

ANA PAULA GARCIA MARTINS

**Cascas de árvores como biomonitores da poluição atmosférica de
origem veicular em parques urbanos da cidade de São Paulo**

Tese apresentada à Faculdade de Medicina da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Patologia

Orientador: Profa. Dra. Elnara Marcia Negri

São Paulo

2009

ANA PAULA GARCIA MARTINS

**Cascas de árvores como biomonitores da poluição atmosférica de
origem veicular em parques urbanos da cidade de São Paulo**

Tese apresentada a Faculdade de Medicina da
Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Patologia

Orientador: Profa. Dra. Elnara Marcia Negri

São Paulo

2009

À minha mãe, por sua dedicação, apoio, cuidado e incentivo.

Ao meu pai, pelo exemplo de determinação e coragem.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Paulo Saldiva, por acreditar em mim, pela oportunidade de crescimento e aprendizado infinitos, pelo entusiasmo e força em todos os momentos. Pela orientação, pelas idéias, sugestões e correções.

À Dra. Elnara Negri, por seu apoio, sua grande generosidade, ajuda e amizade.

À Dra. Mítiko Saiki, por suas preciosas sugestões desde o início da pesquisa, pela confiança, pelo espaço cedido no laboratório e por todas as correções.

Aos Dra. Vera Salvador e Dr. Marcos Scapin, pelo espaço cedido nos laboratórios, por toda ajuda no preparo de amostras, análise e tratamento de dados e por todas as sugestões, correções e confiança.

À Dra. Andreza Portella Ribeiro, por sua fundamental ajuda na realização deste trabalho, por todas as sugestões, pelas conversas e amizade.

Ao Prof. Dr. Mario Tomazello Filho, pela pronta ajuda.

Aos amigos do meu pai, que se tornaram grandes amigos meus, Ricardo Linares e Carlos Rocha, por todo o incentivo em todos os momentos.

Ao Fernando H, à Angélica e à Tiana Carla pela imprescindível ajuda na coleta das amostras.

Ao Ari Ximenes, por sua ajuda e exemplo de generosidade.

Ao Kitcho, amigo e irmão, pela ajuda na finalização da tese, por sua força, incentivo e amizade, e por sua companhia mesmo quando não estava presente.

Ao Rodrigo Victor, pela amizade e pelas oportunidades criadas.

À Milena Vicente, pela verdadeira amizade e pela revisão do texto.

À D. Dalila, pelas orações e conselhos.

A todos os meus amigos e familiares, pela compreensão, paciência e apoio durante a realização deste trabalho.

À Liduvina, à Márcia e à Dalva, por toda ajuda e disponibilidade sempre que precisei.

À Dra. Mariangela Macchione e a todos os colegas e funcionários do Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo - LPAE/USP.

À Dra. Elia Caldine e a todos os funcionários do seu laboratório.

Aos colegas e funcionários dos Laboratórios do CRPQ e CQMA, IPEN.

À Secretaria do Verde e Meio Ambiente, pela autorização da pesquisa.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

A todos os professores e colegas que contribuíram para a minha formação acadêmica.

A todas as pessoas que contribuíram para a concretização deste trabalho.

Aos meus cachorros, que enchem minha vida de alegria.

A Deus, pela vida e oportunidade de evolução.

"Já é hora de nos orientarmos pelas estrelas e não pelas luzes de cada navio que passa".

Gal. Omar Bradle

SUMÁRIO

Lista de Figuras	
Lista de Tabelas	
Resumo	
Summary	
1. Introdução	1
1.1 Poluição Atmosférica	1
1.2 Poluição e Saúde	6
1.3 Biomonitoramento.....	8
1.4 Cascas de Árvores como Biomonitoradores.....	11
2. Objetivos	15
3. Material e Métodos	16
3.1 Área de Estudo.....	16
3.2 Amostragem.....	22
3.3 Procedimentos de preparação das amostras de cascas de árvores	26
3.4 Análises por Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia - EDXRF.....	27
3.5 Análise dos Dados	30
3.6 Análises dos Materiais de Referência	30
4. Resultados.....	32
4.1 Resultados das Análises dos Materiais de Referência Certificados	32
4.2 Resultados das Análises de Cascas de Árvores	34
4.3 Mapas de Distribuição das Concentrações de Elementos	35
4.4 Análises Estatísticas dos Resultados	63
5. Discussão	80
6. Conclusões	90
7. Referências Bibliográficas	91

Lista de Figuras

Figura 1 - Mapa indicando a localização dos parques estudados na cidade de São Paulo e da região “controle” (Embú- Gauçú).....	16
Figura 2 - Vista aérea do parque da Aclimação (fonte: Google Earth)	17
Figura 3 - Vista aérea do parque Ibirapuera (fonte:Google earth)	18
Figura 4 - Vista aérea do parque da Luz (fonte:Google earth).....	19
Figura 5 - Vista aérea do Parque Previdência (fonte: Google Earth)	20
Figura 6 - Vista aérea do Parque Trianon (fonte: Google Earth)	21
Figura 7 - Foto mostrando a coleta da casca de árvore.....	22
Figura 8 - Mapas dos parques com a identificação dos pontos de amostragem das cascas de árvores	25
Figura 9 - Fotografia do ralador de titânio e amostras de casca de árvore	26
Figura 10 - Fotos da colocação do pó da casca de árvore na prensa (a) e da pastilha prensada (b).	27
Figura 11 - Espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia– EDXRF.....	29
Figura 12 - Mapas de distribuição das concentrações de Ba nos cinco parques estudados	38
Figura 13 - Mapas de distribuição das concentrações de Ca nos cinco parques estudados	41
Figura 14 - Mapas de distribuição das concentrações de Co nos cinco parques estudados	44
Figura 15 - Mapas de distribuição das concentrações de Cr nos cinco parques estudados	47
Figura 16 - Mapas de distribuição das concentrações de Cu nos cinco parques estudados	50
Figura 17 - Mapas de distribuição das concentrações de Fe nos cinco parques estudados	53

