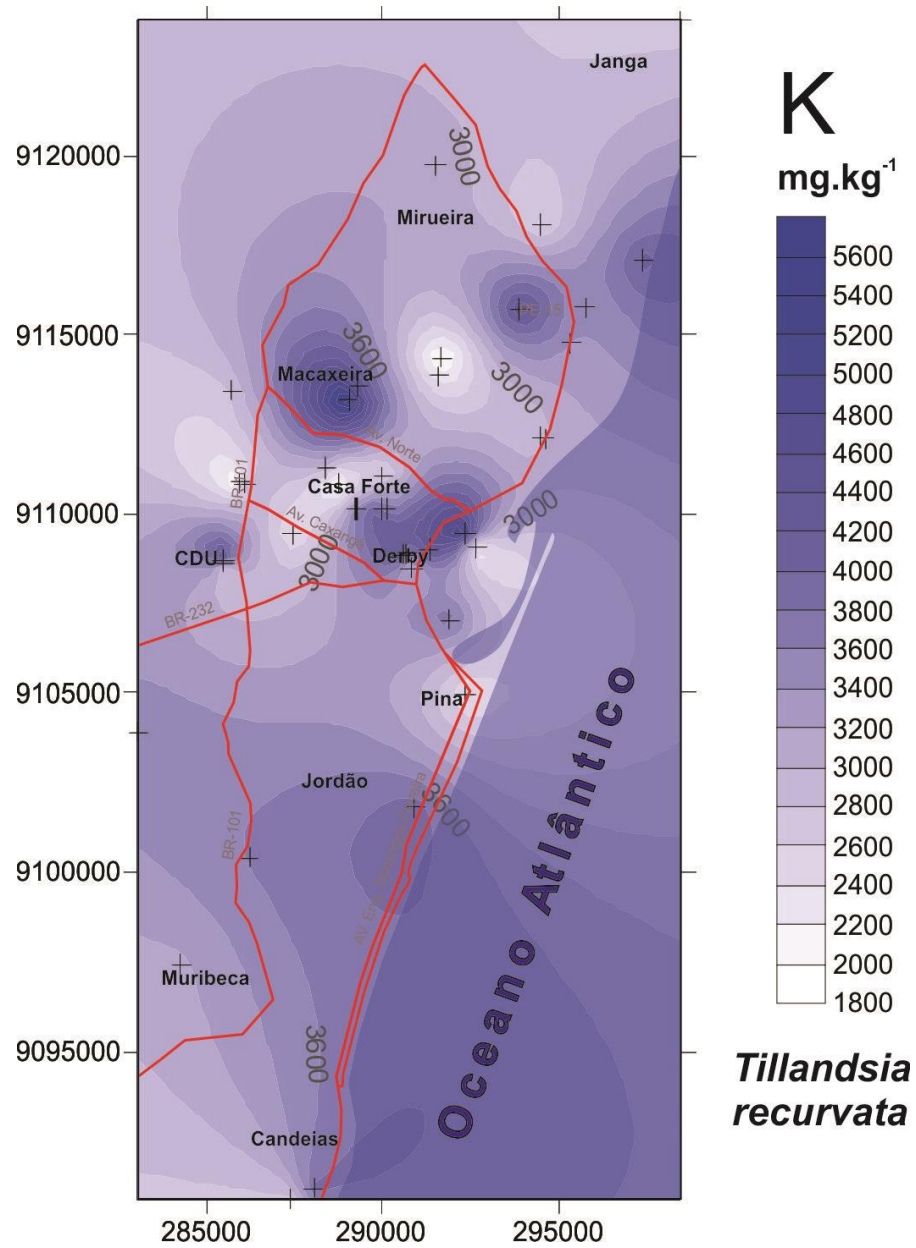
Fonte: O Autor

Figura 28 – Mapa de distribuição do elemento químico Fe nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR



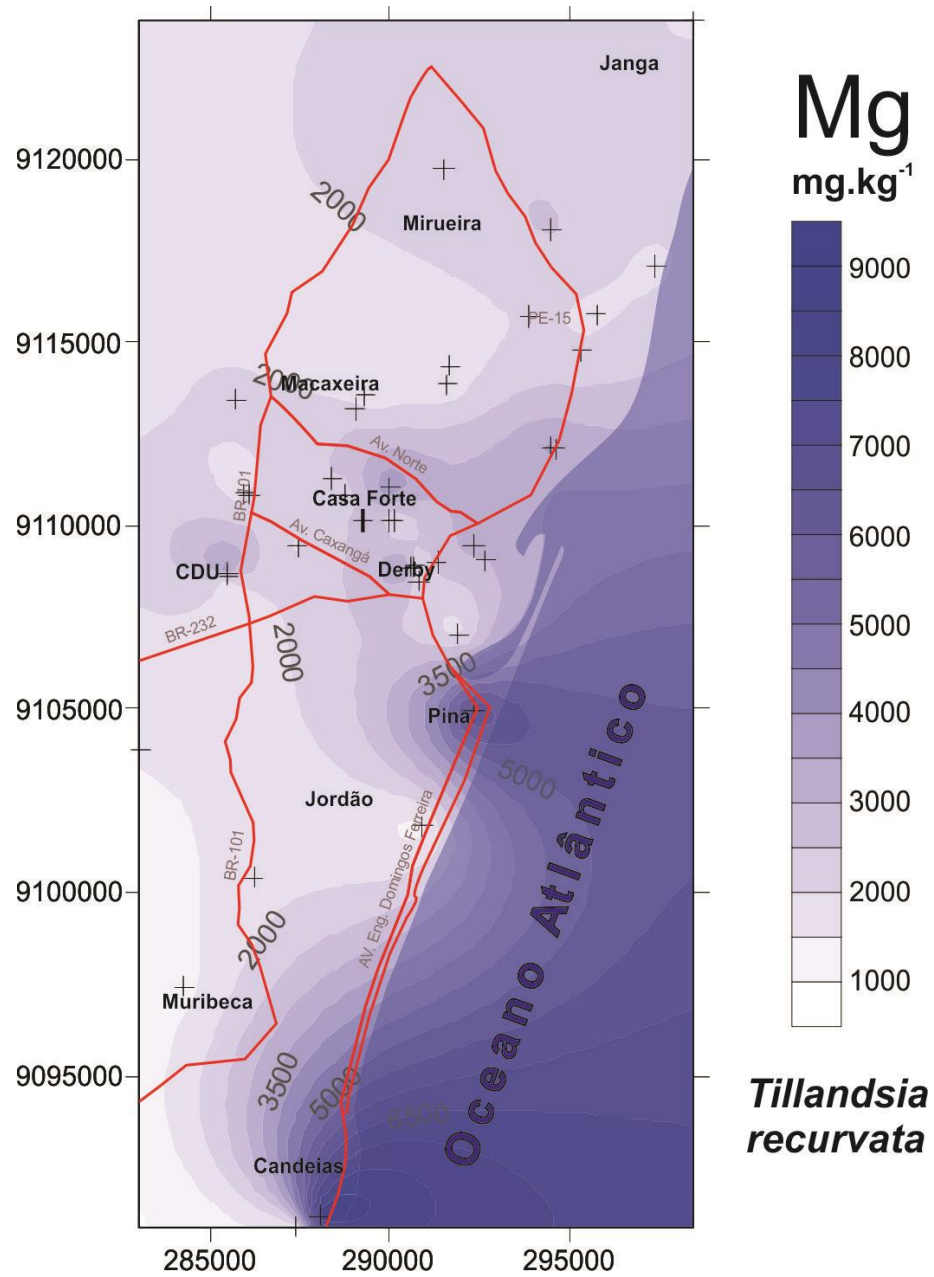
Fonte: O Autor

Figura 29 – Mapa de distribuição do elemento químico K nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR



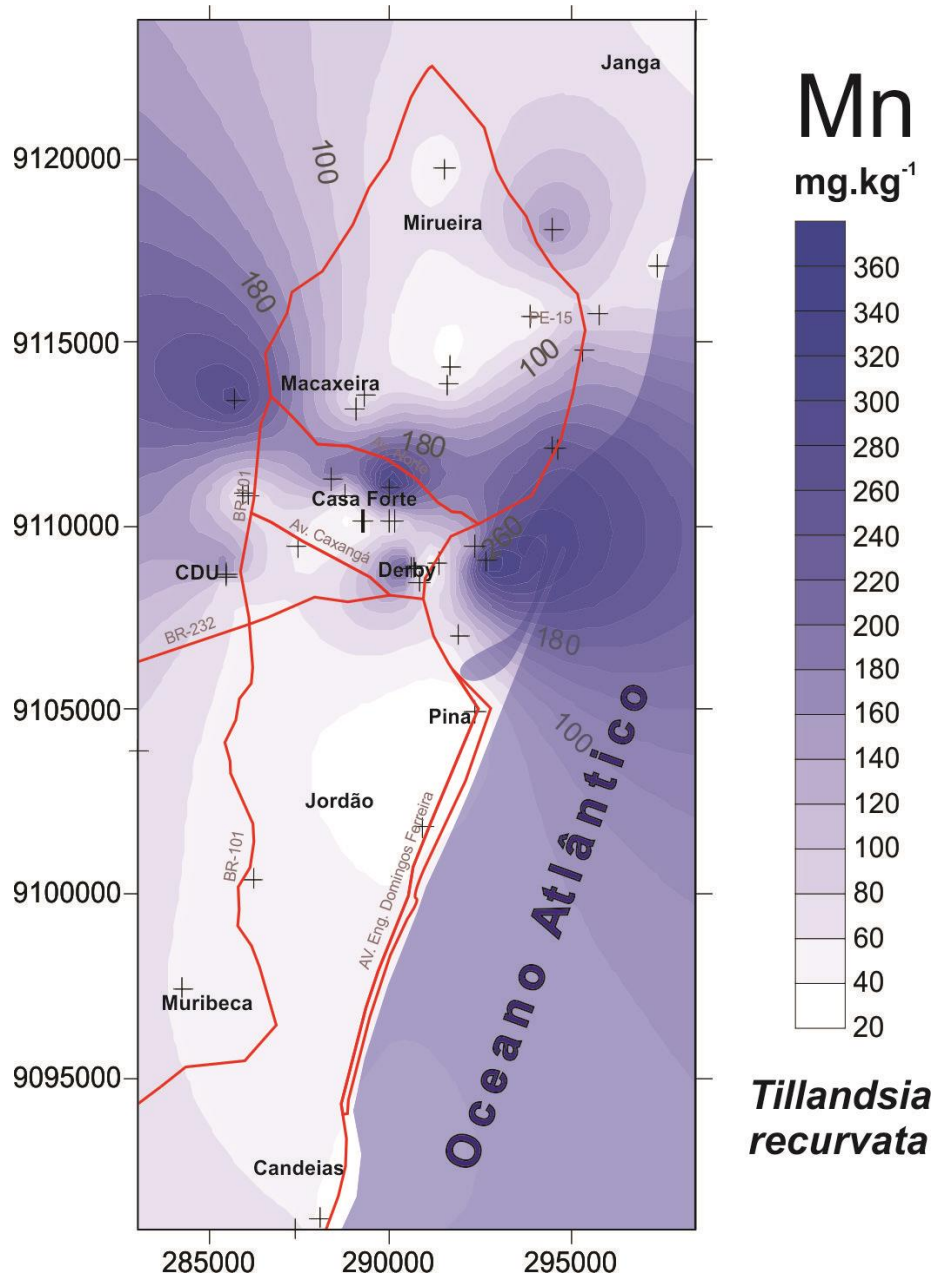
Fonte: O Autor

Figura 30 – Mapa de distribuição do elemento químico Mg nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR



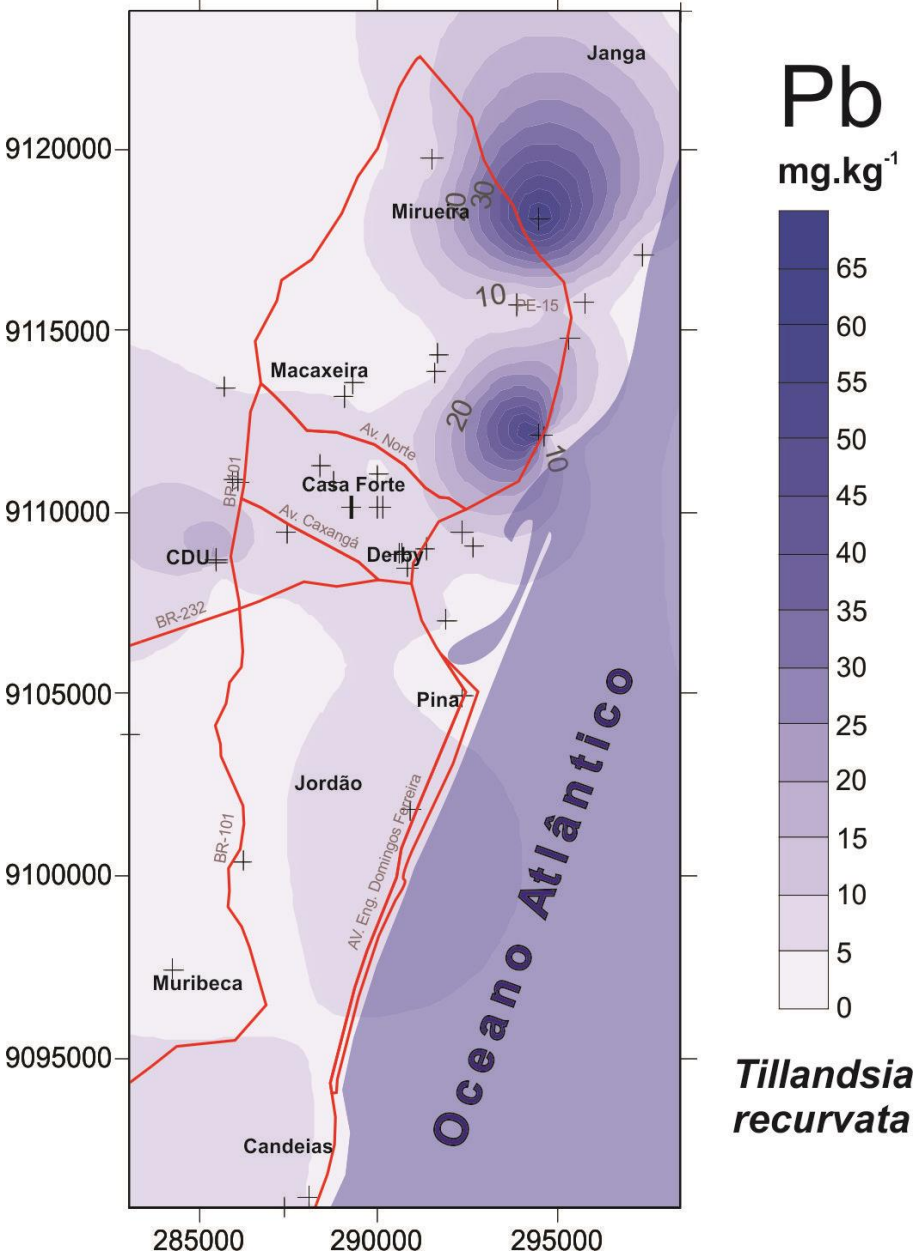
Fonte: O Autor

Figura 31 – Mapa de distribuição do elemento químico Mn nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR



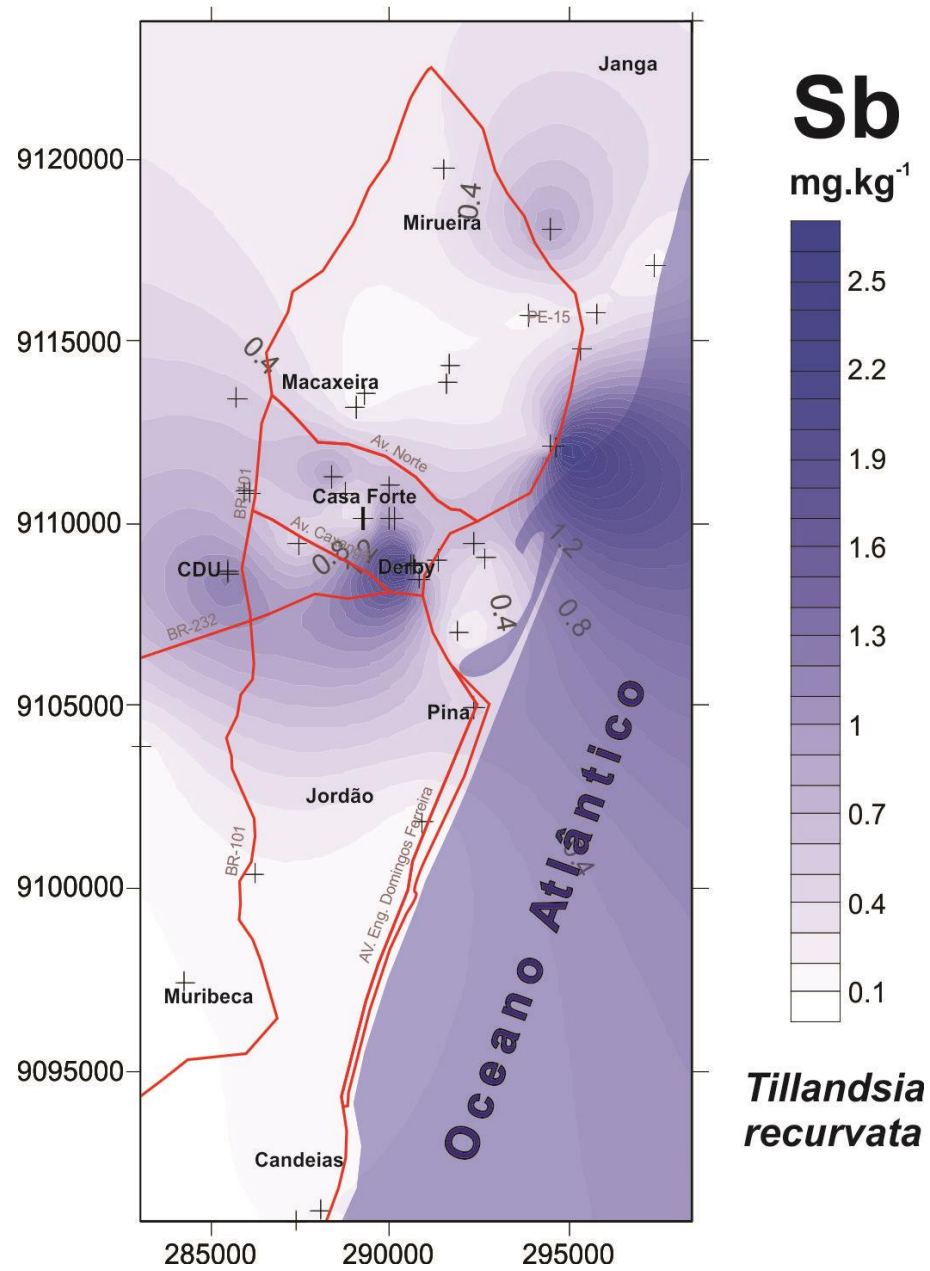
Fonte: O Autor

Figura 32 – Mapa de distribuição do elemento químico Pb nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR



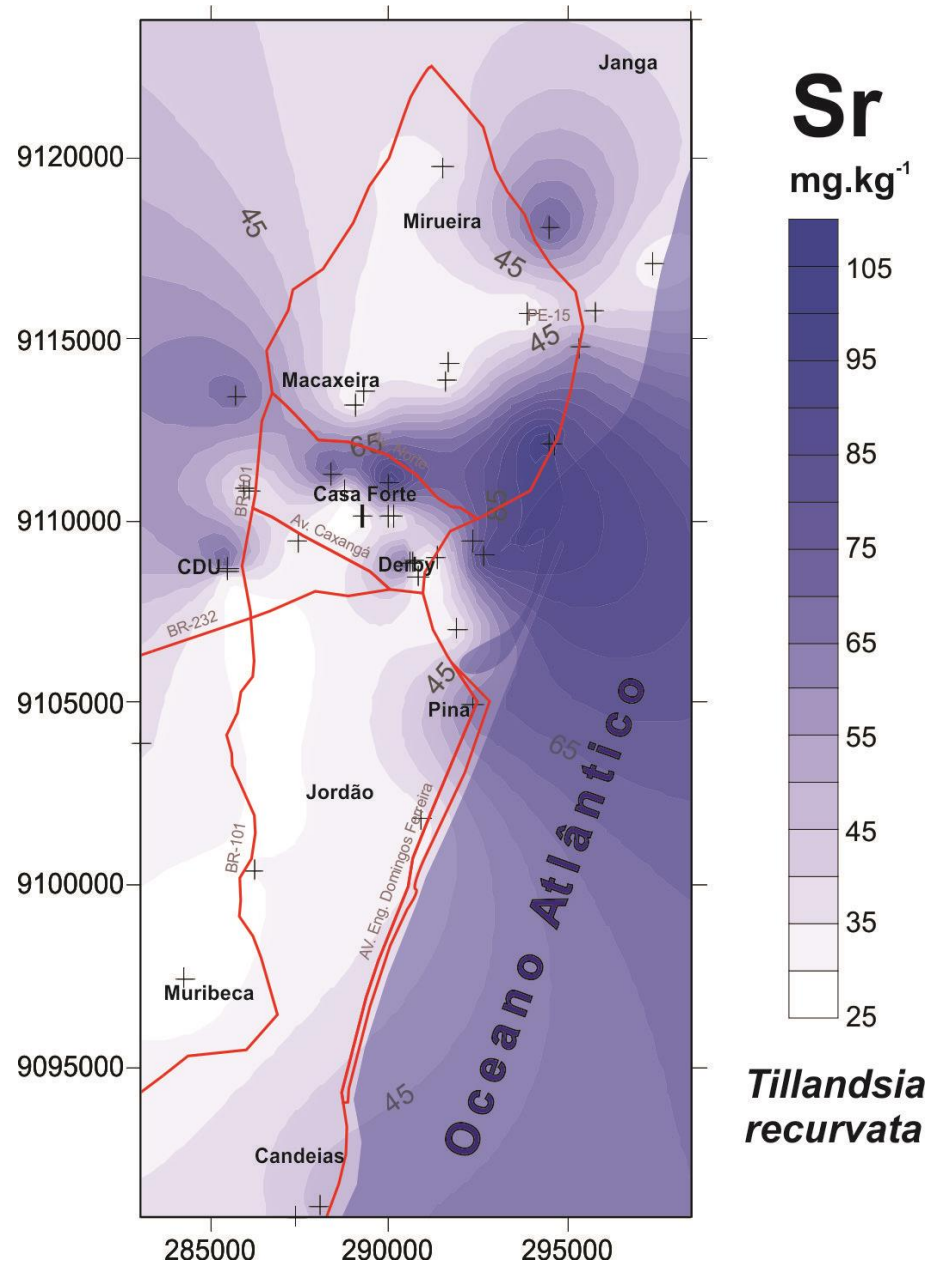
Fonte: O Autor

Figura 33 – Mapa de distribuição do elemento químico Sb nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR



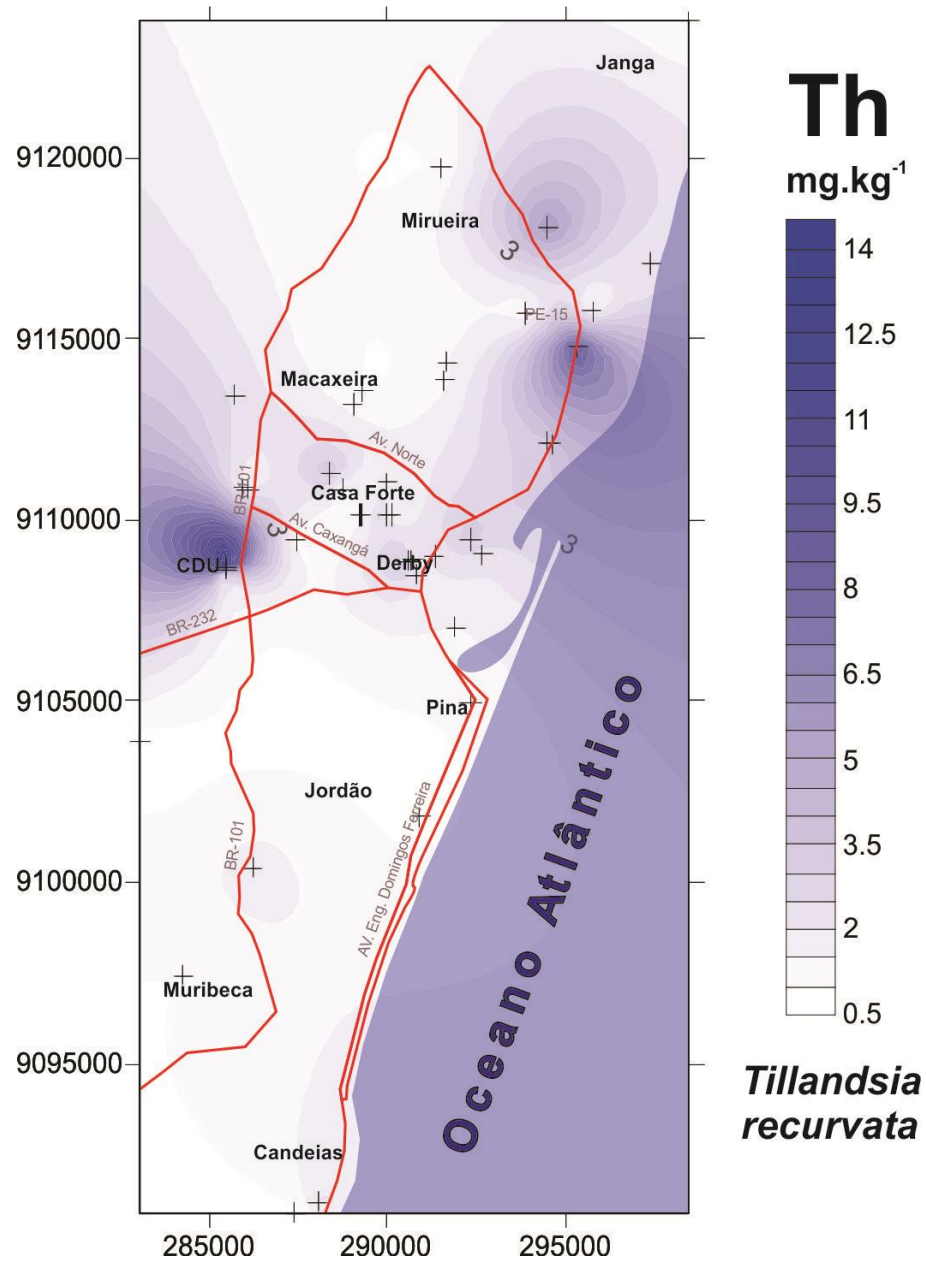
Fonte: O Autor

Figura 34 – Mapa de distribuição do elemento químico Sr nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR



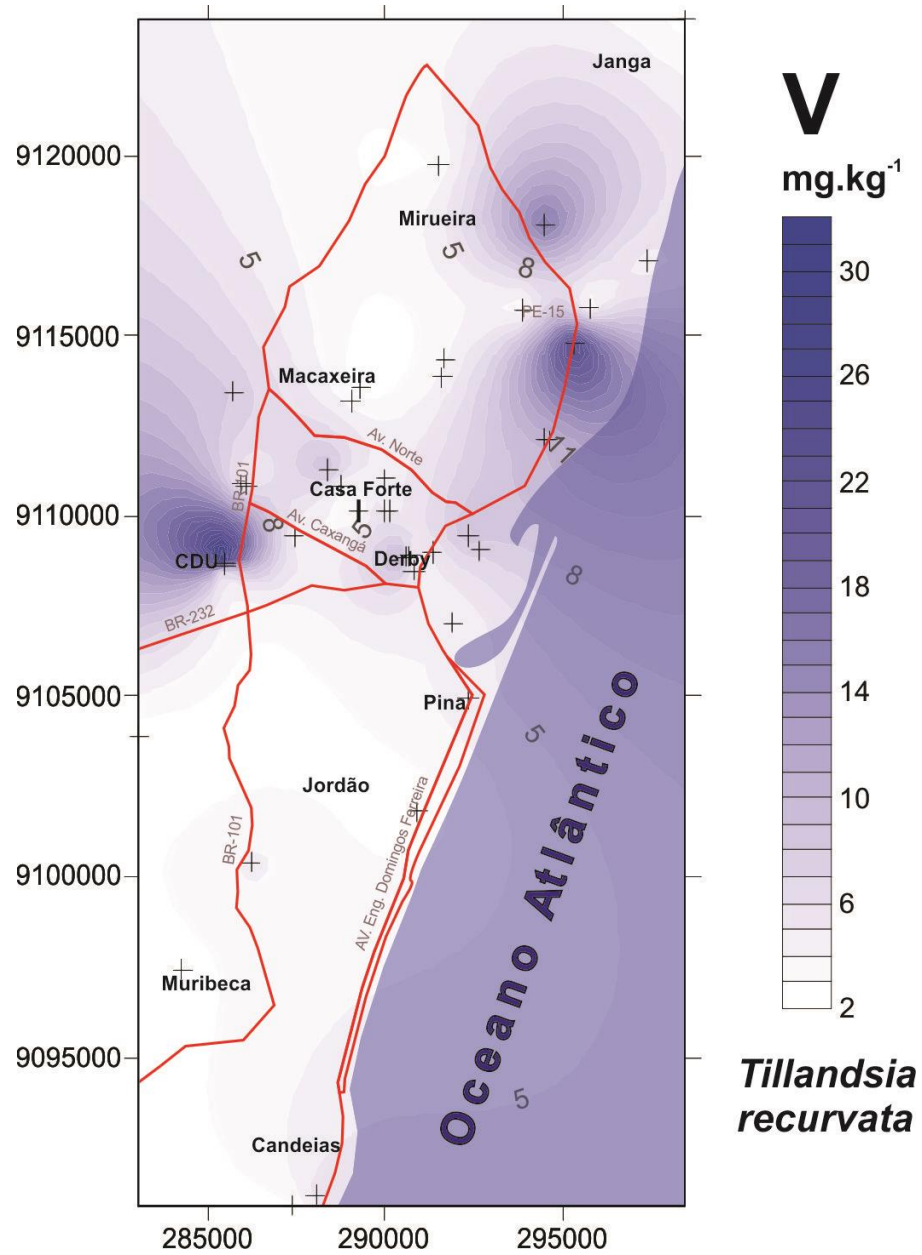
Fonte: O Autor

Figura 35 – Mapa de distribuição do elemento químico Th nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR



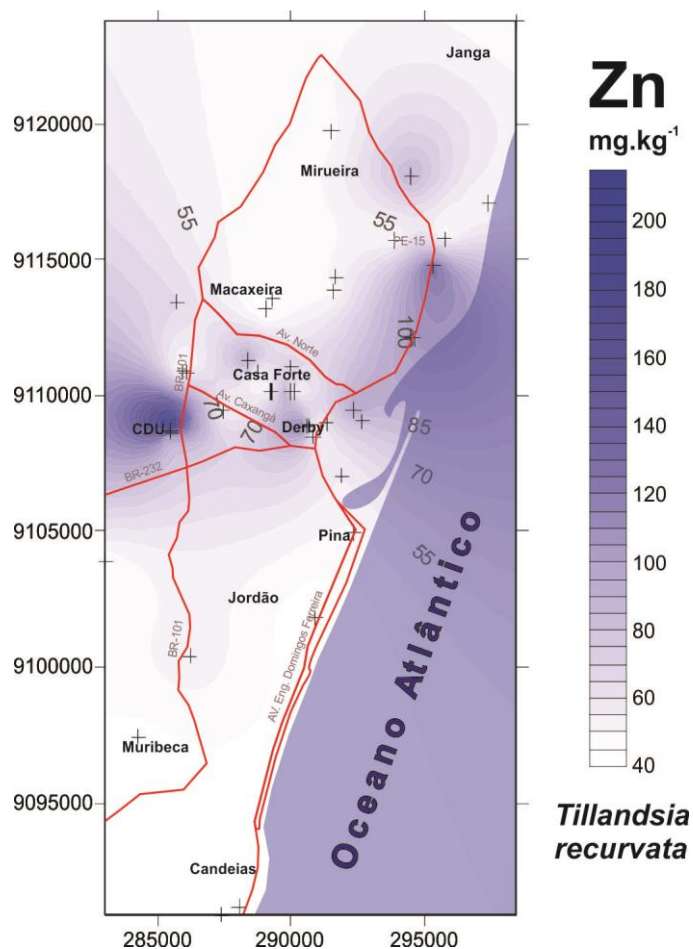
Fonte: O Autor

Figura 36 – Mapa de distribuição do elemento químico V nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR



Fonte: O Autor

Figura 37 – Mapa de distribuição do elemento químico Zn nas unidades experimentais de *Tillandsia recurvata* transplantadas para a RMR



Fonte: O Autor

Pode-se observar nos mapas que locais com maior intensidade de tráfego de veículos apresentaram maiores concentrações de elementos químicos nos organismos biomonitores. Pontos de biomonitoração localizados em regiões de maior altitude apresentaram as menores concentrações, assim como aqueles situados mais próximos da costa. Como em toda região costeira, os pontos localizados mais próximos do mar apresentam uma forte influência do *spray* marinho o que pode ser evidenciado pelo mapa de distribuição do Mg. Este elemento, assim como o Cl ou Na, são elementos assinatura da contribuição do *spray* marinho para a atmosfera urbana (SILVA, 2012).

Outro elemento químico que também pode estar relacionado com o *spray* marinho é o potássio. Este elemento químico apresentou uma distribuição uniforme nos locais monitorados da RMR, com concentrações variando entre 5860 mg kg⁻¹ e 1820 mg kg⁻¹. Apesar deste elemento ser bastante abundante na crosta terrestre a análise dos componentes

principais não permitiu agrupá-lo com os elementos terrígenos (CP 1). Assim, a fonte mais provável deste elemento para atmosfera urbana da RMR é a contribuição marinha.

O elemento químico cádmio apresentou uma distribuição singular. O ponto situado na praça de Casa Forte apresentou a maior concentração desse elemento químico.

O chumbo apresentou uma distribuição diferente dos demais elementos. As maiores concentrações foram encontradas nos pontos localizados na cidade de Paulista e Olinda, em rodovias como a PE15. Apesar do chumbo ter sido banido da gasolina como aditivo no Brasil desde 1992 ele está presente na RMR, podendo ser proveniente de desgaste de peças dos veículos, do solo ou mesmo da poeira em suspensão.

A distribuição dos elementos nas localidades estudadas da RMR demonstra o agrupamento dos elementos Ba, Fe, Th, V e Zn, sendo originados provavelmente de uma mesma fonte. Os elementos bário, ferro e zinco, por exemplo, estão presentes nas peças dos carros. Bário, por sua vez, é atualmente considerado um marcador em estudos de poluição para o desgaste de pneus, enquanto que o ferro e o zinco, podem ser provenientes de aditivos no óleo do motor, desgastes de freios e pneus (LIMBECK; PULS, 2010).

De acordo com os mapas, a distribuição dos elementos Ca, Mn e Sr se deu nos pontos com maiores intensidades de tráfego como a rodovia BR101, Avenida Caxangá, Agamenon Magalhães e Cruz Cabugá, indicando assim uma provável associação desses elementos com o tráfego de veículos. Manganês e Cálcio são alguns dos componentes dos freios dos automóveis, estando também este último presente como aditivo em óleos para motores.

A distribuição mais significativa de antimônio se deu nos pontos mais centrais da RMR: a grande quantidade de veículos e de edifícios contribuem para manter os materiais particulados em suspensão, diminuindo assim a capacidade de dispersão dessas partículas, o que resulta em uma maior concentração desses elementos no ar. O antimônio está comumente associado ao desgaste de freios e pneus, assim como é usado como aditivo em óleos do motor e combustível.

Dentre todos os pontos monitorados aqueles situados as margens da rodovia BR 101 apresentaram as maiores concentrações dos elementos químicos estudados, o que confirma a hipótese de que os veículos são grandes contribuintes para a emissão de elementos para a atmosfera urbana da RMR.

4.5 Monitoração da distribuição de elementos químicos na atmosfera da RMR utilizando o líquen *Cladonia verticillaris*.

A estatística descritiva das unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR e quantificadas por meio das técnicas analíticas ICPMS e EDXRF é apresentada na Tabela 10. Nessa tabela constam as médias das concentrações dos elementos químicos (mg kg^{-1}), valores máximo e mínimo e o desvio padrão (DP).

Tabela 10 – Estatística descritiva das unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas na RMR.