Figura 18 - Mapas de distribuição das concentrações de Pb nos cinco parques estudados	56
Figura 19 - Mapas de distribuição das concentrações de S nos cinco parques estudados	59
Figura 20 - Mapas de distribuição das concentrações de Zn nos cinco parques estudados	62
Figura 21 - Média e desvio padrão dos elementos componentes das cascas de árvores, agrupados em fatores, em cada região dos parques estudados.....	64
Figura 22 - Médias e desvios padrão das concentrações dos elementos obtidas nas amostras de cascas de árvores, agrupadas no fator 1, em cada região dos parques estudados e na região controle.....	65
Figura 23 - Médias e desvios padrão das concentrações do elemento Ba, em cada região dos parques estudados e na região controle.....	66
Figura 24 - Médias e desvios padrão das concentrações do elemento Co, em cada região dos parques estudados e na região controle.....	66
Figura 25 - Médias e desvios padrão das concentrações do elemento Cr, em cada região dos parques estudados e na região controle.....	67
Figura 26 - Médias e desvios padrão das concentrações do elemento Cu, em cada região dos parques estudados e na região controle.....	67
Figura 27 - Médias e desvios padrão das concentrações do elemento Fe, em cada região dos parques estudados e na região controle.....	68
Figura 28 - Médias e desvios padrão das concentrações dos elementos obtidas nas amostras de cascas de árvores, agrupadas no fator 2, em cada região dos parques estudados e na região controle.....	69
Figura 29 - Média e desvio padrão das concentrações do elemento S, em cada região dos parques estudados e na região controle.....	70
Figura 30 - Média e desvio padrão das concentrações do elemento Zn, em cada região dos parques estudados e na região controle.....	70
Figura 31 - Médias e desvios padrão das concentrações dos elementos obtidas nas amostras de cascas de árvores, agrupadas no fator 3, em cada região dos parques estudados e na região controle.....	71

Figura 32 - Média e desvio padrão das concentrações do elemento Ca, em cada região dos parques estudados e na região controle.....	72
Figura 33 - Média e desvio padrão das concentrações do elemento Pb, em cada região dos parques estudados e na região controle.....	73
Figura 34 - Média e desvio padrão das concentrações de elementos agrupados em fatores, nos parques estudados e na região controle.	75

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Concentrações de elementos (Mg Kg-1) no material de referência mixedPolish Herbs (Inct-Mph-2).....	32
Tabela 2 - Concentrações de elementos (mg kg-1) no material de referência Peach Leaves (NIST-1547)	33
Tabela 3 - Concentrações de elementos acumulados em cascas de árvores nos parques urbanos e na região controle.....	34
Tabela 4 - Fatores obtidos na análise de componentes principais - Matriz de rotação dos grupos de elementos determinados.....	63
Tabela 5 - Parâmetros da Análise de Variância (ANOVA) entre regiões dos parques e área controle	74
Tabela 6 - Parâmetros obtidos na análise de variância (ANOVA) entre os grupos estudados, classificados em área controle, área urbana e área de rodovia.....	77
Tabela 7 - Resultados da aplicação do teste Tuckey post hoc para o elemento S....	78
Tabela 8 - Resultados da aplicação do teste Tuckey post hoc para o elemento Zn..	78
Tabela 9 - Resultados da aplicação do teste Tuckey post hoc para o elemento Cu..	79

Martins APG. *Cascas de árvores como biomonitores da poluição atmosférica de origem veicular em parques urbanos da cidade de São Paulo* [tese]. São Paulo: Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo; 2009.

O presente estudo foi desenvolvido para caracterizar a área de influência dos corredores de tráfego, através do monitoramento da concentração de elementos-traço em cascas de árvores. Amostras (n = 98) de cascas de árvores de diversas espécies foram coletadas em cinco parques urbanos da cidade de São Paulo. Para controle, foram coletadas cascas de árvores numa zona rural de Embu-Guaçu, longe de tráfego ou de indústrias. As concentrações de Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ca, Pb, S e Zn foram determinadas nas amostras de cascas de árvores por espectrometria de fluorescência de raios-X. Amostras coletadas nos parques urbanos apresentaram níveis mais elevados de elementos-traço em comparação com as da região controle. Elementos relacionados a atividades antropogênicas exibiram maiores concentrações nas amostras coletadas na periferia dos parques, diminuindo gradativamente para os seus centros. Áreas próximas a grandes avenidas ou próximas a semáforos e cruzamentos apresentaram maiores concentrações de elementos nas cascas. Em conclusão, o estudo mostrou que medidas de acúmulo de elementos traço em cascas de árvore, associadas a métodos geoestatísticos, podem auxiliar a determinação das zonas de maior influência da poluição veicular no cenário urbano.

Descritores: poluição do ar; monitoramento ambiental; casca de árvores; metais; emissões de veículos; espectrometria por raios-X.

Martins APG. *Tree barks as biomonitors of traffic related air pollution in urban parks of the city of São Paulo* [thesis]. Faculty of Medicine, University of Sao Paulo, SP (Brazil); 2009.

The present study was designed to characterize the area of influence of high traffic corridors by monitoring trace element concentrations on tree barks. Samples (n=98) of tree barks were collected from several tree species in five urban parks of the city of São Paulo. For controlling purposes, we collected tree barks in a rural area of Embu-Guaçu which is far from traffic or industries. Concentrations of Ba, Co, Cr, Cu, Fe, Ca, Pb, S and Zn were determined in these barks by X-ray fluorescence spectrometry. Samples from urban parks exhibited higher levels of trace elements in comparison with those from control region. Elements related to anthropogenic activities exhibited higher concentrations in tree barks at the periphery of the parks, decreasing when moving towards their centers. Areas facing the busy streets or those close to traffic lights or traffic junctions presented higher concentrations of elements in barks. In conclusion, the present study showed that measures of trace elements accumulation in tree barks within geostatistical methods can indicate areas of strong influence of vehicular pollution in the urban scene.

Descriptors: air pollution; environmental monitoring; plant bark; metals; vehicle emissions; spectrometry X-ray emission.

1. Introdução

1.1 Poluição Atmosférica

A poluição atmosférica tornou-se um dos maiores problemas ambientais e de saúde pública nas cidades, pois desde a revolução industrial, tem causado sérios danos ambientais ao redor do mundo, afetando cada vez mais a saúde das pessoas. Os habitantes dos grandes centros urbanos são os mais afetados pela ação deletéria dos poluentes atmosféricos, pela constante exposição a fontes móveis, as quais crescem em número e reduzem a sua velocidade face a um congestionamento crescente.

Algumas áreas das grandes cidades, como avenidas com tráfego intenso e cercadas por edifícios que interferem nas condições de dispersão, formam áreas de maior concentração de poluentes, os assim chamados “*hot spots*” de poluição atmosférica (WHO, 2006). Embora a bacia aérea das cidades seja afetada como um todo pela emissão de gases e partículas, nestes *hot spots* ocorre uma exposição aumentada em todos os que por eles trafegam ou neles habitam ou trabalham.

A seguir, para fins de melhor entendimento do conjunto do trabalho, serão apresentados alguns conceitos básicos sobre os poluentes atmosféricos presentes no cenário urbano.

Poluentes Atmosféricos – Aspectos Gerais dos Tipos e Fontes

Os poluentes podem ser definidos como quaisquer substâncias que possam causar dano em vegetais, materiais, animais e humanos. Sabe-se que os poluentes

podem advir de fenômenos naturais (como erupção de vulcões e relâmpagos, por exemplo), porém as atividades humanas são as maiores causadoras de poluição atmosférica no meio ambiente (Kampa e Castanas, 2008).

As fontes emissoras de poluentes atmosféricos são classificadas em estacionárias ou móveis. As principais fontes estacionárias são representadas por indústrias, usinas termoelétricas e queima de resíduos sólidos urbanos. As principais fontes móveis são os veículos automotores.

Os poluentes atmosféricos podem ser gasosos (como SO_2 , NO_x , O_3 , compostos orgânicos voláteis), metais e material particulado (Kampa e Castanas, 2008). Dentre os poluentes chamados gasosos, os primários são liberados diretamente das fontes emissoras, como o dióxido de enxofre (SO_2), o sulfeto de hidrogênio (H_2S), os óxidos de nitrogênio (NO_x), a amônia (NH_3), o monóxido de carbono (CO), o dióxido de carbono (CO_2) e o metano (CH_4). Já os poluentes secundários são formados por meio de reações químicas com os poluentes primários e o meio, como o ácido sulfúrico (H_2SO_4), o ácido nítrico (HNO_3), os nitratos, os sulfatos, e o ozônio (O_3)(CETESB, 2008).

Ozônio

Na camada elevada da atmosfera (estratosfera), o ozônio é um gás importante porque desempenha a função de absorção da radiação ultravioleta, que é prejudicial à saúde humana e dos ecossistemas. No entanto, na troposfera, o ozônio é considerado um poluente secundário, formado por reações fotoquímicas entre os óxidos de nitrogênio, principalmente NO_2 e hidrocarbonetos. É um gás incolor e inodoro, que causa danos na vegetação em geral, como também irritação nos olhos e problemas

nas vias respiratórias dos seres humanos, como asma, bronquite e diversas doenças pulmonares em adultos e crianças (Carneiro, 2004; WHO, 2006; Curtis *et al.*, 2006).

De acordo com a CETESB (2008), os padrões de qualidade do ar e o nível de atenção para o ozônio são, respectivamente: $160 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $200 \mu\text{g}/\text{m}^3 - 1\text{h}$. Já o padrão de qualidade determinado pela Organização Mundial de Saúde (WHO/OMS/2005) é de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3 - \text{média de } 8\text{h}$.

Dióxido de Nitrogênio

É um poluente primário que se forma durante os processos de combustão, tendo como principais fontes a combustão veicular e processos industriais e de incineração, em condições de temperaturas elevadas. Em grandes cidades, a emissão veicular é a principal responsável pela emissão de óxidos de nitrogênio. O NO, sob a ação de luz solar se transforma em NO₂, que é um importante precursor do ozônio troposférico (CETESB, 2008). É um gás marrom avermelhado de forte odor, que pode causar danos à vegetação (devido à formação de chuva ácida) e que está associado à ocorrência de doenças respiratórias, como pneumonia e bronquite (Carneiro, 2004; Curtis *et al.*, 2006). Dados da Organização Mundial de Saúde revelam que longos períodos de exposição ao NO₂ foram associados ao aumento de casos de asma e bronquite em crianças e também à redução da função pulmonar de moradores de cidades européias e americanas (WHO, 2006).

Para este poluente, o padrão horário de qualidade do ar, de acordo com a CETESB (2008) é de $320 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de acordo com a Organização Mundial de Saúde (WHO/2005) é de $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (diário) e média anual de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) e Hidrocarbonetos Policíclicos

Aromáticos (HPAs)

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são poluentes que contêm carbono, facilmente vaporizados em condições de temperatura e pressão ambiente e que, através de reações químicas, atuam como precursores do “smog” fotoquímico, levando à formação do ozônio troposférico. Os COVs têm um grande impacto sobre a saúde humana em função da sua alta toxicidade e efeito cancerígeno (Albuquerque, 2007).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) podem ser definidos como compostos orgânicos com dois ou mais anéis aromáticos condensados, que estão presentes tanto no material particulado em suspensão quanto em outras matrizes ambientais. No meio ambiente, os HPAs podem sofrer reações químicas, originando produtos que podem ser prejudiciais à saúde humana (por suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas).

As fontes naturais de emissão de HPAs são as erupções vulcânicas e queimadas espontâneas florestais. As principais fontes de emissão de HPAs são as de origem antrópica, principalmente aquelas advindas da exaustão de motores a diesel e gasolina, de processos industriais e da fumaça de cigarros (Cordeiro, 2006).

Material Particulado

A composição do material particulado pode incluir vários elementos químicos, especialmente metais e compostos de carbono. Esses elementos são geralmente associados à poluição urbana (veiculares e industriais) e estão presentes, principalmente nas partículas finas e ultrafinas (Bergamaschi *et al*, 2007).

As partículas inaláveis são classificadas em finas ($\leq 2,5\mu\text{m}$), ultrafinas ($\leq 0,1\mu\text{m}$) e grossas ($2,5\mu\text{m}$ a $10\mu\text{m}$). Nos últimos anos, órgãos governamentais de muitos países têm monitorado os materiais particulados (MP), principalmente o MP_{10} , ou seja, a concentração total das partículas inaláveis com diâmetro aerodinâmico menor que $10\mu\text{m}$ (Baird, 2002).