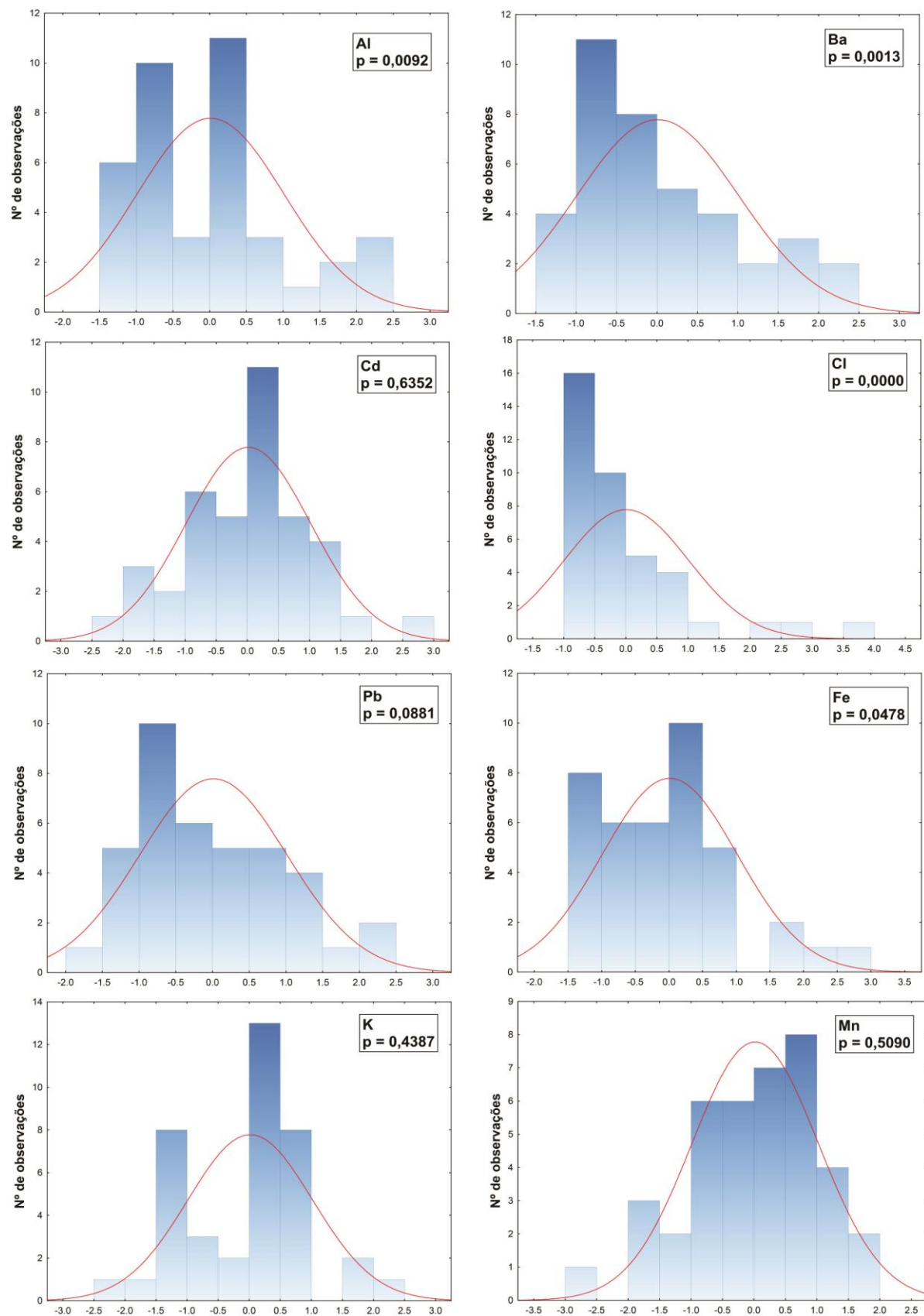
Elemento	Média	Máximo	Mínimo	DP
Al	2130	10960,9	460,8	2472,59
Ba	19,1	184,1	1,86	32,25
Cd	0,18	1,8	0,056	0,27
Cl	3560	41972,7	161,2	7603,87
Fe	1180	6151,5	257	1176,15
K	1060	2204,1	629,8	313,36
Mn	75	104,3	63,4	8,7
P	370	492	317,1	39,4
Pb	3,1	11,2	0,98	2,08
Sb	0,57	2,7	0,027	0,7
Sr	11,9	31,4	4,6	7,17
Th	0,82	6,4	0,14	1,18
V	2,7	13,9	0,65	2,87
Zn	50	62,9	38,5	5,54

Fonte: O Autor

4.5.1 Transformação e normalização dos dados

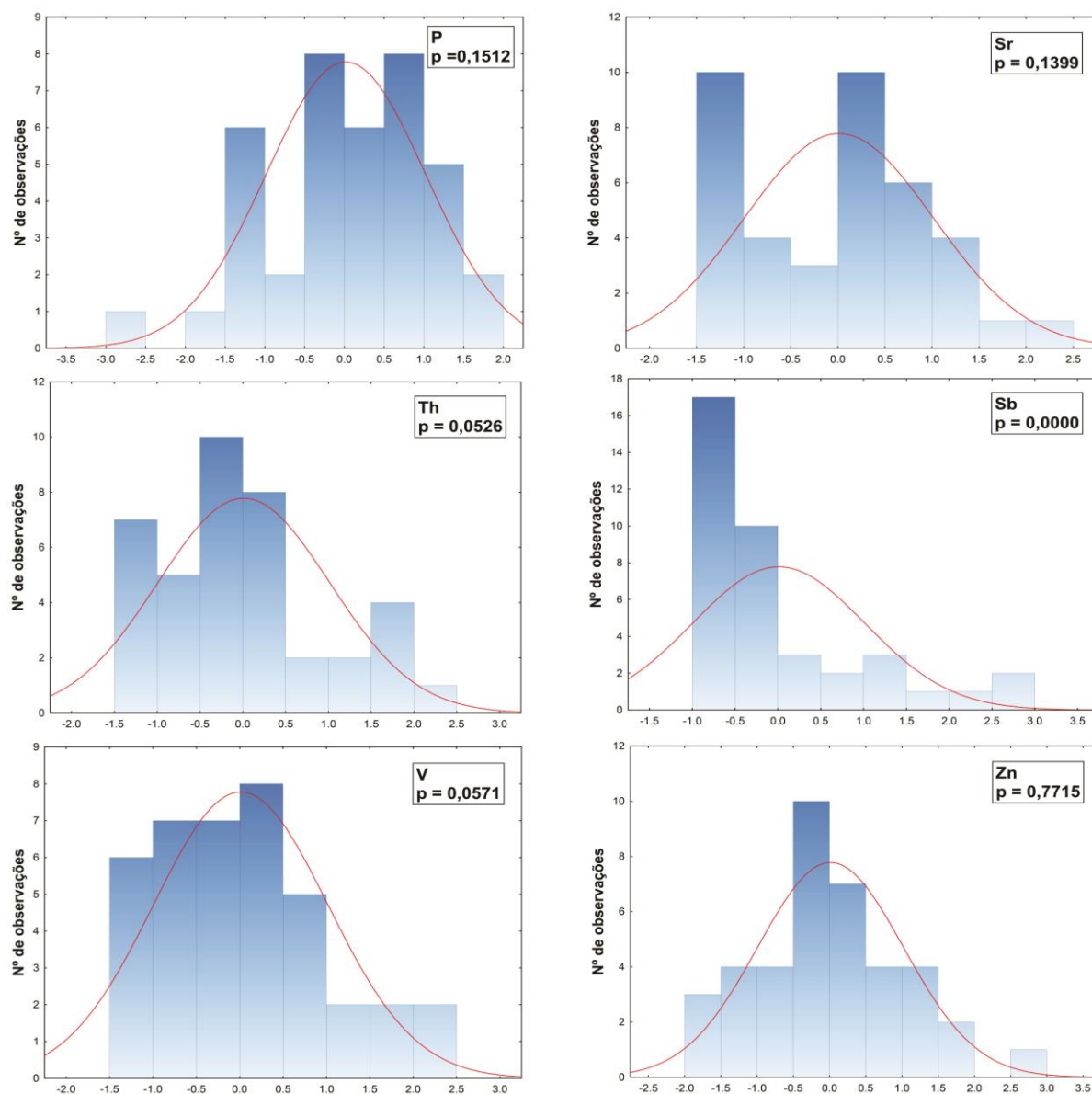
Com o objetivo de identificar possíveis fontes de contaminantes na atmosfera urbana da RMR, os dados foram transformados e normalizados para que pudesse ser aplicada a estatística multivariada. Os histogramas obtidos são apresentados nas Figuras 38 e 39.

Figura 38 - Histograma da distribuição dos dados transformados e normalizados de *Cladonia verticillaris* para os elementos químicos Al, Ba, Cd, Cl, Pb, Fe, K e Mn



Fonte: O Autor

Figura 39 - Histograma da distribuição dos dados padronizados e normalizados de *Cladonia verticillaris* para os elementos químicos P, Sr, Th, Sb, V e Zn.



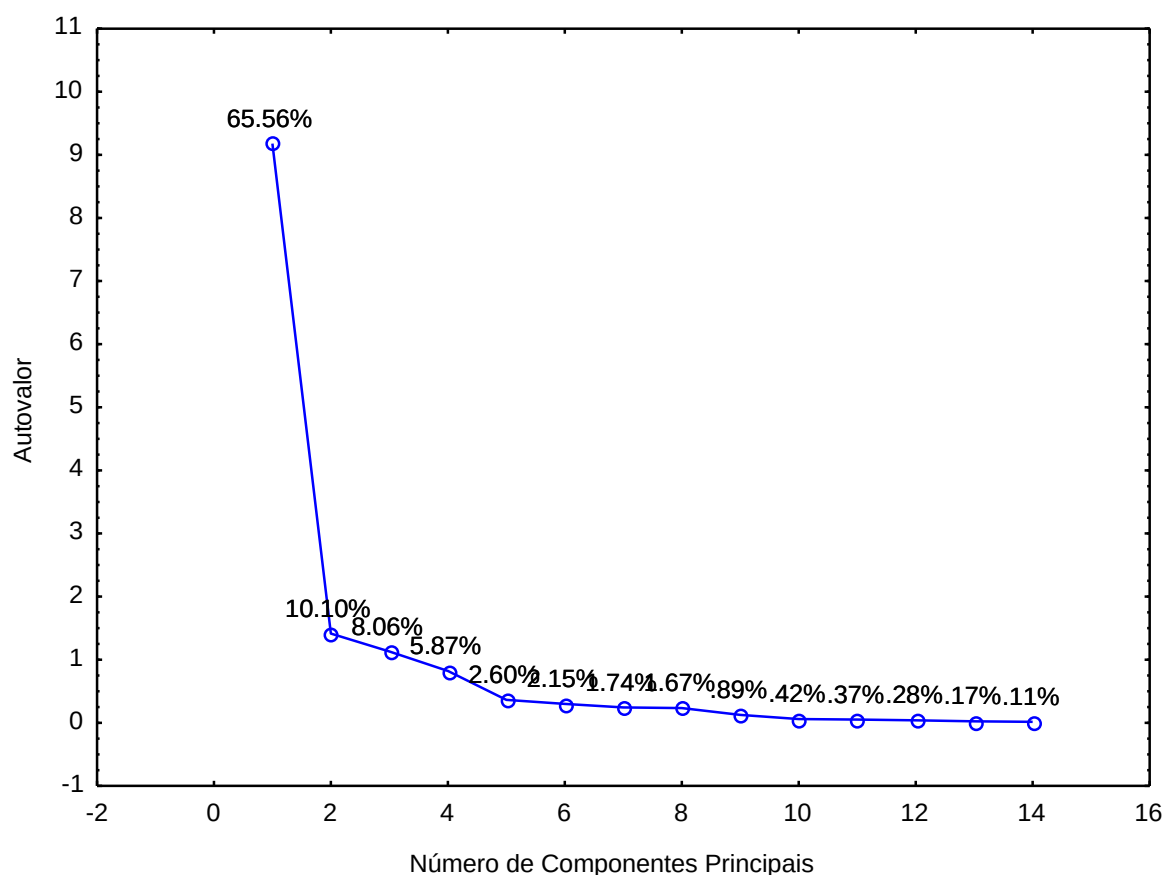
Fonte: O Autor

4.5.2 Análise por Componentes Principais

4.5.2.1 Definição do número de Componentes Principais

Com os dados padronizados e normalizados foi realizada a análise por componentes principais. A grande vantagem da utilização desse tipo de tratamento estatístico é a diminuição do número de variáveis, neste caso o número de elementos químicos. O gráfico apresentado na Figura 40 apresenta o percentual de variância explicada por cada fator.

Figura 40 – Gráfico de variância explicada



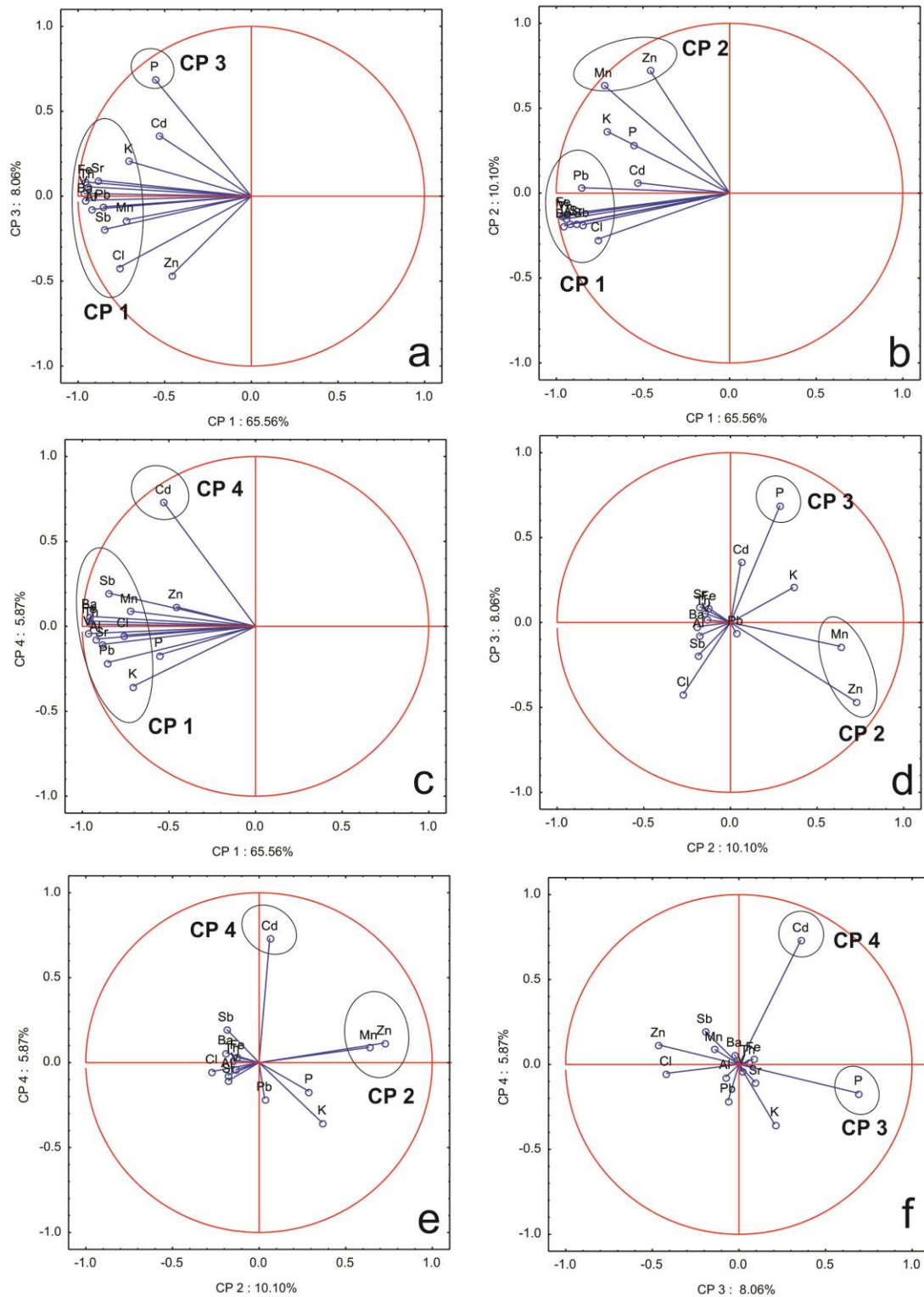
Fonte: O Autor

Para análise por componentes principais foram selecionados quatro fatores, a Componente Principal 1 correspondente a 65,56% da variância, a Componente Principal 2 responsável por 10,10%, a Componente Principal 3 por 8,06% e a Componente Principal 4 com 5,87%, Esses quatro fatores respondem por 89,59% da variância dos dados. Um número maior de componentes principais (CP) foi utilizado para o líquen quando comparado com a Bromeliaceae, devido a componente 4 estar associada a um metal considerado tóxico, o cádmio (sessão 4.5.2.2). Apenas o líquen apresentou essa CP, o que reforça a ideia de diferenças de acumulação entre os dois organismos.

4.5.2.2 Agrupamento das variáveis

A Figura 41 apresenta a relação entre os componentes principais 1, 2, 3 e 4, onde se pode verificar as relações entre os elementos quantificados nos exemplares do líquen *Cladonia verticillaris* transplantados na Região Metropolitana do Recife.

Figura 41 – Valores das Componentes Principais 1, 2, 3 e 4.



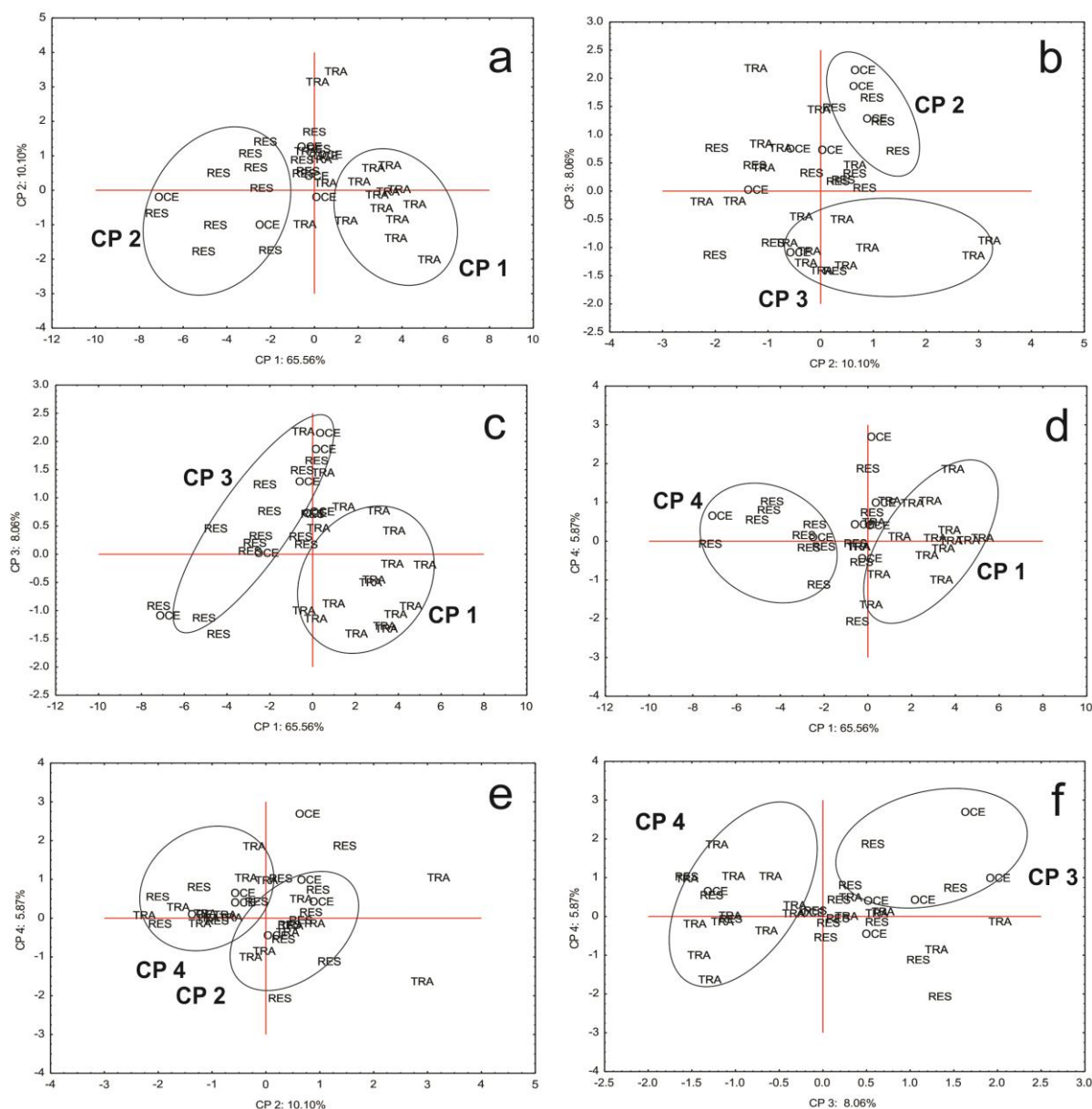
Fonte: O Autor

Após a análise dos gráficos (Figura 41) foram definidas as características de cada uma das Componentes Principais. Assim como foi visto na biomonitoração utilizando *Tillandsia recurvata*, a Componente Principal 1 (CP 1) correlaciona os elementos químicos Cl, Fe, V, Ba, Al, Sb, Sr, Th e Pb (Figura 41a, 41b e 41c) e pode estar relacionada ao material particulado em suspensão. Este apresenta características de enriquecimento por atividades antrópicas incluindo-se como principal contribuinte o tráfego de veículos. A segunda (CP 2) também pode estar associada a fatores antropogênicos devido ao agrupamento dos elementos Mn e Zn (Figura 41b, 41d e 41e). Já a terceira (CP 3) está associada ao elemento fósforo (Figura 41a e 41d e 41f), podendo estar relacionado a locais com maior disponibilidade desse elemento, enquanto que a quarta componente (CP 4) encontra-se associada a atividades antropogênicas, devido a sua correlação com o Cd (Figura 41c e 41e e 41f). A grande diferença observada entre as CP geradas para os dois biomonitores é que os resultados obtidos para o líquen apresentaram uma maior separação dos elementos, ou seja, enquanto que nas CP das bromélias o Zn e Mn estavam associados aos elementos terrígenos, a CP dos líquens apresentou esses dois grupos separados. Outro ponto a ser ressaltado é a CP 4 do líquen servindo na identificação de pontos com maiores concentrações de cádmio, um metal considerado tóxico.