Muitos estudos já demonstraram que as partículas finas e ultrafinas são as mais perigosas para o ser humano, pois penetram os alvéolos pulmonares e estão ligadas a doenças cardiovasculares e respiratórias (Kampa e Castanas, 2008).

Metais

Os metais são componentes naturais da crosta terrestre, mas também são lançados no meio ambiente através da queima de combustíveis e atividades industriais. Estes elementos podem ser transportados pelo ar e contaminar os alimentos, a água e o corpo dos seres vivos (Kampa e Castanas, 2008). Alguns metais são comumente chamados de “elementos-traço”, por ocorrerem em concentrações da ordem de parte por milhão (ppm) ou parte por bilhão (ppb).

Embora alguns metais sejam essenciais ao organismo humano, quando ingeridos ou inalados em concentrações elevadas (embora relativamente baixas) tornam-se tóxicos (Jarup, 2003). Muitos metais podem permanecer durante anos no organismo e suas conseqüências à saúde ainda são desconhecias (Jarup, 2003; Carreras *et al*, 2009).

Hoje em dia sabe-se que os veículos automotivos não emitem apenas poluentes gasosos, mas também partículas metálicas oriundas das partes internas do

motor e dos combustíveis, óleos lubrificantes e aditivos. Porém, ainda não há padrão nacional para concentrações de metais no ar e as informações sobre os teores de metais provenientes de emissões veiculares também são bastante limitadas (Silva, 2007).

A toxicidade dos metais para os seres humanos ainda não está totalmente estabelecida, embora saiba-se que alguns compostos metálicos possam apresentar efeitos alergogênicos, sensibilizantes e carcinogênicos (WHO, 1991 apud Silva, 2007). Os metais pesados estão entre os poluentes mais perigosos de origem antropogênica, devido à toxicidade e permanência no meio ambiente. Assim, avaliar os níveis de deposição de metais é essencial à saúde do ser humano (Carreras *et al*, 2009).

1.2 Poluição e Saúde

Uma das primeiras relações conhecidas entre efeitos à saúde e poluição atmosférica foi estabelecida a partir de episódios agudos de contaminação do ar e estudos sobre a ocorrência do excesso de milhares de mortes registradas em Londres, em 1948. Jornais da década de 60 e especialmente de 70, notificaram registros de episódios agudos de poluição do ar, decorrentes do excesso de poluentes lançados pelas indústrias na atmosfera, causando mal-estar e lotando os serviços médicos de emergência. (CETESB, 2008)

Desde então, muitos estudos têm demonstrado que a poluição atmosférica prejudica a saúde da população exposta, causando doenças respiratórias e aumentando o risco de doenças cardiovasculares e até mesmo alguns tipos de câncer (Pope, 2002; Pope *et al*, 2009; Samet *et al*, 2000).

Sabe-se que pessoas que passam longos períodos nas ruas, muitas vezes presas nos congestionamentos de veículos, são submetidas a doses maiores de poluentes e ficam mais tempo expostas aos mesmos, tornando-se mais vulneráveis aos seus efeitos adversos.

Segundo Kampa e Castanas (2008), todos os tipos de poluentes atmosféricos em altas concentrações, são prejudiciais à saúde. Porém, um longo tempo de exposição, a concentrações baixas também podem causar o mesmo dano.

Os diferentes componentes da poluição atmosférica, a dose e o tempo de exposição e o fato de estarmos expostos a vários poluentes misturados podem levar a diversos impactos na saúde das pessoas. Os efeitos à saúde dependem do tipo de poluente, sua concentração, tempo de exposição e susceptibilidade individual (Kampa e Castanas, 2008).

Um dos aspectos críticos relacionados aos estudos de poluição atmosférica é a determinação do tipo e concentração de poluentes no tempo / espaço, o que é muito importante para estimativa da dose de poluição que cada pessoa recebe. Na cidade de São Paulo, há 12 estações de medição da qualidade do ar, com equipamentos mecânicos. Estes medidores, que geralmente apresentam custos altos de instalação e manutenção, fornecem medidas “gerais” de concentração de poluentes, em alguns pontos da cidade.

Seria inviável economicamente espalhar estações convencionais de medição por toda a cidade e, no entanto, é muito importante melhorar a resolução espacial das concentrações de poluentes emitidos. É com esse objetivo que a utilização do biomonitoramento vegetal na avaliação da poluição aérea se faz tão interessante nas grandes cidades, como São Paulo.

1.3 Biomonitoramento

Os bioindicadores podem ser definidos como organismos ou conjunto de organismos que reagem a perturbações ambientais através de alterações nas suas funções vitais ou composição química, podendo ser usados para avaliação da extensão das mudanças em seu ambiente (Arndt e Schweizer, 1991).

O biomonitoramento da poluição do ar por meio de vegetais apresenta alguns atrativos que merecem destaque:

- a) as técnicas de biomonitoramento usualmente apresentam um custo baixo, permitindo a sua aplicação a grandes áreas desprovidas de monitoramento instrumental convencional;
- b) os recursos humanos e treinamento necessários para a implementação de uma rede de biomonitoramento são muito mais simples do que aqueles necessários para a operação de redes de monitoramento instrumental;
- c) as plantas apresentam uma resposta integrada à ação dos poluentes, permitindo avaliar o potencial tóxico de misturas complexas;
- d) alguns poluentes apresentam concentrações ambientais muito baixas, que podem dificultar a sua determinação por métodos químicos ou físicos. Já as plantas sensíveis podem detectar alguns destes poluentes em concentrações com muita eficiência;
- e) o potencial educativo das técnicas de biomonitoramento é excepcional, permitindo o envolvimento de membros da comunidade (escolares, ONGs, por exemplo) na execução da avaliação ambiental da sua própria comunidade.

Em resumo, as técnicas de biomonitoramento complementam os procedimentos instrumentais, e podem representar a única alternativa de avaliação da poluição em áreas remotas ou desprovidas de recursos tecnológicos.

Os procedimentos de biomonitoramento podem ser classificados de diversas formas.

Quanto à obtenção da espécie a ser avaliada, o biomonitoramento pode ser:

- Ativo, quando se expõe uma espécie, por um determinado período, no meio em que se pretende estudar para fins de avaliação;
- Passivo, quando se vale de espécies já presentes no meio;

Quanto ao tipo de efeito detectado:

- Bioindicador, no qual são identificados sintomas visíveis, como necrose foliar, clorose, etc;
- Biosensor; quando os poluentes promovem alterações ocultas, tais como mutações, alterações funcionais ou bioquímicas, por exemplo;
- Bioacumuladores, onde o vegetal tem a capacidade de acumular em suas folhas ou outras partes elementos ou substâncias químicas indicativas da poluição.

Desde que as relações entre poluição e efeitos maléficos à saúde começaram a ser estudadas, a utilização de diversos tipos de biomonitores vegetais começou a ser testada e desenvolvida (Carreras *et al*, 2009) e biomonitores vegetais têm sido utilizados em muitos países para avaliar a qualidade do ar. Dentre os biomonitores mais utilizados para esse fim estão os líquens, musgos, anéis de crescimento e folhas e cascas de árvores (Carreras *et al*, 2006; Vives *et al*, 2007; Berlizov *et al*, 2008; Klumpp, *et al*, 2003; Orecchio *et al*, 2008; Schelle *et al*, 2008).

Podemos observar, entretanto, que muitos estudos com biomonitores vegetais foram realizados em países desenvolvidos, que muitas vezes têm características meteorológicas, sociais e de emissão de poluentes muito diferentes daquelas encontradas em países em desenvolvimento (Carreras *et al*, 2009), devido à posição geográfica, condições sociais e financeiras. Portanto, estudos da poluição com a aplicação de biomonitores vegetais tornam-se muito importantes em países em desenvolvimento, como o Brasil.

O biomonitoramento torna-se particularmente adequado para países em desenvolvimento, pois muitas vezes nestes países a rede de monitoramento é muito limitada. Além disso, o monitoramento físico-químico requer uso de equipamentos

caros e pessoal treinado, além de assistência técnica especializada (Nogueira, 2006). Mesmo em locais onde há rede de monitoramento instalada, onde os poluentes são medidos em nível coletivo, o uso de biomonitores pode complementar essas informações uma vez que permite a medição local dos poluentes (Arndt e Schweizer, 1991).

Os biomonitores utilizados em biomonitoramento “ativo” muitas vezes necessitam de cuidados no preparo e manutenção de floreiras/mudas. As plantas podem sofrer depredações quando expostas ou podem aumentar o tempo de trabalho na preparação e exposição das amostras. No caso de líquens, musgos e bromélias, eles podem não existir naturalmente em todas as regiões de uma cidade e, muitas vezes precisam ser transplantados de seu habitat natural (região controle) para a área de estudo, o que implica em certa perda de biodiversidade e custos de transplante. Já quando se utiliza folhas de árvores como biomonitores, pode ocorrer a necessidade do uso de equipamentos específicos para a coleta de amostras, quando se deseja obter amostras de árvores muito altas.

Devido às limitações relacionadas acima, e ao fato das cascas de árvores terem sido avaliadas como boas bioindicadoras de poluição atmosférica, elas foram escolhidas para a presente pesquisa. A utilização de cascas de árvores permite um biomonitoramento passivo (ou seja, utilizamos espécies que já estão no local de amostragem), não há despesas com transportes nem com produção e manutenção de mudas, já que as cascas já estão naturalmente nos locais a serem amostrados. Além disso, não há perda de biodiversidade, uma vez que as árvores não são prejudicadas com a retirada das cascas (apenas as camadas mais externas da casca são removidas)

e os pontos de coleta podem ser facilmente geo-referenciados e análises geoestatísticas podem ser aplicadas.

1.4 Cascas de Árvores como Biomonitorios

O uso de vegetais, principalmente cascas de árvores, no biomonitoramento de poluição atmosférica é uma alternativa muito eficiente para a complementação do monitoramento tradicional, mais complexo e sofisticado (ainda que esse não deva ser descartado), num grande centro urbano como São Paulo, como também é uma opção segura, disponível e barata de monitoramento em locais onde não há outras fontes.

Em sua tese de doutorado, Schelle (2004) também afirmou que as cascas de árvores podem dar uma importante contribuição ao monitoramento urbano e industrial, complementando o método convencional de monitoramento da qualidade do ar. Ao contrário dos aparelhos de monitoramento tradicionais, árvores são acessíveis em praticamente todas as áreas de uma cidade, e podem ser facilmente amostradas a qualquer momento. Conseqüentemente, as cascas de árvores podem ser indicadoras bastante adequadas de “hot spots” de poluição, bem como as árvores podem atuar como filtros naturais de poluentes.

A utilização de cascas de árvores no biomonitoramento da poluição atmosférica tem sido estudada desde a década de 70. No entanto, no Brasil, os estudos utilizando cascas para esse fim ainda são escassos, em contrapartida, a poluição atmosférica tem se tornado um problema cada vez maior, principalmente nas grandes cidades, como São Paulo.

Barnes *et al* (1976) estudaram o acúmulo de Pb, Cu e Zn em cascas de árvores da Escócia e observaram que as cascas apresentaram maiores concentrações

desses elementos em comparação com os anéis de crescimento. Também estes pesquisadores observaram que as cascas ásperas coletadas no mesmo local, demonstraram maior potencial para acúmulo de metais do que as cascas lisas, independentemente das espécies estudadas. Schelle *et al* (2008) também utilizaram diversas espécies de árvores em suas pesquisas e não verificaram diferenças significativas entre espécies, mesmo entre as que possuíam cascas rugosas e não-rugosas.

Santamaria e Martin (1997) também demonstraram que as cascas ásperas, grossas, externas e decíduas são mais indicadas como biomonitores de poluentes atmosféricos. Com relação à diferença entre cascas internas e externas (inner e outer bark), há um consenso entre autores de que as camadas externas da casca (outer bark) são mais indicadas para estudos de poluição atmosférica (Kuang *et al*, 2007; De Bruin e Hackenitz, 1986 apud Santitoro *et al*, 2004).

Em um estudo realizado na Itália, Santitoro *et al* (2004) observaram que líquens apresentaram maiores concentrações de Fe, Ni e Zn quando comparados a cascas de árvores do mesmo local. Porém, as concentrações de Pb encontradas nas cascas foram da ordem de grandeza cinco vezes maior que as concentrações encontradas nos líquens. Porém há estudos que têm verificado maiores concentrações de elementos traço em cascas se comparadas às amostras de líquens (Loppi *et al*, 1997; Pacheco *et al*, 2008).