4.5.2.3 Agrupamento por categorias de tráfego

Com o intuito de identificar o comportamento dos pontos monitorados foram construídos os gráficos apresentados na Figura 42. Nestes, os pontos monitorados são relacionados com as CP. Verifica-se que os pontos que apresentaram as maiores concentrações dos elementos químicos analisados estão associados a CP 1 (Figura 42a, 42c e 42d). Os locais monitorados onde as concentrações dos elementos Mn e Zn foram mais elevadas e estão agrupados pela CP 2 (Figura 42a, 42b e 42e).

Figura 42 – Agrupamentos por categoria de tráfego de acordo com os valores das CPs.



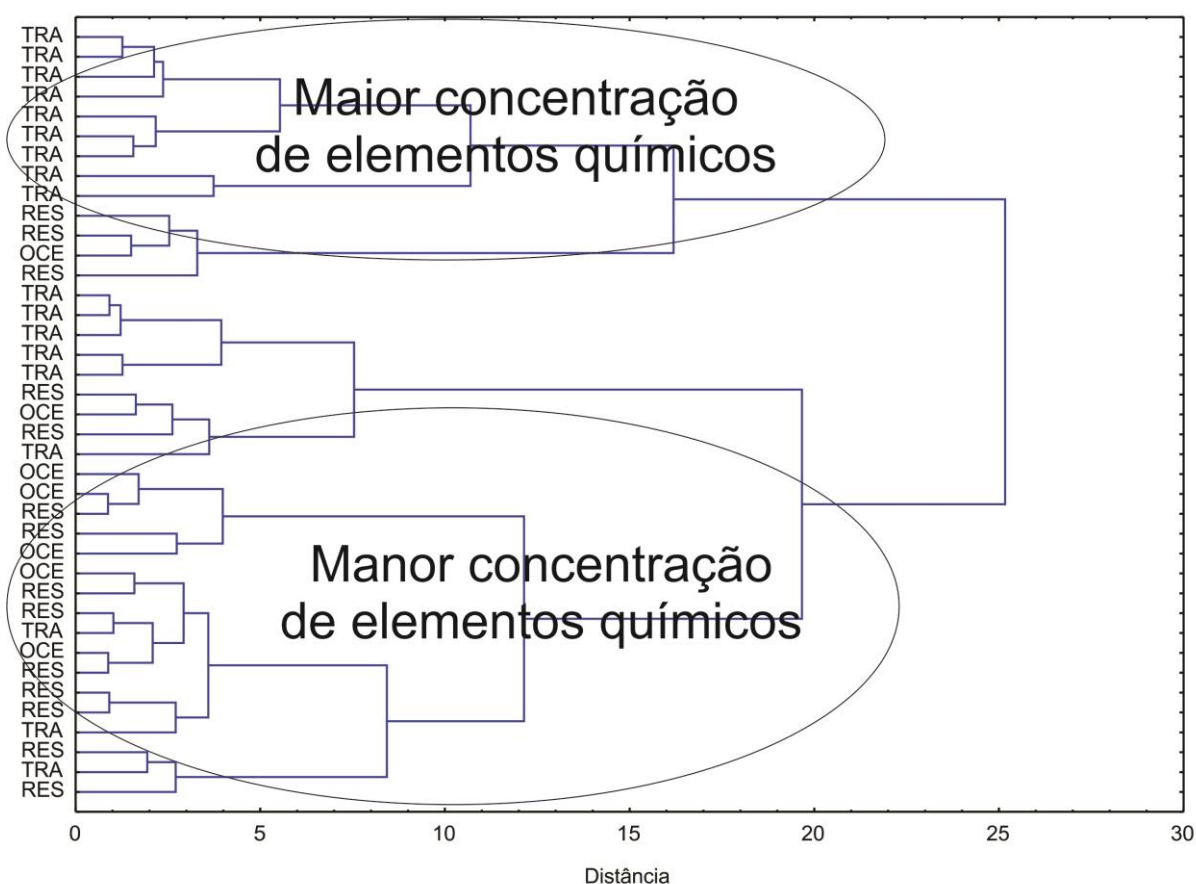
Fonte: O Autor

De acordo com os gráficos apresentados (Figura 42), pode-se identificar claramente que os locais monitorados instalados mais próximos da costa são mais influenciados pelo *spray* marinho, sendo agrupados pela CP 3 (Figura 42b, 42c e 42f). A CP 4 associada à presença de cádmio, apresenta um agrupamento dos pontos de monitoração localizados em regiões de intenso tráfego de veículos (Figura 42d, 42e e 42f).

4.5.2.4 Análise de agrupamento

Com os valores obtidos na análise dos componentes principais foi construído um dendrograma para avaliar o agrupamento dos pontos de amostragens de acordo com a concentração dos elementos nas amostras de *Cladonia verticillaris* (Figura 43).

Figura 43 – Dendrograma dos valores das componentes principais das concentrações dos elementos químicos quantificados nos exemplares de *Cladonia verticillaris* transplantadas na Região Metropolitana do Recife



Fonte: O Autor

O dendrograma permite avaliar o agrupamento dos pontos levando-se em consideração todos os quatro fatores obtidos a partir da Análise por Componentes Principais. Os pontos que apresentaram as maiores concentrações encontram-se agrupados (rodovia BR-101, PE-15, Avenida Caxangá, Avenida Cruz Cabugá). Também estão agrupadas as amostras que apresentaram as menores concentrações, ou seja, aqueles situados nos bairros residenciais, próximos da costa e em locais mais elevados, resultado semelhante ao observado nas amostras de *Tillandsia recurvata*.

4.5.3 Mapas de distribuição dos elementos químicos na Região Metropolitana do Recife

Utilizando o programa Surfer 11 foram construídos mapas de distribuição dos elementos químicos Al, Cd, Cl, Fe, K, Mn, P, Pb, Sb, Th, V e Zn, Figuras 44 a 57 respectivamente. São apresentadas as faixas de concentrações à direita da figura e as linhas de contorno demonstram os diferentes níveis de concentrações dos elementos químicos na RMR.

Figura 44 – Mapa de distribuição do elemento químico Al nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR

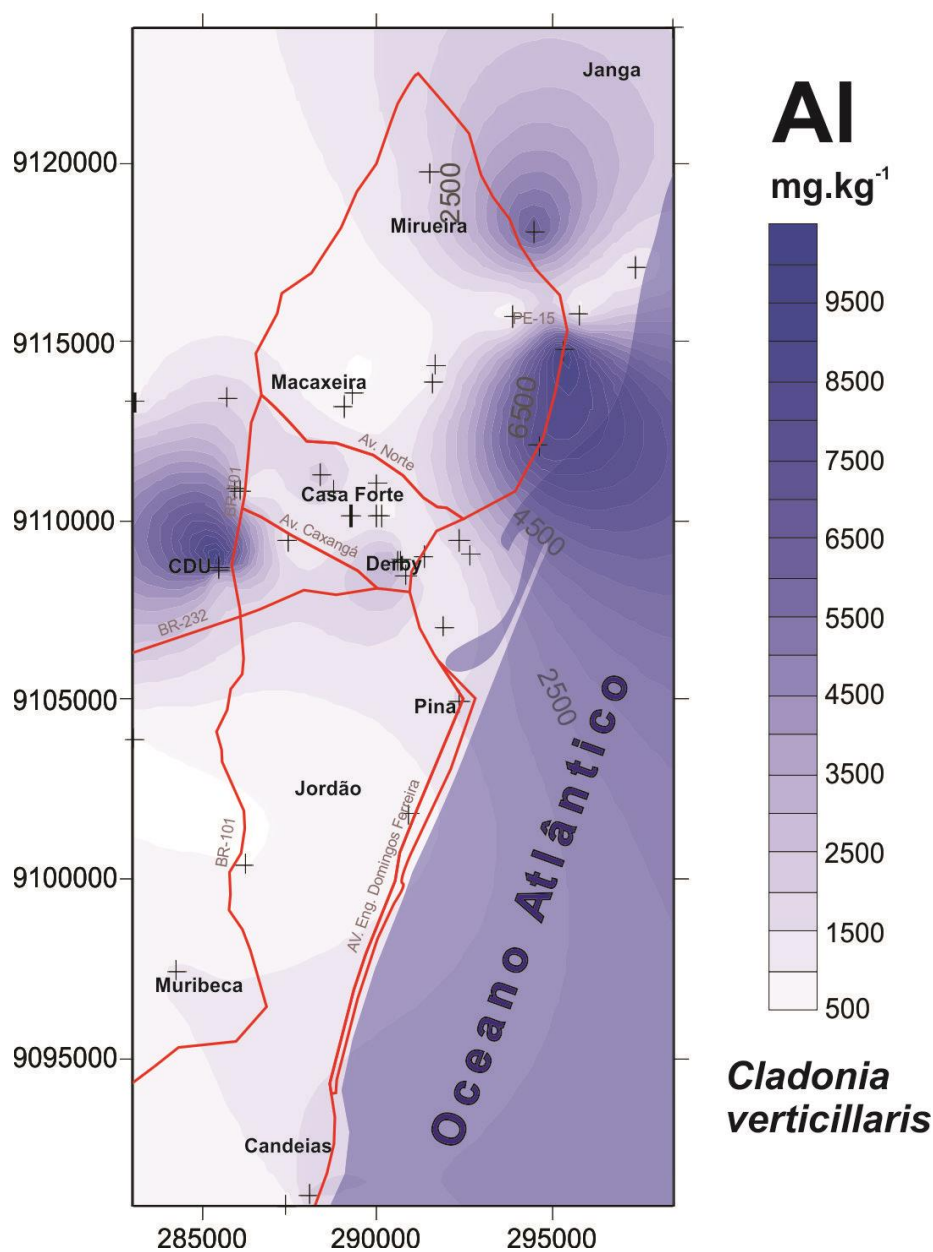
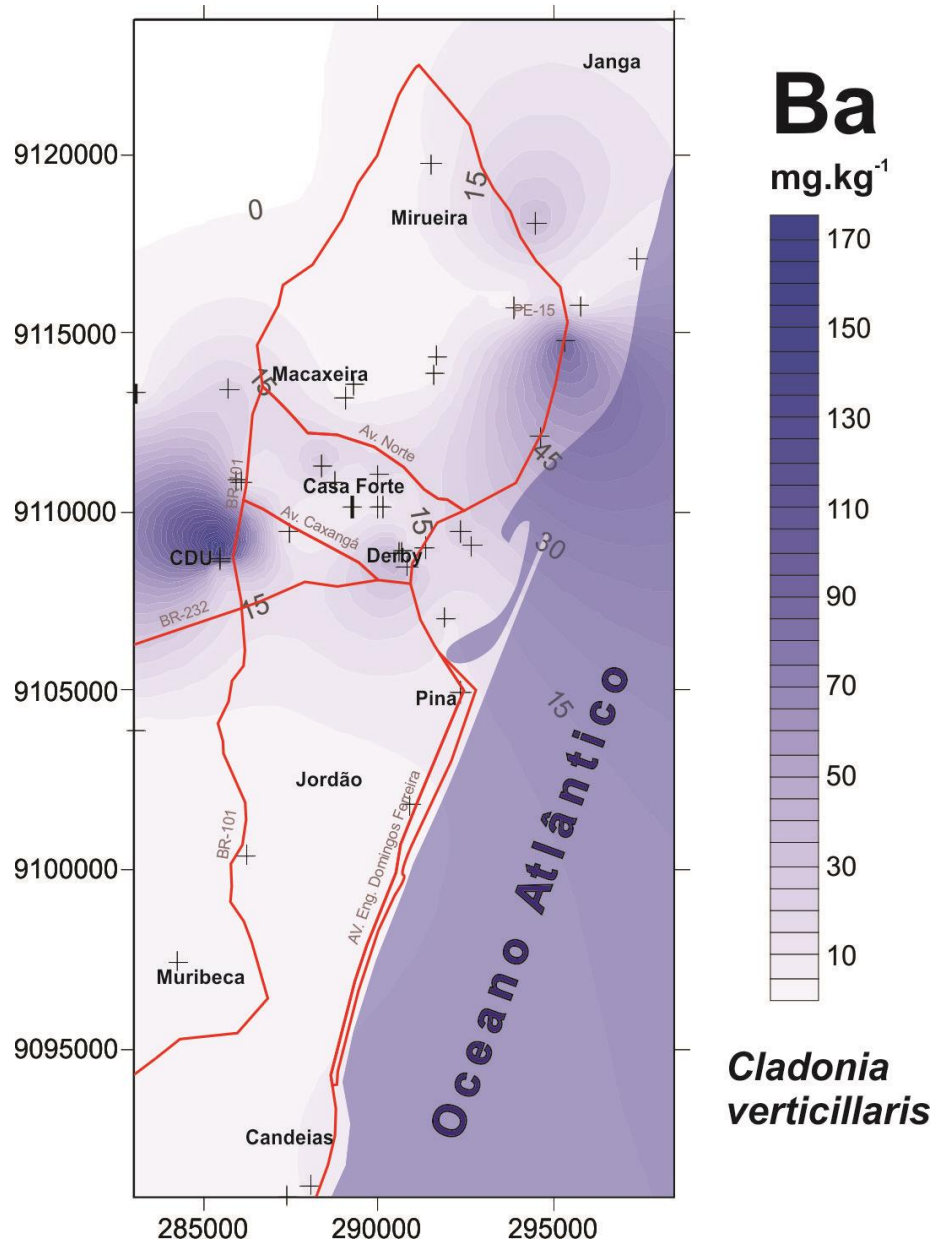
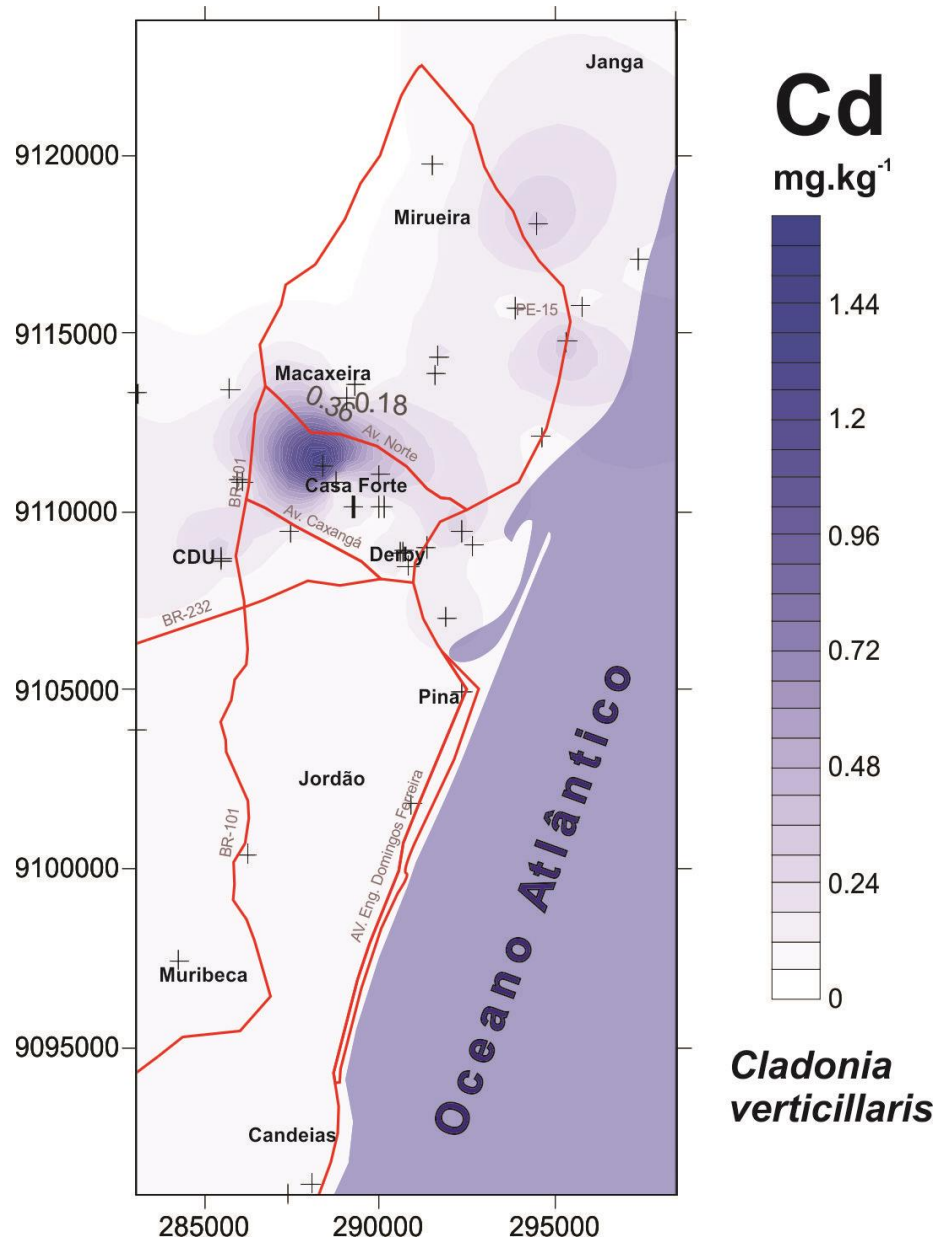


Figura 45 – Mapa de distribuição do elemento químico Ba nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR



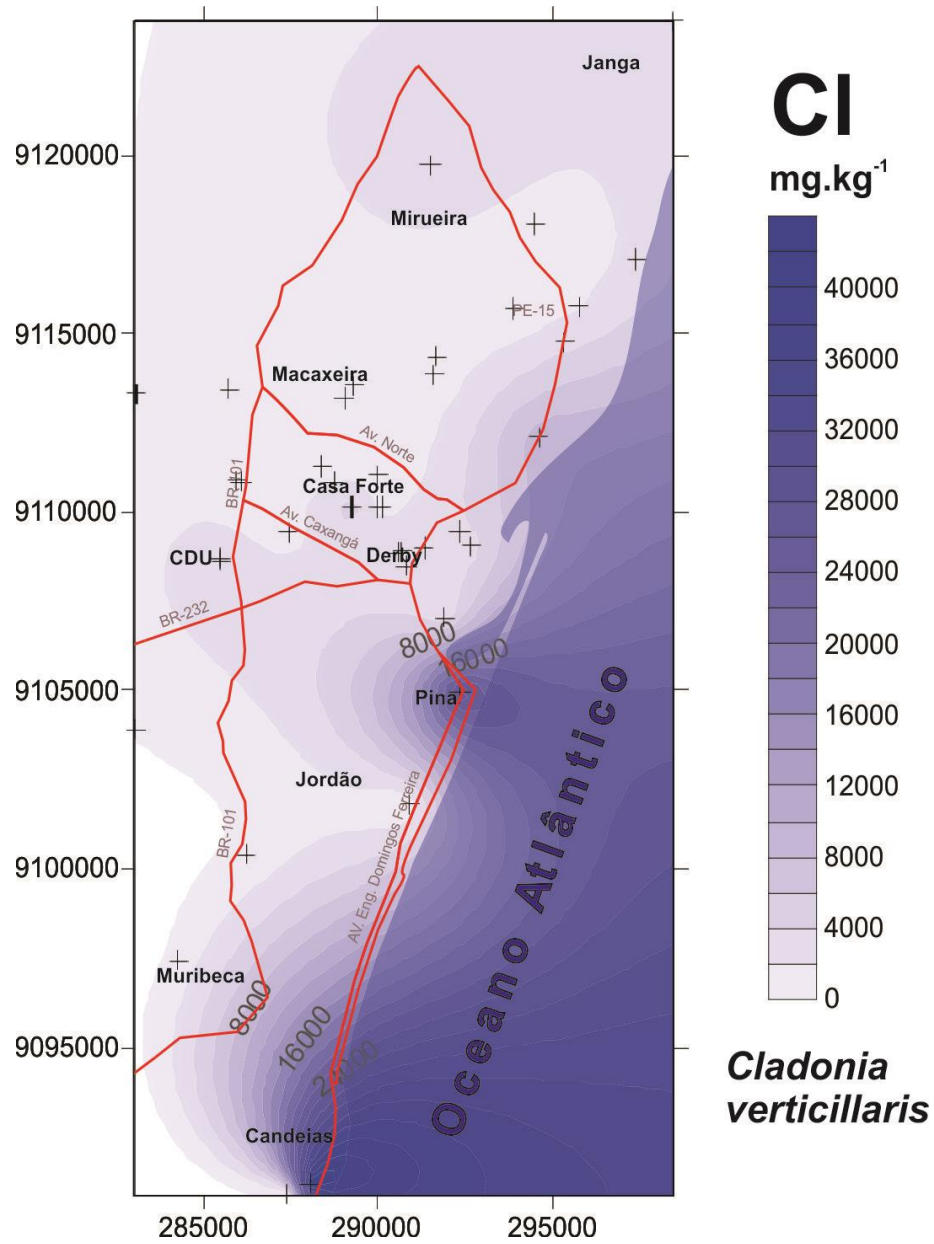
Fonte: O Autor

Figura 46 – Mapa de distribuição do elemento químico Cd nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR



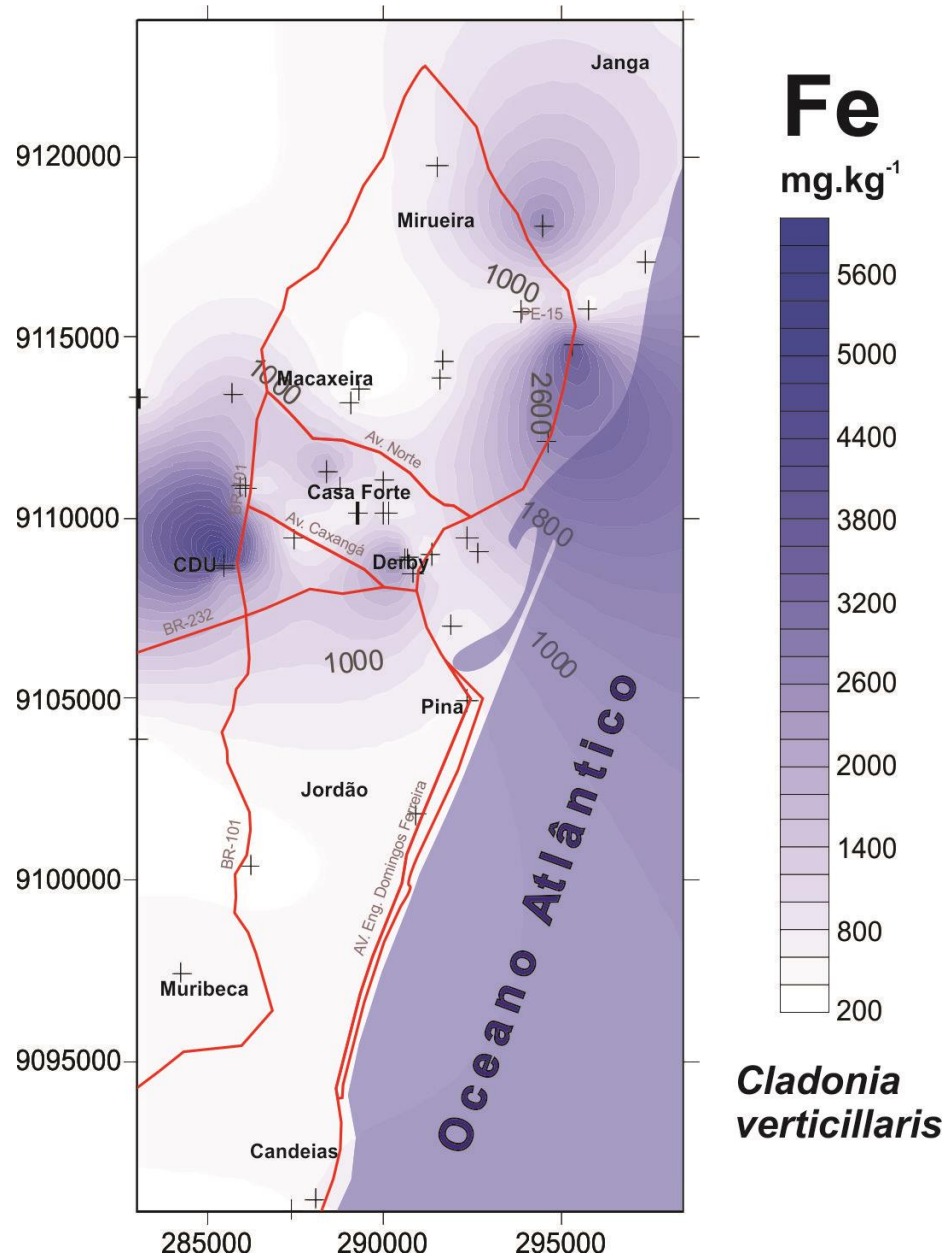
Fonte: O Autor

Figura 47 – Mapa de distribuição do elemento químico Cl nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR



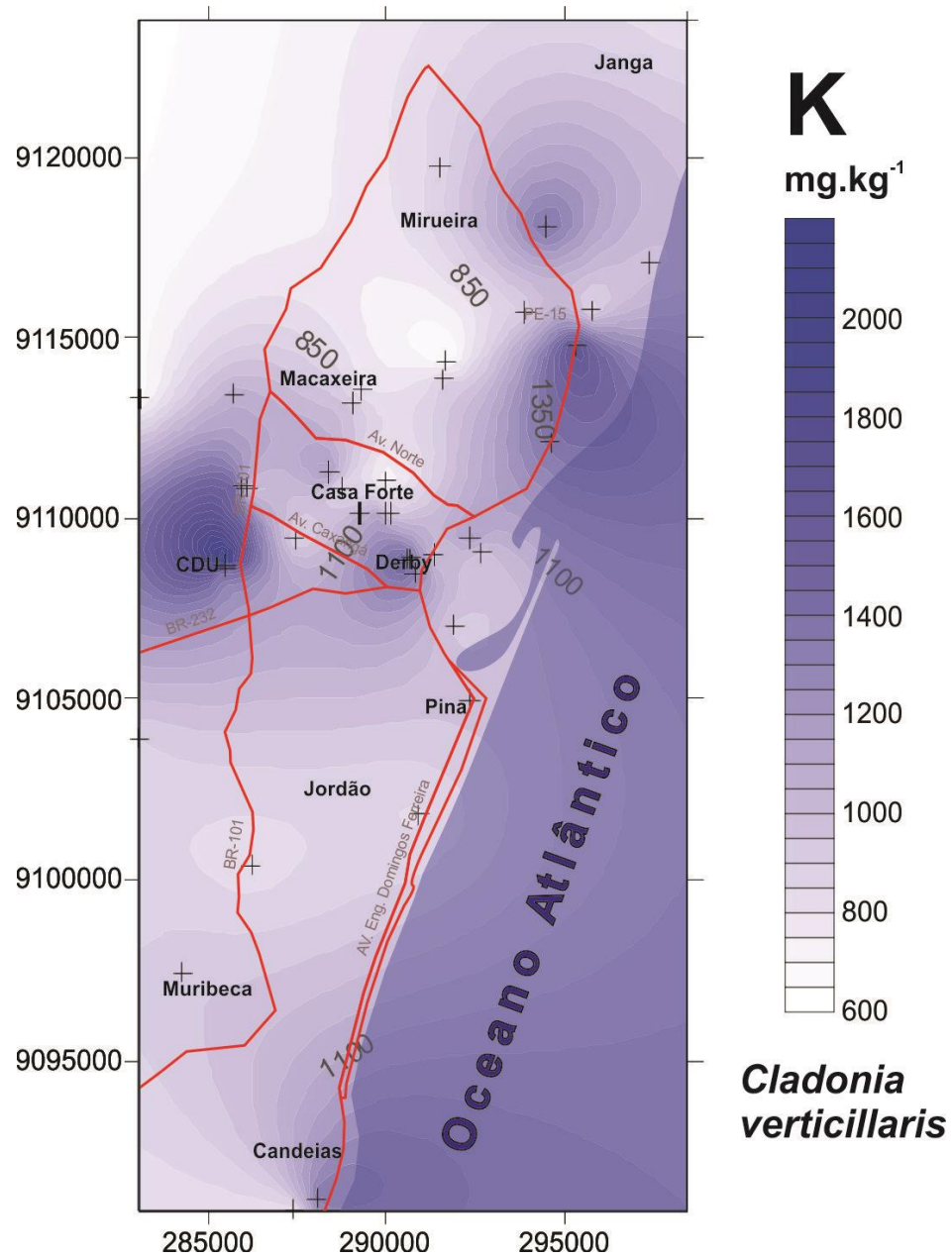
Fonte: O Autor

Figura 48 – Mapa de distribuição do elemento químico Fe nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR



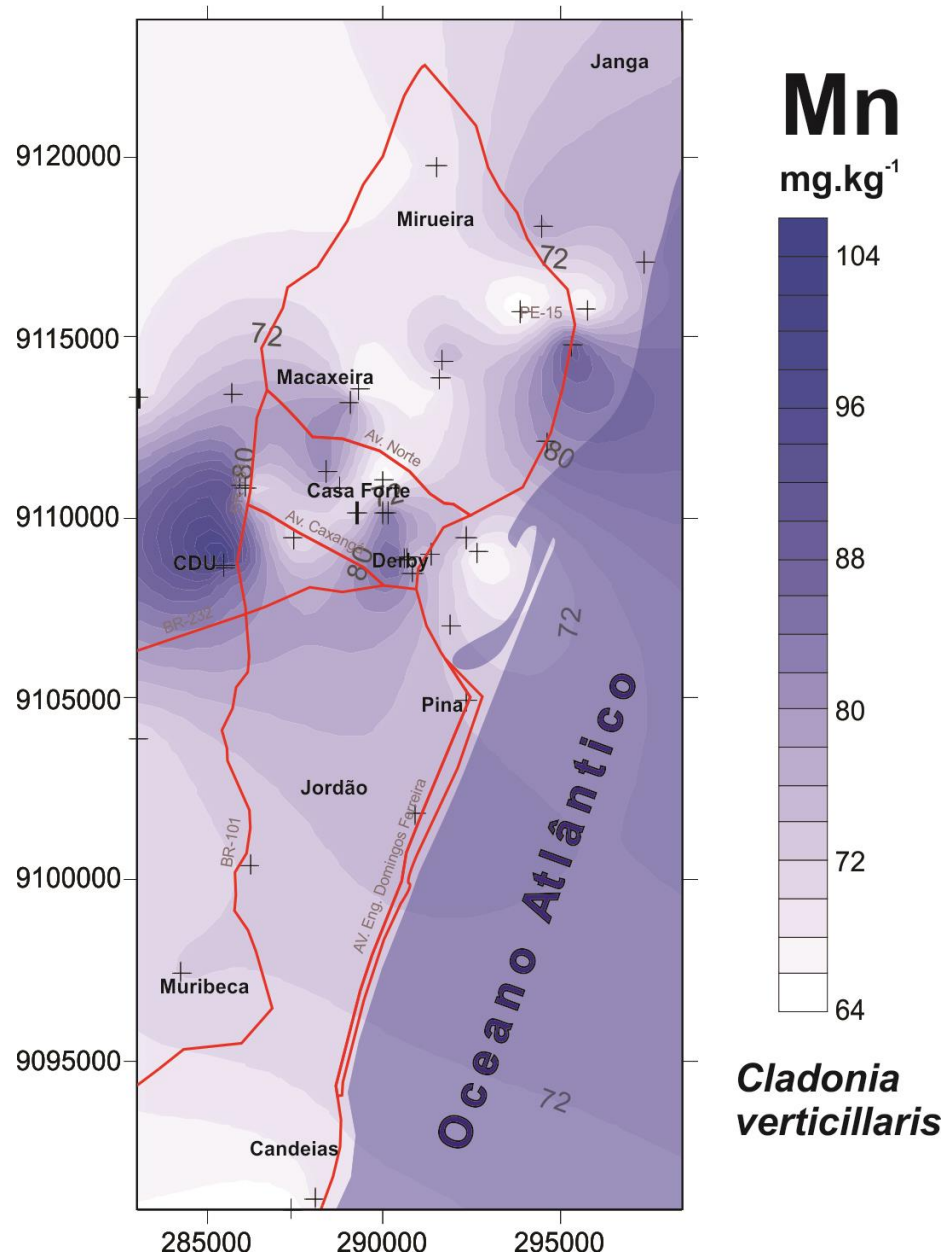
Fonte: O Autor

Figura 49 – Mapa de distribuição do elemento químico K nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR



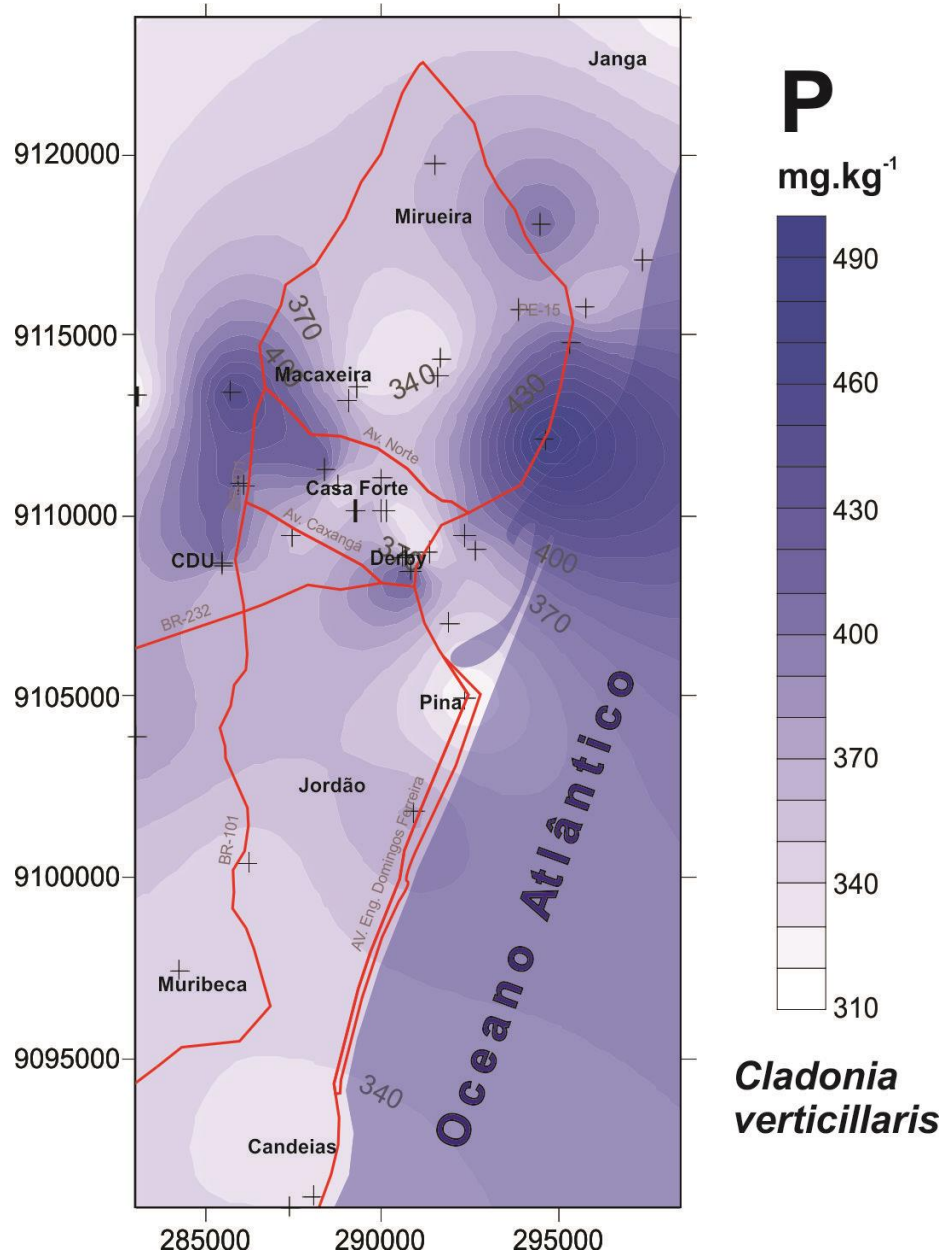
Fonte: O Autor

Figura 50 – Mapa de distribuição do elemento químico Mn nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR



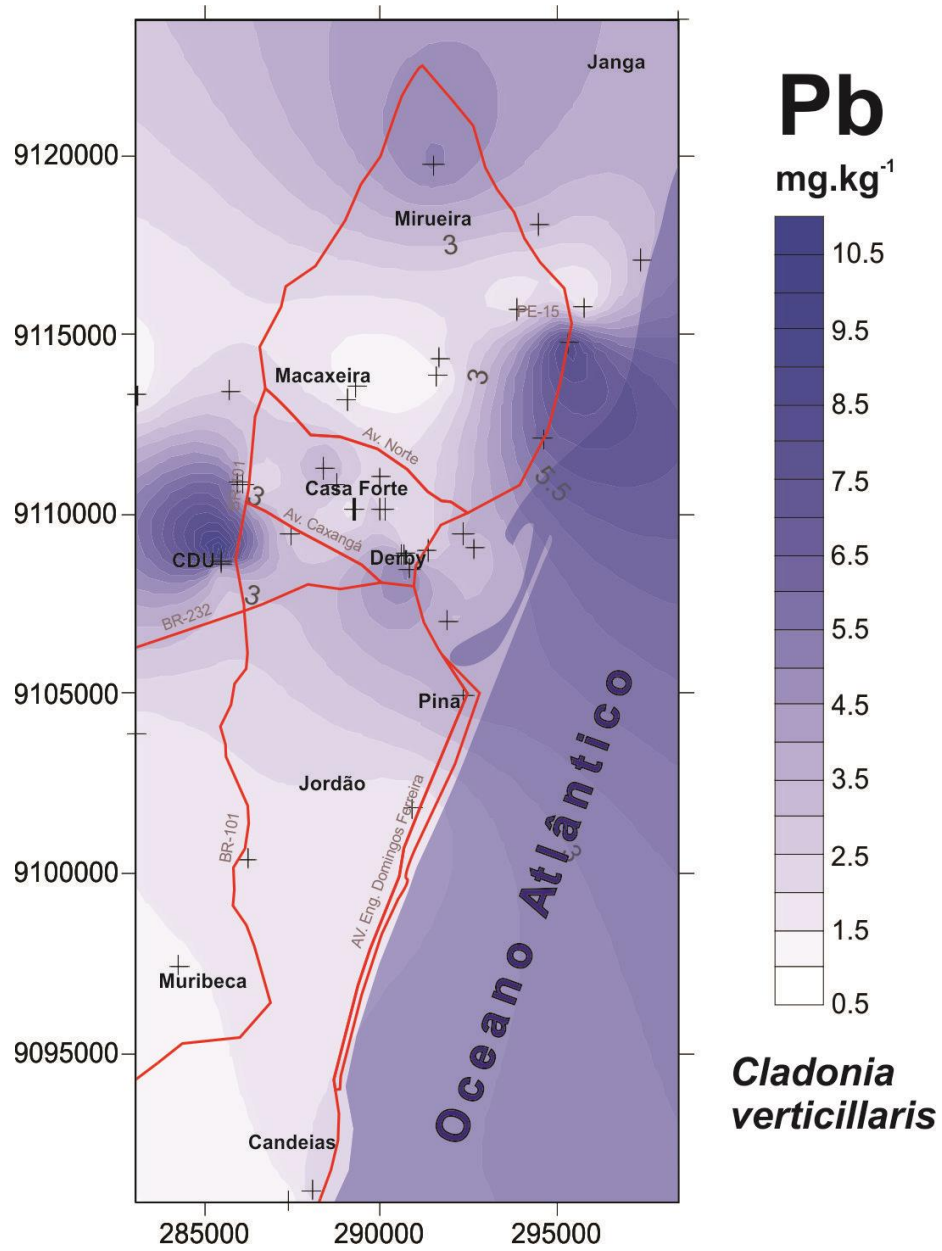
Fonte: O Autor

Figura 51 – Mapa de distribuição do elemento químico P nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR



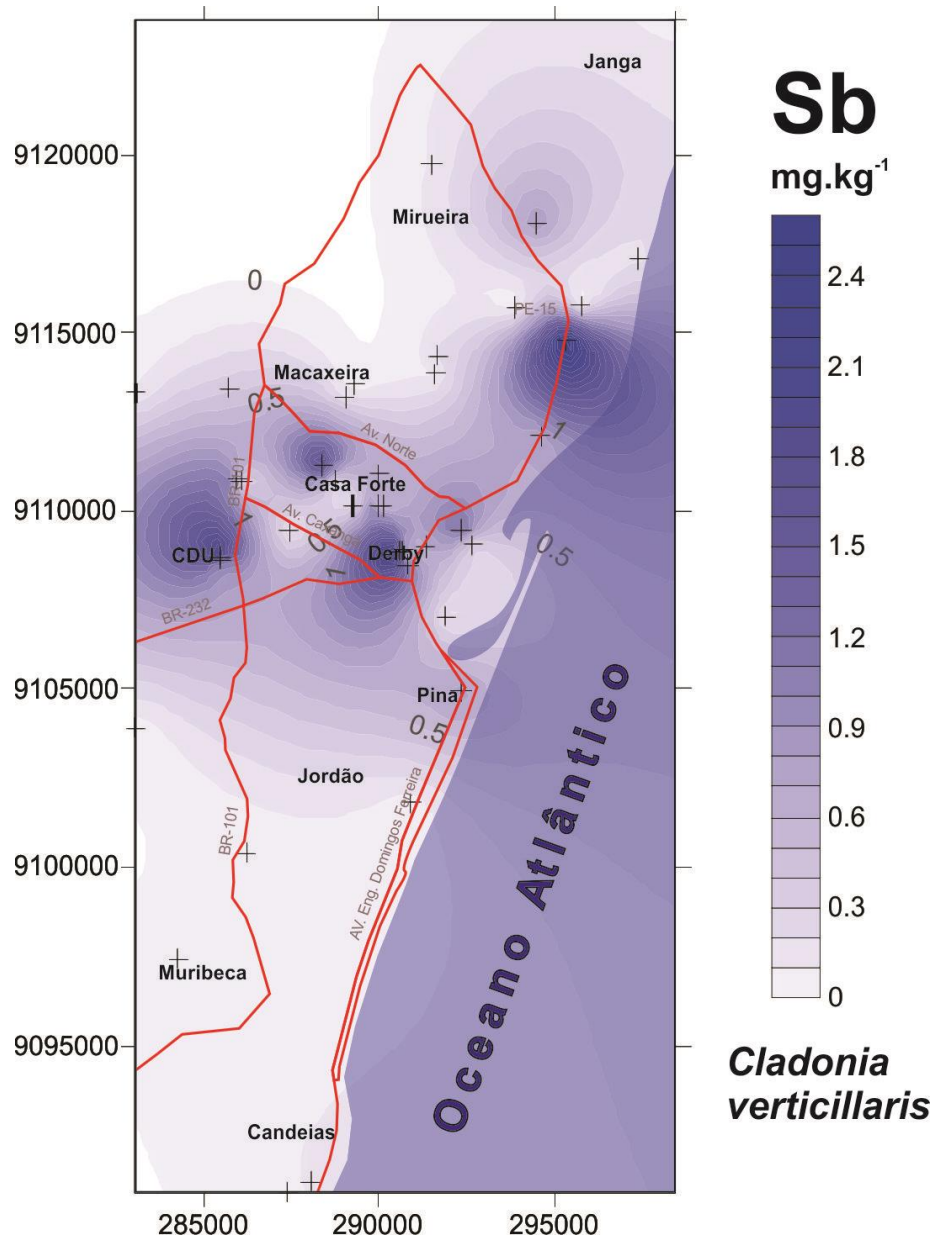
Fonte: O Autor

Figura 52 – Mapa de distribuição do elemento químico Pb nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR



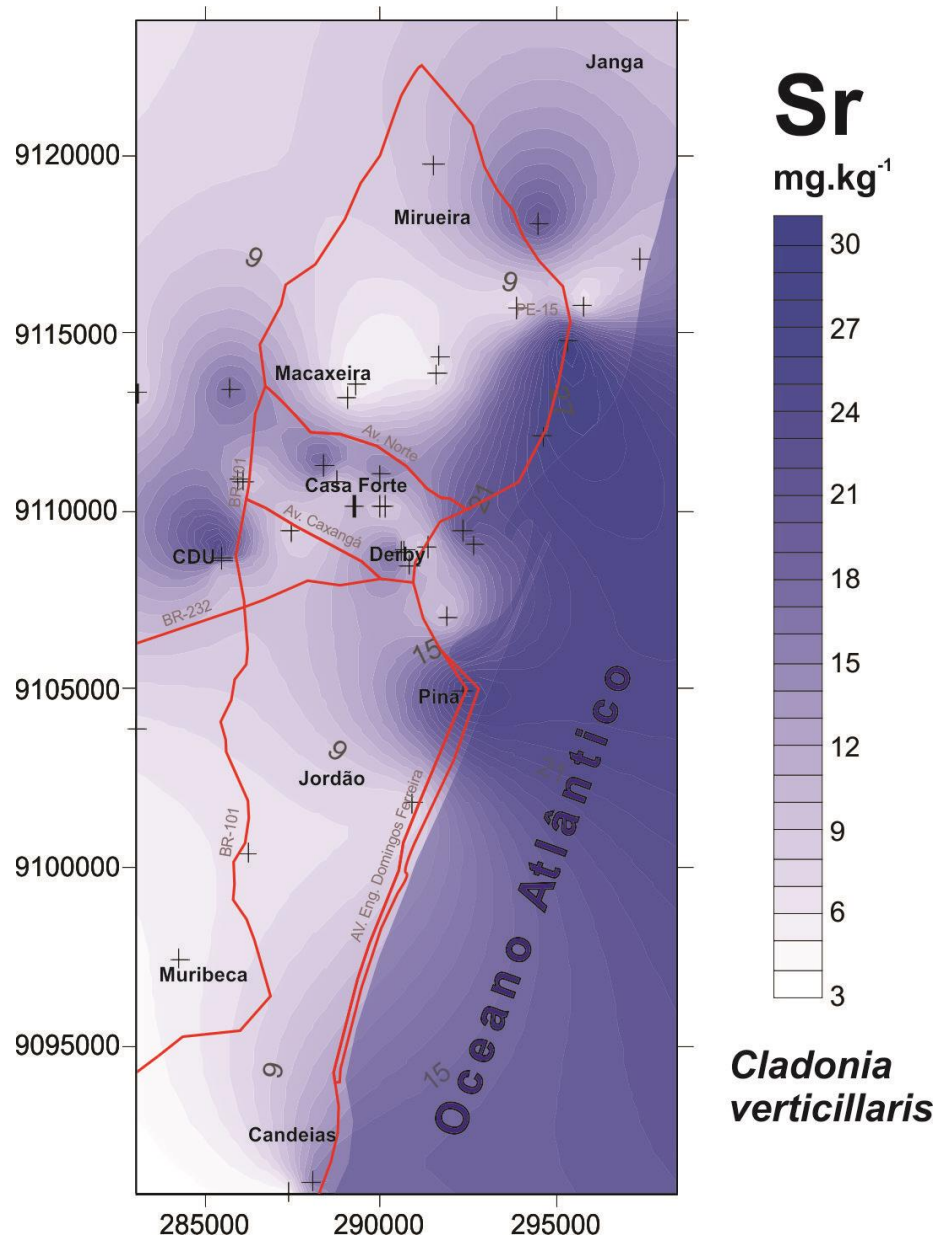
Fonte: O Autor

Figura 53 – Mapa de distribuição do elemento químico Sb nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR



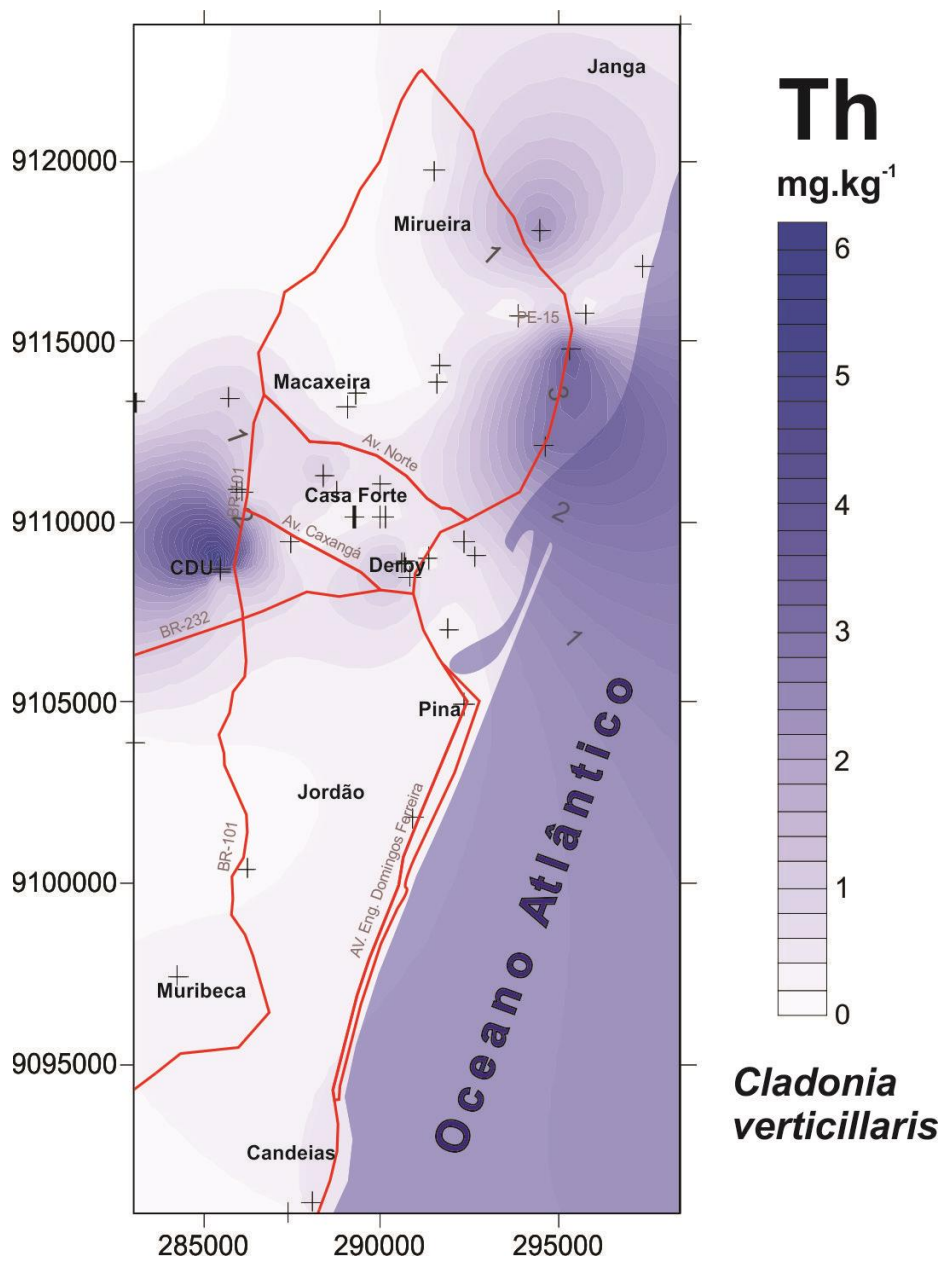
Fonte: O Autor

Figura 54 – Mapa de distribuição do elemento químico Sr nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR



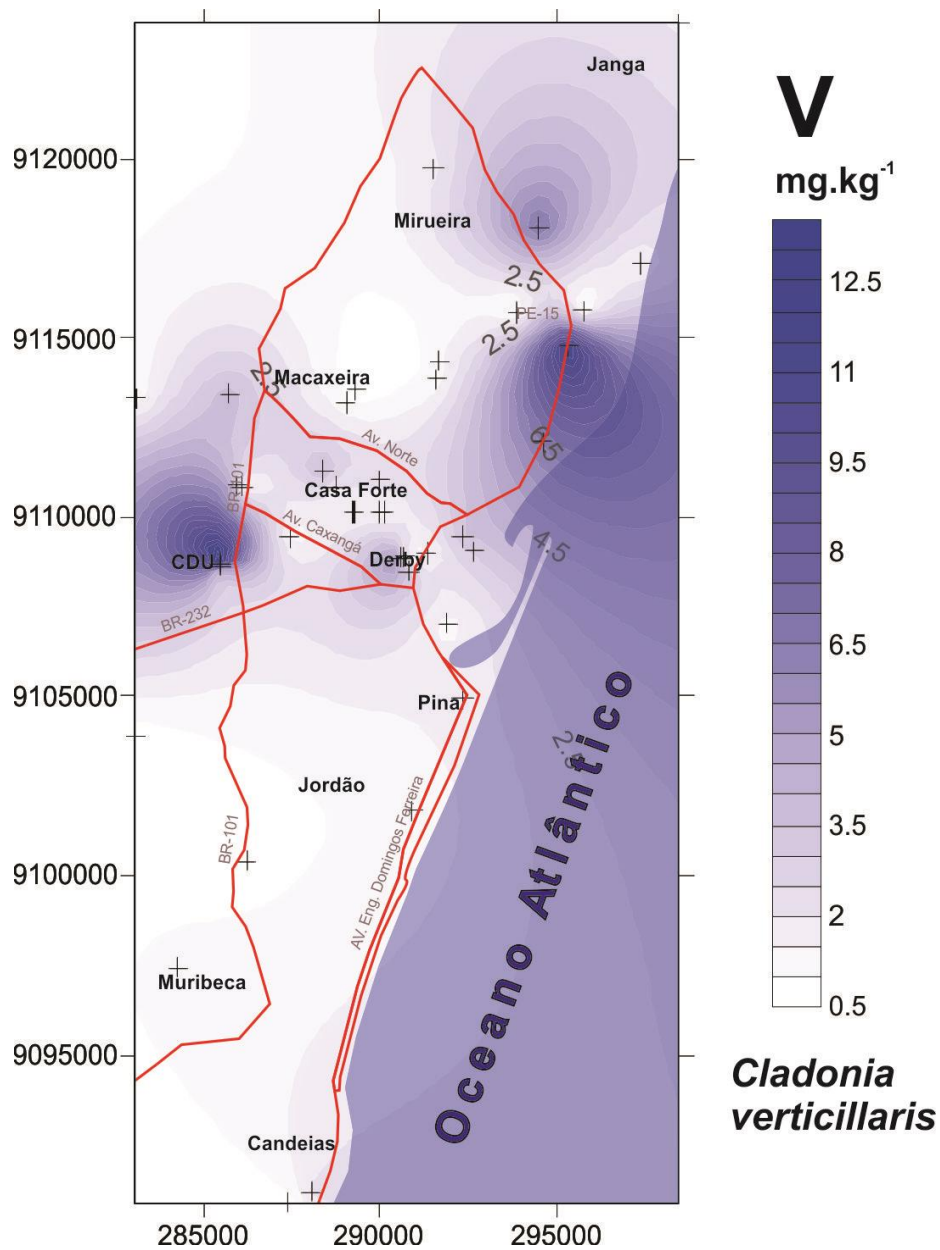
Fonte: O Autor

Figura 55 – Mapa de distribuição do elemento químico Th nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR



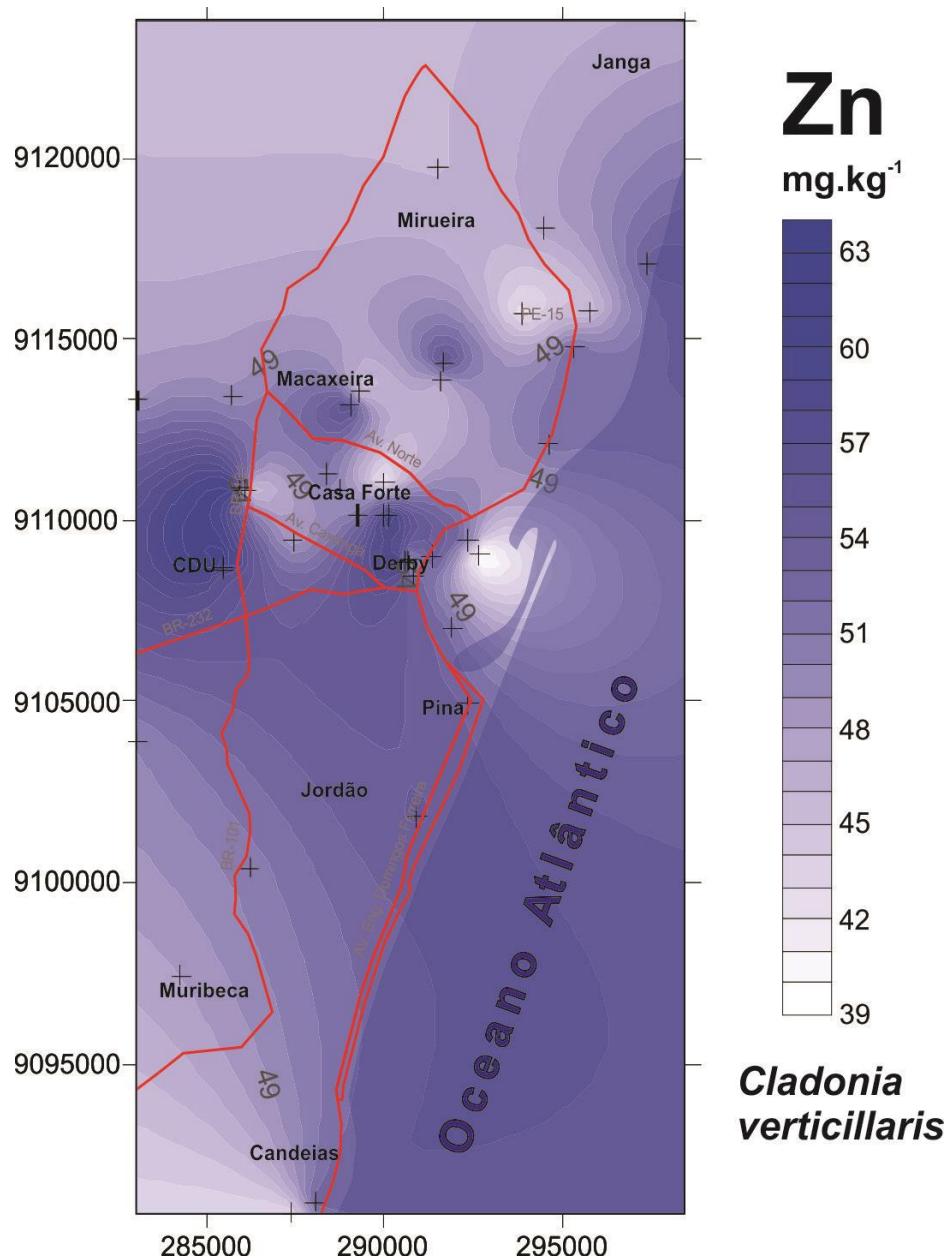
Fonte: O Autor

Figura 56 – Mapa de distribuição do elemento químico V nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR



Fonte: O Autor

Figura 57 – Mapa de distribuição do elemento químico Zn nas unidades experimentais de *Cladonia verticillaris* transplantadas para a RMR



Fonte: O Autor

Assim como na biomonitoração utilizando a *Tillandsia recurvata*, pode-se observar no mapeamento realizado a presença evidente do *spray* marinho contribuindo para a dispersão dos elementos na RMR. O elemento traçador utilizado foi o Cloro cujas concentrações nos organismos monitorados são maiores próximo à costa e vão diminuindo de acordo com a distância.