Pacheco *et al* (2002) em um estudo realizado em Portugal com a determinação de 46 elementos-traço, mostraram que as cascas de árvore apresentaram concentrações mais altas de todos os elementos em comparação aos líquens. Estes autores ressaltam que as cascas podem ser utilizadas para o

bimonitoramento de poluentes atmosféricos, no lugar de líquens e plantas epífitas, por demonstrarem maior acúmulo de poluentes, uma vez que as concentrações de elementos podem ser analisadas da mesma maneira e, principalmente, porque evitam uma possível perda de biodiversidade. Poikolainen *et al* (1997) recomendam a amostragem de cascas de árvores por não causar danos às arvores.

Baptista *et al* (2008) salienta que as árvores são mais disponíveis para amostragem do que líquens e ambos os materiais podem ser utilizados como biomonitores de metais provenientes de emissões atmosféricas. No entanto, estes autores ressaltam que vários estudos sobre os mecanismos fisiológicos de acúmulo de metais em líquens já foram realizados e recomendam que mais estudos sobre o acúmulo devem ser feitos para as cascas de árvores.

Em outro estudo realizado por Schelle *et al* (2008), 642 cascas de árvores foram amostradas na região metropolitana de Sheffield/Inglaterra e as concentrações de As, Cd e Ni foram georeferenciadas e associadas a emissões antropogênicas. Os autores salientam o fato de que cascas de diferentes espécies amostradas não apresentaram diferenças significativas nas concentrações dos elementos estudados indicando que cascas de árvores de diferentes espécies, de um mesmo local, podem ser utilizadas para estudos de biomonitoramento sem ocasionar erros significantes.

Face ao exposto, nesta pesquisa resolvemos realizar o biomonitoramento da poluição atmosférica em parques urbanos da cidade de São Paulo utilizando cascas de árvores. Trata-se de um estudo pioneiro do uso das cascas de árvores a ser realizado nos parques. Julgou-se altamente viável a realização desta pesquisa devido à possibilidade de obter inúmeras árvores para coleta de amostras e tendo em vista

que muitos parques da cidade de São Paulo estão localizados em áreas afetadas pela poluição.

O Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental tem desenvolvido estudos com biomonitorios vegetais (liquens, bromélias e *tradescantia*) na região metropolitana de São Paulo (Guimarães *et al*, 2000; Ferreira *et al*, 2007; Figueiredo *et al*, 2007; Fuga *et al*, 2008) e desenvolveu simultaneamente a este, outros dois estudos utilizando cascas de árvores (um na região de São Mateus do Sul, PR e outro na cidade de São Paulo, no cemitério do Araçá) como biomonitorios de poluição atmosférica.

2. Objetivos

- Caracterizar a área de influência de corredores de tráfego veicular em cinco parques da cidade de São Paulo por meio do biomonitoramento de elementos traço acumulados em cascas de árvores;
- Verificar a possibilidade de identificar fontes específicas de poluentes atmosféricos;

3. Material e Métodos

3.1 Área de Estudo

O presente estudo foi realizado em cinco parques da cidade de São Paulo. A Figura 1 apresenta a localização destes parques e da região controle.

Os parques da Aclimação e Ibirapuera estão localizados em regiões residenciais da cidade, porém com tráfego intenso, com uma grande contribuição de veículos “leves”. Os parques da Luz e Trianon são parques localizados em regiões centrais, também com tráfego intenso de veículos leves, acrescidos de veículos pesados de transporte coletivo, como ônibus e vans. Já o parque Previdência, por ser localizado próximo de uma rodovia, sofre grande influência de veículos pesados, movidos a diesel, como ônibus e caminhões.

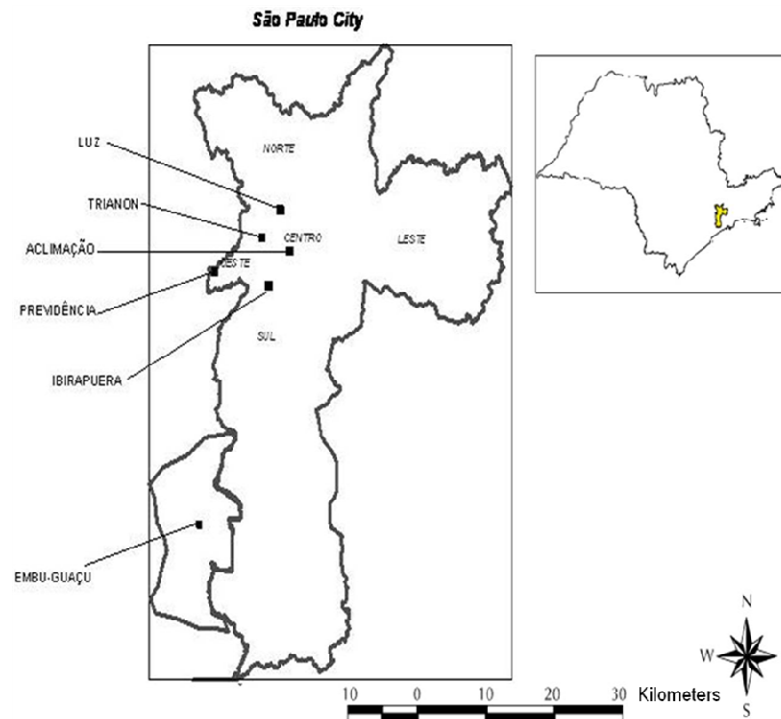


Figura 1 - Mapa indicando a localização dos parques estudados na cidade de São Paulo e da região “controle” (Embú- Guaçu)

A seguir, faremos uma breve descrição dos parques estudados, com informações obtidas no site eletrônico da Prefeitura:

Parque da Aclimação

(Rua Muniz de Souza, 1119 – Aclimação)

Este parque situa-se em uma região central da cidade de São Paulo, em área residencial. O parque foi criado oficialmente em 1939, com área de 118.787 m², incluindo pisos permeáveis e impermeáveis, lago e edificações. Na época de sua criação, eram desenvolvidas atividades na lagoa (remo e natação). Hoje em dia, é muito visitado por moradores da região, famílias com crianças, jovens e idosos que se exercitam nas trilhas do parque. Possui concha acústica, áreas de descanso, comedouros para pássaros, aparelhos de ginástica, campos de bocha, malha e futebol, pista de cooper, parque infantil, lago, jardim japonês e trilhas. A flora compõe-se de um extenso eucaliptal, espécies exóticas e árvores nativas como araribá-rosa, copaíba, embirucu e jequitibá-rosa. A figura cc mostra a vista aérea do Parque da Aclimação.