O mapa de distribuição do Zinco apresentou uniformidade em todos os locais monitorados não evidenciando assim uma maior distribuição em nenhum ponto. Por se tratar

de um elemento químico essencial, a absorção desse elemento pelos exemplares transplantados é considerada importante e serve para comprovar a vitalidade após o período de exposição.

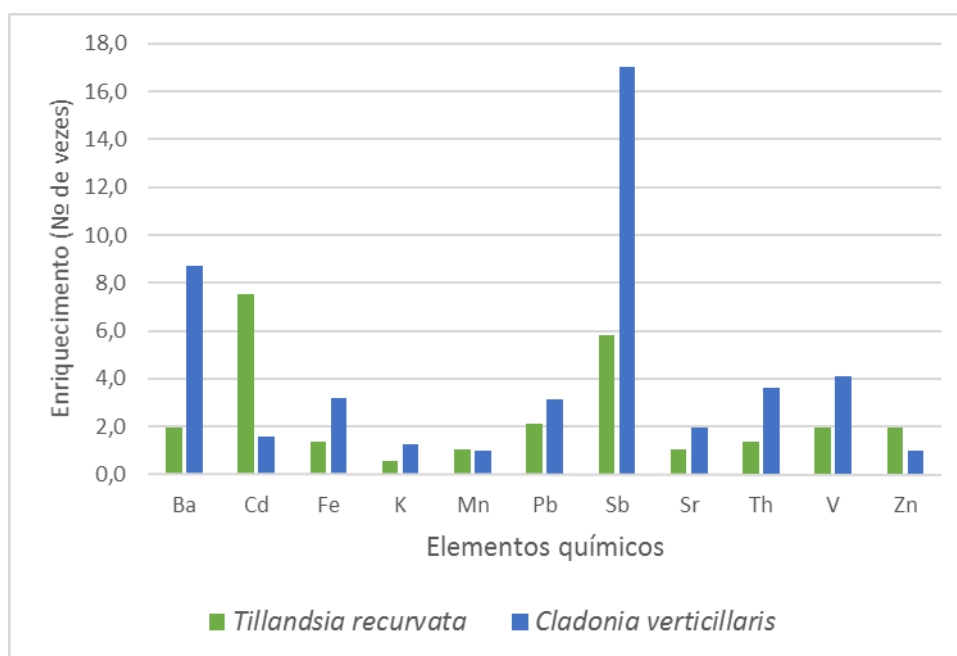
Apesar da pequena variação de concentração do elemento cádmio, os maiores valores foram observados nos organismos monitores transplantados próximos a rodovia de maior fluxo de veículos (BR 101). Esse elemento encontra-se associado à abrasão dos pneus com a superfícies asfáltica e a queima de combustíveis (DUARTE, 2003).

Os mapas de distribuição dos elementos Al, Fe, K, Mn, P, Pb, Sb, Th e V apresentaram características de distribuição muito similares. As unidades experimentais de biomonitores transplantadas para a rodovia BR-101, as da região central do Recife, assim como aquelas próximas a PE-15 apresentaram as maiores concentrações. No que tange à contribuição do tráfego de veículos para o incremento de elementos para a atmosfera urbana, é possível destacar cada um desses elementos químicos. O alumínio pode estar associado ao desgaste do asfalto, o ferro é utilizado como aditivo em óleos do motor e também pode ser liberado no ambiente por desgaste de freios e pneus, manganês é um componente dos freios dos veículos, o chumbo apesar de banido da gasolina está presente como aditivo no óleo do motor, e como componente de freios e pneus (LIMBECK; PULS, 2010). Todo material emitido pode se depositar no solo ou poeira, e de acordo com o fluxo de veículos esse material pode ser continuamente ressuspenso tornando-o assim disponível na atmosfera.

4.6 Comparação entre os biomonitores

Com o objetivo de comparar a acumulação dos elementos químicos pelos organismos biomonitores, a Bromeliaceae *Tillandsia recurvata* e o líquen *Cladonia verticillaris* com relação às suas amostras basais, foi construído o gráfico apresentado na Figura 58. Este gráfico apresenta o número de vezes que as concentrações médias identificadas nos biomonitores estão superiores àquelas encontradas nas amostras basais.

Figura 58 – Gráfico comparativo da absorção de elementos químicos entre os organismos biomonitores estudados e suas respectivas amostras basais.

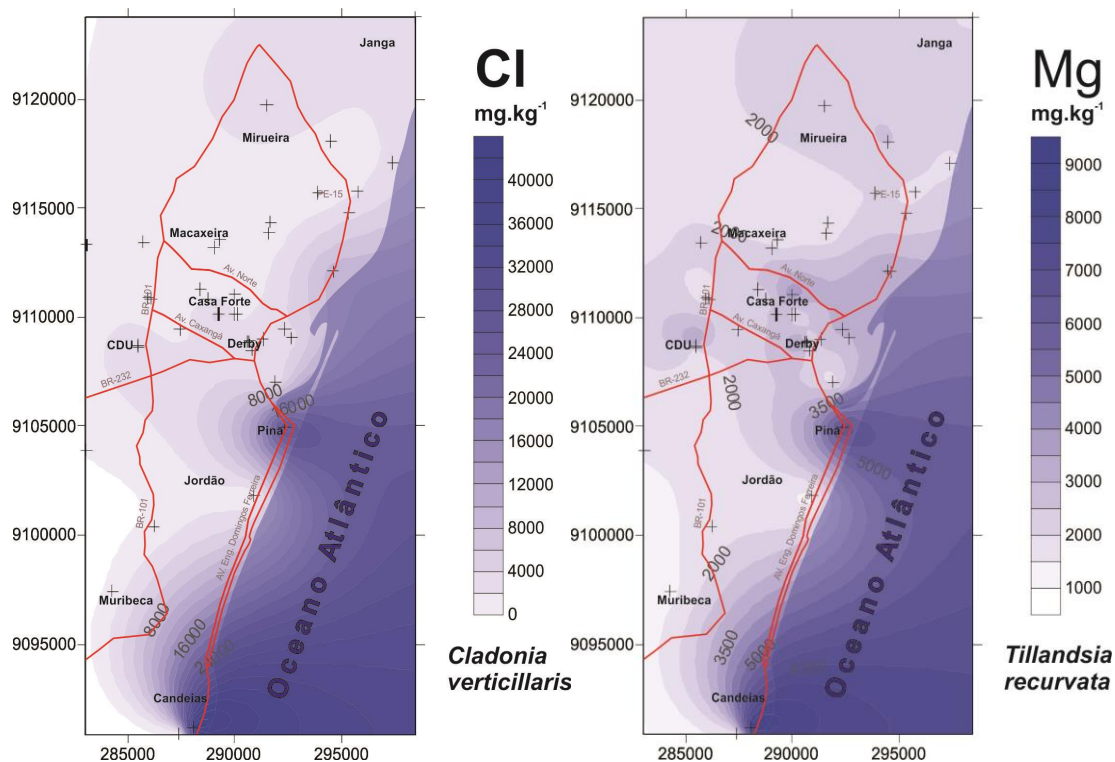


Fonte: O Autor

Os enriquecimentos apresentados pelos líquens foram superiores para a maioria dos elementos, exceto para os elementos zinco e cádmio cujos enriquecimentos foram maiores na *Tillandsia recurvata*. Os resultados corroboram com o que foi apresentado por Santos (2011), que realizou a monitoração da queima da cana de açúcar utilizando os dois organismos biomonitores e concluiu que para estudos com um grande número de elementos químicos de interesse, o emprego simultâneo das duas espécies é a melhor opção devido aos biomonitores apresentarem padrões de acumulação de elementos químicos diferentes.

A Figura 59 compara os mapas obtidos para os elementos marcadores da contribuição do spray marinho, os elementos cloro e magnésio nas amostras de líquen e Bromeliaceae respectivamente.

Figura 59 – Comparação entre os mapas de distribuição dos elementos Cl e Mg nos líquens e bromélias (respectivamente) transplantados na RMR.



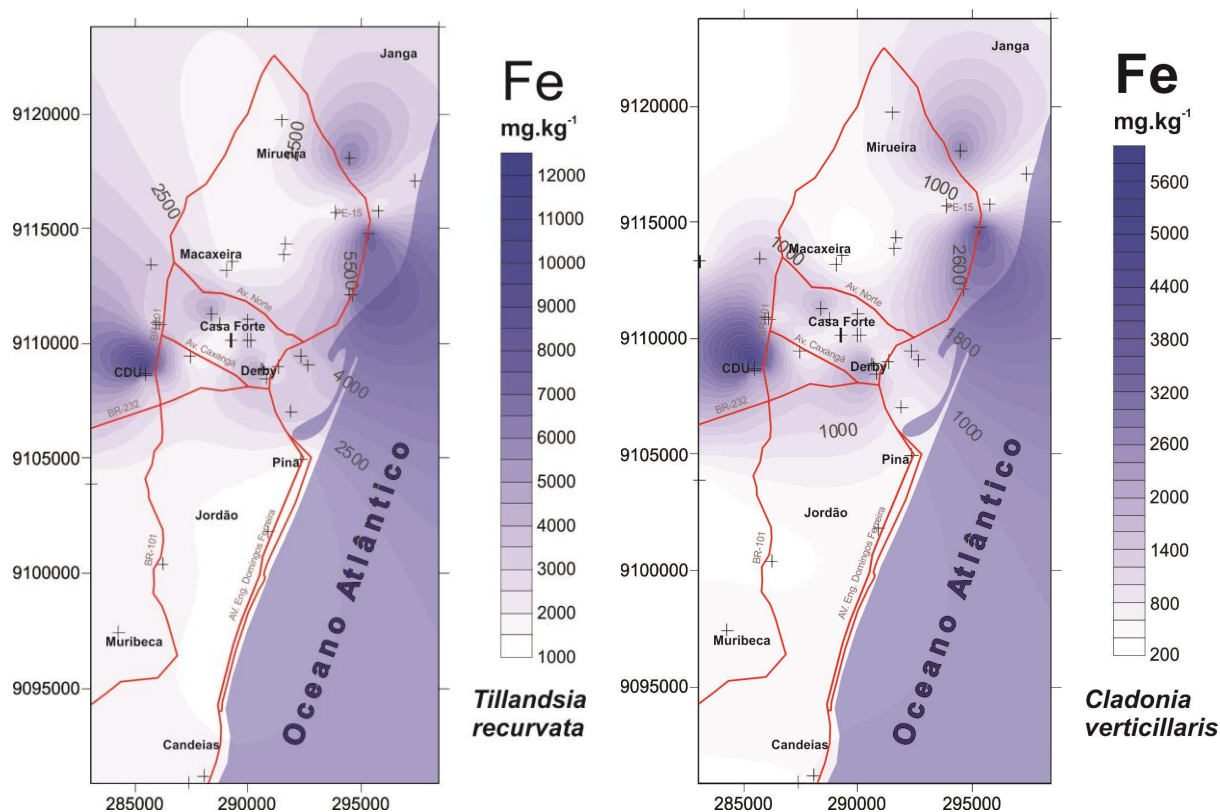
Fonte: O Autor

Verifica-se também por meio da comparação entre os mapas de distribuição de elementos químicos na RMR que a monitoração foi eficiente e indica como estão atualmente as concentrações desses elementos e quais os principais fatores que influenciam sua dispersão na RMR.

Analisando os mapas da Figura acima, verifica-se o mesmo padrão de distribuição dos dois elementos, estando mais concentrados na região da costa e diminuindo à medida que se afasta para o interior. O *spray* marinho é um fator extremamente relevante em regiões litorâneas porque tanto atua fornecendo elementos para a atmosfera urbana como nos exemplos citados, cloro e magnésio, como também auxilia na dispersão de elementos (SILVA, 2012).

Mapas de distribuição de outros elementos químicos apresentaram o mesmo comportamento entre os dois biomonitoradores, principalmente aqueles associados ao material particulado em suspensão, solo e/ou poeira ressuspensa enriquecida por ações antrópicas, especialmente o intenso tráfego de veículos da Região Metropolitana do Recife (Figura 60).

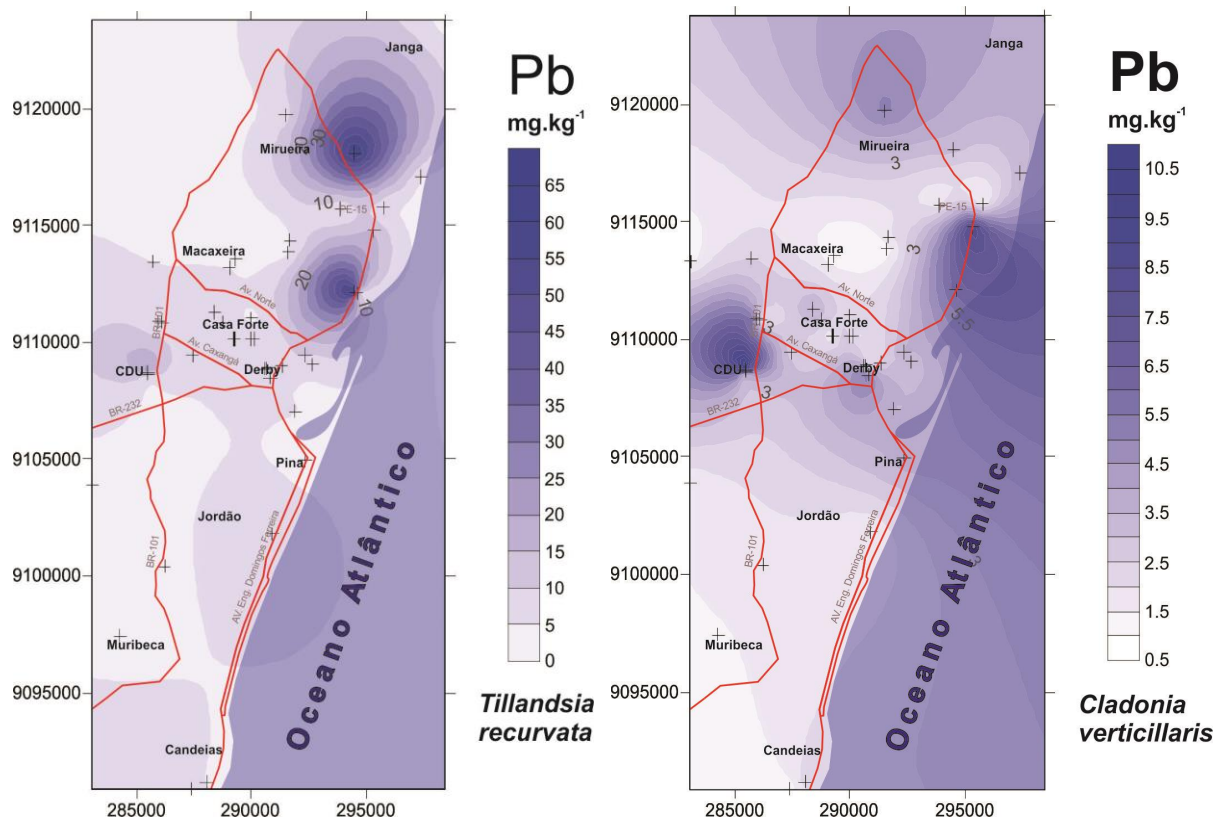
Figura 60 – Comparação entre os mapas de distribuição do elemento ferro nas bromélias e líquens transplantados na RMR.



Fonte: O Autor

Manganês, potássio, chumbo e zinco foram os elementos que apresentaram diferenças entre os mapas de distribuição (Figura 61). Isso pode ocorrer pelas características dos organismos na retenção das partículas. Os mapas desses elementos para o líquen apresentam similaridade com aqueles associados ao material particulado em suspensão, enquanto que os mapas associados à Bromeliaceae apresentam distribuições singulares. Pode-se dizer que para esses elementos os organismos biomonitores respondem de forma diferenciada, corroborando o que foi apresentado por Santos (2011).

Figura 61 – Comparação entre os mapas de distribuição do elemento Pb nas bromélias e líquens transplantados na RMR.



Fonte: O Autor

4.7 Avaliação da atual situação da qualidade do ar na RMR.

Atualmente a CPRH, que é o órgão gestor ambiental em Pernambuco, conta com apenas uma estação de monitoramento que está situada no Complexo Industrial e Portuário de Suape. Trata-se de um monitor automático que gera resultados em tempo real para a central de monitoração. Em Suape são monitorados PM_{10} (partículas com diâmetro menor que 10 microns), dióxido de enxofre (SO_2), dióxido e nitrogênio (NO_2), monóxido de carbono (CO) e Ozônio (O). Não são estabelecidos pela legislação estadual ou nacional parâmetros para os elementos químicos analisados. Portanto, nenhuma comparação pode ser estabelecida no que tange às normas. Com o objetivo de realizar a comparação dos resultados aqui apresentados com outros estudos de biomonitoração realizados no Brasil, foi construída a Tabela 11 que apresenta a média dos valores encontrados neste trabalho e os encontrados por pesquisadores na cidade de São Paulo.

Tabela 11 – Comparação das concentrações (mg kg⁻¹) dos elementos químicos quantificados nos biomonitores transplantados para a Região Metropolitana do Recife com resultados obtidos em outros trabalhos.

Elemento	São Paulo Líquen (2006)	São Paulo Bromélia (2006)	Este trabalho Líquen (2015)	Este trabalho Bromélia (2015)
Al	-		2130	-
Ba	57	40	19,1	50,5
Ca	-	3835	-	6000
Cd	-	0,22	0,18	0,22
Cl	838		3560	-
Fe	2907	1210	1180	3150
K	5293	5500	1060	3390
Mg	-	-	-	2520
Mn	79,2	-	75	105
P	-	-	370	-
Pb	-	9,3	3,1	9,4
Sb	1,1	0,53	0,57	0,58
Sr	-	-	11,9	47,16
Th	-	0,36	0,82	2,43
V	-		2,7	6,5
Zn	157	103	50	67

Fonte: O Autor

Os valores encontrados nos organismos biomonitores transplantados para a RMR encontram-se dentro do esperado para áreas urbanas, conforme se pode verificar por meio da Tabela comparativa de estudos de monitoração ambiental utilizando organismos biomonitores. Nogueira (2006) realizou a biomonitoração da qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo utilizando *Tillandsia usneoides* sendo seus resultados bastante similares aos obtidos neste trabalho. Fuga (2006) realizou um estudo de biomonitoração da Região Metropolitana de São Paulo utilizando o líquen *Canoparmelia texana* e as concentrações dos elementos químicos presentes nos organismos monitores também situaram-se próximas às encontradas neste trabalho, aos dados obtidos para a Região Metropolitana do Recife, apresentando valores significativos de elementos químicos. A grande vantagem da RMR é a maior capacidade de dispersão desses elementos, devido à proximidade com a costa.