Figura 2 - Vista aérea do parque da Aclimação (fonte: Google Earth)

Parque Ibirapuera

(Av. Pedro Álvares Cabral, s/n – Vila Mariana)

Os grandes pólos industriais do entorno da cidade de São Paulo começaram a se desenvolver na década de 50 e a idéia de ter uma área verde no meio da metrópole, que crescia a cada dia com a construção de prédios, surgiu em 1951. Três anos mais tarde, era criado o Parque.

O parque tem 1.585.000 m² de área total, sendo 1.043.000 m² de áreas verdes e permeáveis. Uma “ilha verde” cercada de trânsito por todos os lados, o Ibirapuera é um refúgio para o paulistano. Milhares de pessoas visitam o parque todos os dias para caminhar, praticar esportes e participar de atividades culturais. A flora do parque é diversificada composta pelos eucaliptais, plantados na década de 20 para drenar o terreno alagadiço, e por bosques com árvores ornamentais, nativas e exóticas, formando paisagens abertas e fechadas. Na figura cc é apresentada a vista aérea do Parque Ibirapuera.



Figura 3 - Vista aérea do parque Ibirapuera (fonte:Google earth)

Parque da Luz

(Praça da Luz s/nº - Bom Retiro)

É considerado o mais antigo Jardim Público da cidade, tendo sido inaugurado em 1825. Em 1875, já estava totalmente cultivado e arborizado. Em 1972, recebeu a denominação de Parque da Luz. A estrutura é composta por gramados em estilo britânico, bosques, coreto e dois lagos. Quase toda a vegetação é de plantas exóticas, porém com muitas espécies nativas também, com uma grande variedade de árvores imponentes. Entre as espécies que se destacam, vale mencionar exemplares de chinchá, pau-ferro, figueiras e palmeiras.

O parque localiza-se numa região central da cidade, cercado por avenidas com alta densidade de tráfego, entre elas a Avenida Tiradentes. A Figura cc apresenta a vista aérea do Parque da Luz.

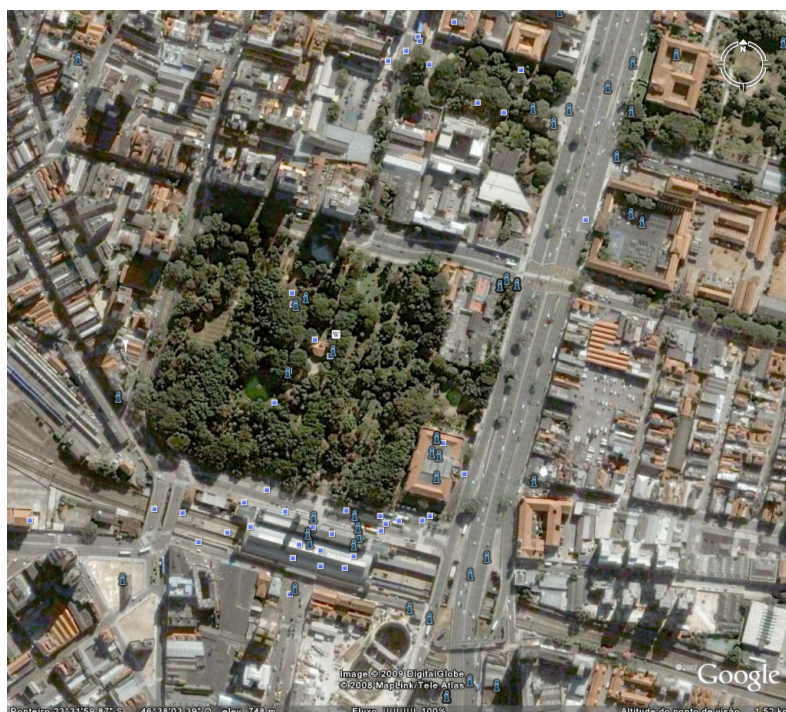


Figura 4 - Vista aérea do parque da Luz (fonte:Google earth)

Parque Previdência

(Rua Pedro Peccinini, 88 - Jardim Ademar)

O parque foi fundado em 1979 e está localizado na margem da Rodovia Raposo Tavares, na chegada a São Paulo, próximo à Cidade Universitária. O parque abriga, desde 1986, o primeiro Centro de Educação Ambiental – CEA da prefeitura, aproveitando a antiga casa de bombas e estação de tratamento de águas existente no local. O Centro abriga em seu espaço um Museu de Meio Ambiente e oferece cursos, oficinas, debate, entre outras atividades, para a comunidade da região.

Da vegetação remanescente de Mata Atlântica, predominam árvores, arbustos, cipós, musgos e epífitas. As trilhas que permeiam a mata facilitam a observação de espécies de árvores originais, como o jequitibá, o cedro, a embaúba e o pau-jacaré. Na figura 5 é apresentada a vista aérea do Parque Previdência.



Figura 5 - Vista aérea do Parque Previdência (fonte: Google Earth)

Parque Tenente Siqueira Campos – Trianon

(Rua Peixoto Gomide, 949 – Cerqueira César)

O Parque Tenente Siqueira Campos, mais conhecido como Trianon, foi inaugurado em 1892 (sendo um dos parques mais antigos da cidade) e está localizado numa região bem movimentada da cidade, cercado por avenidas, sendo a principal a Avenida Paulista (que foi concebida em 1890). Em 1968, foi “reformado” pelo paisagista Burle Marx e o arquiteto Clóvis Olga, que substituíram a ponte que liga as duas áreas do parque, separadas pela Alameda Santos e promoveram o alargamento das alamedas internas. O Parque possui área total de 48.600 m², sendo 34.706m² de vegetação natural e implantada. Como foi criado sobre uma floresta exuberante, há nele algumas árvores antigas de tamanho gigantesco como cedro e pau-ferro, que originalmente cobriam toda a região.