Com base nos resultados apresentados pode-se afirmar que a qualidade do ar na Região Metropolitana do Recife apresenta similaridade com os resultados obtidos por pesquisadores na Região metropolitana de São Paulo em estudos realizados em 2006. É grande a preocupação do estado de São Paulo com essa problemática e o modelo de monitoração utilizado naquele Estado atualmente pode servir de base para ações futuras de órgãos gestores e ambientais.

5. CONCLUSÕES

Por meio da utilização das espécies biomonitoras *Cladonia verticillaris* e *Tillandsia recurvata* para a avaliação da qualidade do ar na Região Metropolitana do Recife, conclui-se que:

- *Tillandsia recurvata* e *Cladonia verticillaris* demonstraram ser ferramentas adequadas para monitoração da qualidade do ar em grandes centros urbanos como a RMR.
- Os mapas de distribuição evidenciam que o tráfego de veículos é o principal contribuinte para o incremento de elementos químicos para a atmosfera urbana da RMR.
- A dispersão de elementos químicos na RMR é fortemente influenciada pelo *spray* marinho, principalmente nos locais mais próximos da costa, que sofrem um aporte considerável de elementos.
- Pontos de monitoração localizados nas regiões de altitude mais elevada apresentaram as menores concentrações de elementos químicos.
- O local monitorado que apresenta as maiores concentrações dos elementos químicos foi a rodovia BR101, local de intenso tráfego de veículos pesados.
- O emprego dos dois organismos biomonitores se complementam devido a diferentes afinidades para acumulação de elementos químicos entre eles.
- Os valores encontrados nos organismos quando comparados com aqueles apresentados por outros pesquisadores na cidade de São Paulo no ano de 2006, são da mesma ordem de magnitude, indicando a necessidade de uma maior atenção pelos órgãos gestores ambientais.
- Mesmo sem valores de referência estabelecidos pela legislação, os resultados obtidos fornecem informações relevantes a respeito das concentrações e distribuição de elementos químicos na atmosfera urbana da RMR.

REFERÊNCIAS

- AHMADJIAN, V.; JACOBS, J.B. Artificial restablishment of lichens. VI Comparision between natural and synthetic thalli of *Usnea strigosa*. **Lichenologist**, v. 17, p. 149-166, 1981.
- AHTI, T. Evolutionary trends in cladoniform lichens. **Journal of the Hattori Botanical Laboratory**, v. 52, p. 331-341, 1982.
- AHTI, T. The status of Cladina as a genus segregated from Cladonia. **Nova Hedwigia**, v. 79, p. 25-61, 1984.
- AHTI, T., STENROOS, S., XAVIER-FILHO, L. The lichen family Cladoniaceae in Paraíba, Pernambuco and Sergipe, northeast Brazil. **Tropical Biology**, v. 7, p. 55-70, 1993.
- ALMEIDA, A. C. **Avaliação do potencial de acumulação de ^{210}Pb pela *Tillandsia recurvata* L. para fins de biomonitoração da qualidade do ar**. Dissertação (Mestrado) – UFPE. 2015.
- AMADO FILHO, G.M.; ANDRADE, L.R.; FARINA, M.; MALM, O. Hg localisation in *Tillandsia usneoides* L. (Bromeliaceae), an atmospheric biomonitor. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 881-887, 2002.
- ANJOS, M. J.; LOPES, R. T.; JESUSB, E. F. O.; ASSISC, J. T.; CESAREOD, R.; BARROSA, R. C.; BARRADASE, C. A. A. Elemental concentration analysis in soil contaminated with recyclable urban garbage by tube-excited energy-dispersive X-ray fluorescence. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 65, p. 495–500, 2002.
- ASSUNÇÃO, J.V. **Poluição atmosférica**. In: CASTELLANO E.G., ed. Desenvolvimento sustentado: problemas e estratégias. São Paulo: Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1998, p. 271-308.
- BACKOR, M.; LOPPI, S. Interactions of lichens with heavy metals. **Biologia Plantarum**, v. 53, p. 214 – 222, 2009.
- BERGAMASCHI, L.; RIZZIO, E.; GIAVERI, G.; LOPPI, S.; GALLORINI, M. Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site. **Environmental Pollution**, v. 148, p. 468–476, 2006.

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**, 109, p. 6-14, 2008.

BRAGA, A.L.F., PEREIRA, L.A.A., PROCÓPIO, M., ANDRÉ, P.A., SALDIVA, P.H.N. Associação entre poluição atmosférica e doenças respiratórias e cardiovasculares na cidade de Itabira, Minas Gerais, Brasil. **Cad. Saúde Pública**, Rio de Janeiro, 23 Sup. 4 570 – 578, 2007.

BRIGHIGNA, L.; RAVANELLI, M.; MINELLI, A.; ERCOLLI, 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, p. 175-180, 1997.

CARNEIRO, R.M.A. **Bioindicadores vegetais de poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde da comunidade**. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

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

CARRERAS, H.A.; RODRIGUEZ, J.H.; GONZÁLEZ, C.M.; WANNAZ, E.D.; GARCIA FERREYRA, F.; PEREZ, C.A.; PIGNATA, M.L. Assessment of the relationship between total suspended particles and the response of two biological indicators transplanted to an urban area in central Argentina. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2944-2949, 2009.

CARRERAS, H.A.; WANNAZ, E.D.; PEREZ, C.A.; PIGNATA, M.L. The role of urban air pollutants on the performance of heavy metal accumulation in *Usnea amblyoclada*. **Environmental Research**, v. 97, p. 50-57, 2005.

CARRERAS, H.A.; WANNAZ, E.D.; PIGNATA, M.L. Assessment of human health risk related to metals by the use of biomonitors in the Province of Córdoba, Argentina. **Environmental Pollution**, v. 157 p. 117-122, 2008.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Poluentes**. Disponível em <http://ar.cetesb.sp.gov.br/poluentes/> Acesso em 22 de junho de 2015.

CHAPARRO, M.A.E.; LAVORNIA, J.M.; CHAPARRO, M.A.E.; SINITO, A.M. Biomonitors of urban air pollution: Magnetic studies and SEM observations of corticolous foliose and microfoliose lichens and their suitability for magnetic monitoring. **Environmental Pollution** v. 172, p. 61-69, 2013.

CLOQUET, C.; ESTRADE, N.; CARIGNAN, J. Ten years of elemental atmospheric metal fallout and Pb isotopic composition monitoring using lichens in northeastern France. **Comptes Rendus Geoscience** v.347 p. 257–266, 2015.

COCCARO, D.M.B.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M.B.A.; MARCELLI, M.P. Evaluation of trace elements in different species of lichens by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 244, n. 1, 141-145, 2000.

CONTI, M.E., CECCHETTI, G., Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment – a review. **Environmental Pollution**, v. 114, p. 471-492, 2002.

CUNHA, M.H.A.; SILVA, J.M.; FILHO, F.O.M.; SILVA, N.H.; PEREIRA, E.C.G. *Cladonia verticillaris* (Raddi) Fr., para diagnóstico da salubridade do ar decorrente da extração e beneficiamento de calcário em Vertente do Lério, Pernambuco (Brasil). **Caminhos da Geografia**, v. 8, n. 22, p. 49-65, 2007.

DALVAND, I.A.; JAHANGIRI, A.; IRANMANESH, J. Introduce lichen *Lepraria incana* as biomonitor of Cesium-137 from Ramsar, northern of Iran. **Journal of Environmental Radioactivity** v. 160 p. 36-41, 2016.

DEMIRAY, A.D.; YOLCUBAL, I.; AKYOL, N.H.; ÇOBANOGLU, G. Biomonitoring of airborne metals using the Lichen *Xanthoria parietina* in Kocaeli Province, Turkey. **Ecological Indicators** v.18, p. 632–643, 2012.

DENATRAN. **Sistema de registro Nacional de Veículos Automotores RENAVAN / DETRAN**. 2015. Disponível em: www.denatran.gov.br/ Acessado em: Dezembro de 2015.

DOHI, T.; OHMURA, Y.; KASHIWADANI, H.; FIJIWARA, K.; SAKAMOTO, Y.; IJIMA, K. Radiocaesium activity concentrations in parmelioid lichens within a 60 km radius of the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant. **Journal of environmental radioactivity** v. 146, p. 125-133, 2015.

DUARTE, R. P. S. **Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), Níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos e plantas às margens de uma rodovia de tráfego intenso de veículos**. Tese de Doutorado, UNESP, 2003.

ELISON, S. L. R.; WILLIAMS, A. **Eurachem/CITAC guide: Quantify Uncertainty in Analytical Measurement**, 3 ed, 2012. Disponível em: www.eurachem.org Acesso em 23 de Janeiro de 2015.

FAIZ, A.; LARDEREL, J.A.; Automotive air pollution in developing countries: outlook and control strategies. **The science of the total environment**, 134, 325 – 334, 1995.

FOSSARI, C. 1960. **Ilustração de *Tillandsia recurvata*** Disponível em <http://fossaripintor.blogspot.com.br/2015/04/por-carmen-fossari-as-bromelias-que.html?spref=fb> Acesso em 28 de dezembro de 2015.

FRACARO, S. N. **Potencial de toxicidade reprodutiva do extrato de *Tillandsia usneoides* Linnaeus, 1762 (barba-de-pau) em coelhas gestantes.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2004.

FREITAS, F. M. R. **Uso de *Cladonia verticillaris* (Raddi) Fr.(Líquen) como biomonitor da qualidade do ar no complexo industrial Portuário de SUAPE-PE.** Universidade Federal de Pernambuco – Dissertação (Mestrado), Recife, 2006.

FUGA, A. **Uso de líquens epifíticos no biomonitoramento da poluição atmosférica da região metropolitana de São Paulo.** Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2006.

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

GINÉ-ROSIAS, M.F.; **Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS).** p.118 (Série Didática, v.4), Piracicaba: CENA, 1999.

HORIBA Scientific. Disponível em: <http://www.horiba.com/scientific/products/x-rayfluorescence-analysis/tutorial/xrf-spectroscopy/>. Acesso em 13 de Julho de 2015.

IAEA - INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. **Certificate of IAEA-336 Reference Material. Trace and minor elements in lichen.** Viena, 1999.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION – ISO. **ISO13528 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.** Genebra: ISO, 2005. 66p.

INSTITUTO DE ENERGIA E MEIO AMBIENTE. **Padrões de qualidade do ar : experiência comparada Brasil, EUA e União Européia.** São Paulo, 2012.

JOSHI, G. C.; AGRAWAL, H. M.; MOHANTA, B.; SUDARSHAN, M.; SINHA, A. K. Elemental study of Nainital Lake water by EDXRF. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.251, p. 223-226, 2006.

KAFFER, M.I.; MARTINS, S.M.A.; ALVES, C.; PEREIRA, V.C.; FACHEL, J.; VARGAS, V.M.F. Corticolous lichens as environmental indicators in urban areas in southern Brazil. **Ecological indicators** v. 11, p. 1319-1332, 2011.

LIMBECK & PULS, **Urban airborne particulate matter** Fathi Zereini, Clare L.S. Wiseman (Eds.) 2010.

LOUREIRO NETO, J. F. **Biomonitoração da presença de chumbo atmosférico em decorrência de atividades de reaproveitamento de baterias chumbo-ácidas**. Dissertação (Mestrado) – UFPE. 2015.

MACIEL, J.R.; ALVES, M. **Bromeliaceae**. Disponível em www.ufpe.br/taxonomia/BromeliaceaeMirandiba.pdf Acesso em 19 de outubro de 2009.

MAKISHIMA, A., YAMAKAWA, YAMASHITA, K., NAKAMURAZ, E. Precise determination of Cr, Mn, Fe, Co and Ni concentration by an isotope dilution–internal standardization method employing high resolution MC–ICP–MS. **Chemical Geology**, v. 274, p. 82 – 86, 2010.

MALASPINA, P.; TIXI, S.; BRUNIALTI, G.; FRATI, L.; PAOLI, L.; GIORDANI, P.; MODENESI P.; LOPPI, S. Biomonitoring urban air pollution using transplanted lichens: element concentrations across seasons. **Environmental Science Pollution Research** v. 21, p. 12836–12842, 2014.

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

MANETTI, M.L.; DELAPORTE, R.H.; JUNIOR, A.L. Metabólitos secundários da família Broméliaceae, **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1885-1897, 2009.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; CARVALHO, M. L.; HIDALGO, M. Comparison of EDXRF and ICP-OES after microwave digestion for element determination in plant specimens from an abandoned mining area. **Analytica Chimica Acta**, v. 549, p. 197-204, 2005.

MARKERT, B. **Plants as Biomonitors. Indicators for heavy metals in the terrestrial environments**. New York: VCH Publishers, p. 644, 1993.

MENDES, F.E.; **Avaliação de programas de controle de poluição atmosférica por veículos leves no Brasil**. Tese de doutorado, UFRJ, 2004.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. Poluentes atmosféricos. Disponível em www.mma.gov.br Acesso em 15 de janeiro de 2014.

MIRANDA, A.G.C.; CHAPARRO, M.A.E.; CHAPARRO, M.A.E.; BOHNELA, H.N. Magnetic properties of *Tillandsia recurvata* L. and its use for biomonitoring a Mexican metropolitan area. **Ecological Indicators** v. 60, p. 125–136, 2016

MLAKAR, T.L.; HORVAT, M.; KOTNIK, J.; JERAN, Z.; VUK, T.; MRAK, T.; FAJON, V. Biomonitoring with epiphytic lichens as a complementary method for the study of mercury contamination near a cement plant. **Environmental Monitoring and Assessment** v. 181, p. 225–241, 2011.

MOTA-FILHO, F.O.; PEREIRA, E.C.; LIMA, E.S.; SILVA, N.H.; FIGUEIREDO, R.C.B. Influência de poluentes atmosféricos em Belo Jardim (PE) utilizando *Cladonia verticillaris* (líquen) como biomonitor. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1072-1076, 2007.

NANNONI, F.; SANTOLINI, R.; PROTANO, G. Heavy element accumulation in *Evernia prunastri* lichen transplants around a municipal solid waste landfill in central Italy. **Waste Management** v.43, p. 353-362, 2015.

NASH, T.H. **Lichen Biology**. 2º edição. New York, Cambridge University Press 1996, 2008.

NASH III, T.H. **Lichen Biology**., 1º edição. New York, Cambridge University Press. 1996.

NOGUEIRA, C.A. **Avaliação da poluição atmosférica por metais na região metropolitana de São Paulo utilizando a bromélia *Tillandsia usneoides* L. como biomonitor**. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2006.

PAOLI, L.; MUNZI S.; GUTTOVÁ A.; SENKO, D.; SARDELLA G.; LOPPI S. Lichens as suitable indicators of the biological effects of atmospheric pollutants around a municipal solid waste incinerator (S Italy). **Ecological Indicators** v. 53, p. 362-370, 2015.

PATACA, L. C. M.; BORTOLETO, G. G.; BUENO, M. I. M. S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, p. 579-582, 2005.

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, p. 226–235, 2014.

PIGNATA, M.L., GONZÁLES, C.M., CARRERAS, H.A., WANNANZ, E.D. Guía para el muestreo de líquenes y plantas epífitas que se emplean como biomonitores de acumulación de metales pesados y elementos traza em latinoamérica. **IAEA TECHNICAL CO-OPERATION PROJECT: RLA/2/013**. 2008.

PURVIS, W.; **LICHENS**. 112 p. The Natural History Museum, London, 2000

RAMOS PRIMO, K. **Formação, controle e dispersão atmosférica de óxidos de nitrogênio decorrentes da queima de bagaço em caldeiras industriais**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Itajubá. Minas Gerais, 2005.

RAPOSA JUNIOR, J.L.; RÉ-POPPI, N.; HONDA, N.K. Avaliação da concentração de alguns íons metálicos em diferentes espécies de líquens do cerrado sul-mato-grossense. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 582-587, 2007.

RESENDE, F.; **Poluição atmosférica por emissão de material particulado: avaliação e controle nos canteiros de obras de edifícios**. Dissertação de mestrado, USP, 2007.

Resolução do CONAMA 3, de 28 de junho de 1990. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html> Acesso em 20 de março de 2015.

RICHARDSON, D.H.D., SHORE, M., RICHARDSON, R.M., The use of X-ray fluorescence spectrometry for the analysis of plants, especially lichens, employed in biological monitoring. **Science of the Total Environment**. v. 176, p. 97-105. 1995.

REGAZZI, A. J. **Análise multivariada**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, v.2, 2000.

SAIKI, M.; ALVES, E.R.; MARCELLI, M.P. Analysis of lichen species for atmospheric pollution biomonitoring in the Santo André municipality, São Paulo, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 273, p. 543-547, 2007.

SAIKI, M.; FUGA, A.; ALVES, E.R.; VASCONCELLOS, M.B.A.; MARCELLI, M.P. Biomonitoring of the atmospheric pollution using lichens in the metropolitan area of São Paulo city, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 271, n. 1, p. 213-219, 2007.

SAIKI, M.; HORIMOTO, L.K.; VASCONCELLOS, M.B.A.; MARCELLI, M.P.; COCCARO, D.M.B. Survey of elemental concentration in the lichen samples collected from São Paulo state. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 249, p. 317-320, 2001.

SANTOS, T. O. **Biomonitoração da qualidade do ar em decorrência da queima da cana-de-açúcar na reserva ecológica de Gurjaú**. Dissertação (Mestrado) – UFPE. 2011.

SILVA, A. M. C. **Estudo da influência do spray marinho na salinização das águas do semi-árido baiano**. Tese de doutorado. UFBA, 2012.

SILVA, R.A. ***Cladonia verticillaris* (líquen) como biomonitor padrão da qualidade do ar no distrito de Jaboatão – PE**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2002.

SKOOG, D. A. HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. **Análise instrumental**. 5 ed, Bookman, São Paulo, 2002. 836 p.

SMODIS, B.; BLEISE, A. Internationally harmonized approach to biomonitoring trace element atmospheric deposition. **Environmental Pollution**, v. 120, p. 3-10, 2002.

SOUSA, E. E.; PAIVA, J. D. S.; FRANÇA, E. J.; ALMEIDA, M. E. S.; CANTINHA, R. S.; HAZIN, C. A. Qualidade nas análises químicas de matrizes biológicas pela fluorescência de raios-X por dispersão de energia. **International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013**. Recife, 2013. 1 DVD-Rom.

SCHWELA, D.; ZALI, O.; **Urban traffic pollution**. 244 p, 1999.

STATSOFT. **Statistica 7.0**. Tulsa: StatSoft, 2004.

THOMAS, R. **Practical Guide to ICP-MS a Tutorial for Beginners**. Third Edition, CRC Press, páginas 441, 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3052 – Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices**. 20 p. 1996.

VILLAROUCO, F.M.O.; FREIRE, E.V.C.; PEREIRA, E.C.G.; PÉREZ, R.E.U. Análise do líquen *Cladonia verticillaris* (Raddi) Fr., em condições de laboratório sob efeito do estireno e ciclohexano. **Interciencia**, v. 32, n. 4, 2007.

WILLIAM, R.C. 2009. **Bromélia** *Tillandsia recurvata* - *ballmoss* Disponível em [www.rhttp://w3.biosci.utexas.edu/prc/DF/pages/TIRE.html](http://w3.biosci.utexas.edu/prc/DF/pages/TIRE.html) Acesso em 28 de dezembro de 2015.

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

ZHANG, Zh.H.; CHAI, Z.F.; MAO, X.Y.; CHEN, J.B. Biomonitoring trace element atmospheric deposition using lichens in China. **Environmental Pollution** v.120, p. 157–161, 2002.