O parque é tombado pelo CONDEPHAAT, ata nº 447; e pelo CONPRESP – Resolução nº 05, de 05/04/91. A Figura 6 apresenta a vista aérea do Parque Trianon.

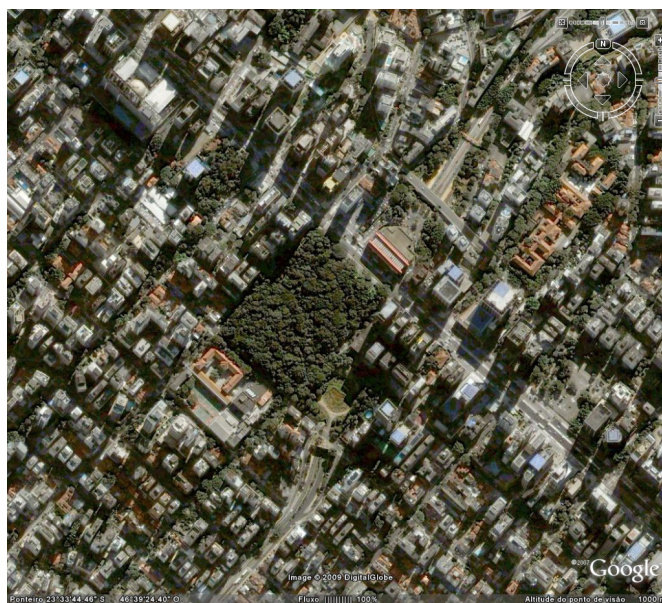


Figura 6 - Vista aérea do Parque Trianon (fonte: Google Earth)

3.2 Amostragem

As cascas de árvores foram coletadas em 2007, em cinco parques: Aclimação, Ibirapuera, Luz, Previdência e Trianon (Tenente Siqueira Campos). Foram também coletadas amostras de cascas de árvores situadas fora da cidade de São Paulo, na área rural de Embu-Guaçu, num local distante de vias de tráfego e indústrias, como região controle. A Figura 7 mostra a fotografia da coleta da casca de árvore em um parque.

Foram coletadas amostras de cascas externas de árvores de espécies predominantes nos parques, com circunferências variando de 0,4 a 3,44m. Devido à heterogeneidade de espécies nos parques, espécies diferentes foram utilizadas nesse estudo. A escolha das mesmas foi feita com base na localização geográfica dentro dos parques e tipo de casca. Como já mencionado anteriormente, diversos autores citam as cascas mais ásperas e rugosas, independentemente da espécie, como as mais indicadas para estudos de poluição atmosférica. A lista de espécies utilizadas está no Anexo A.

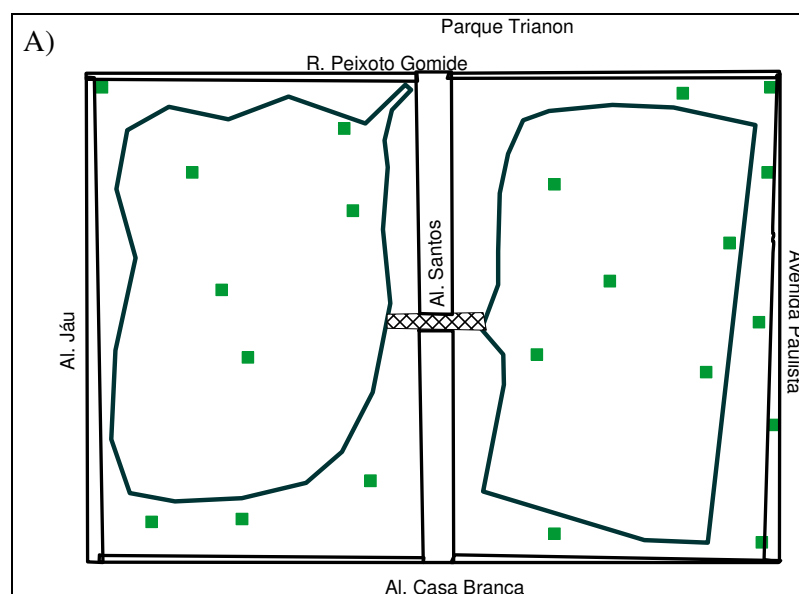


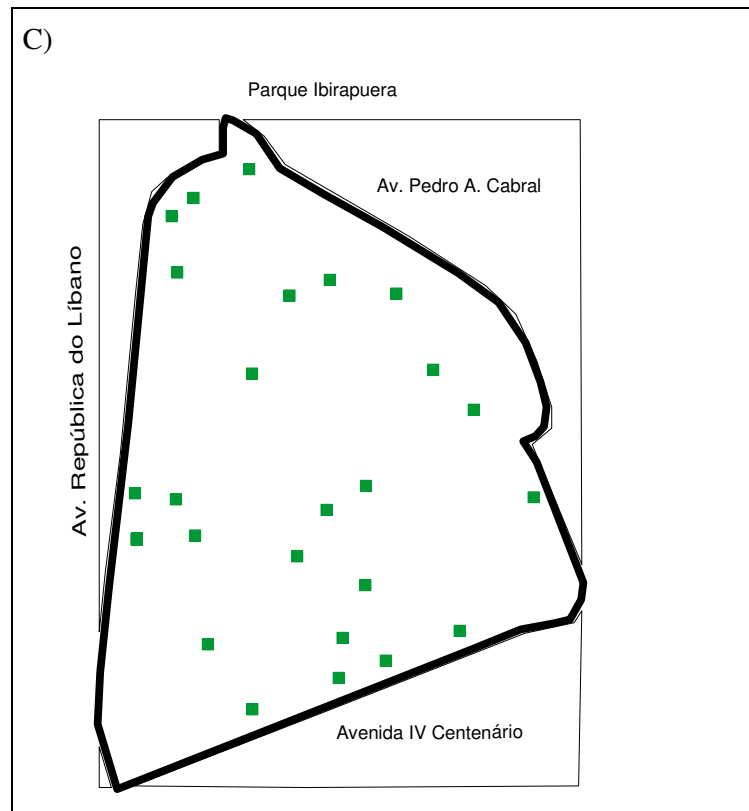
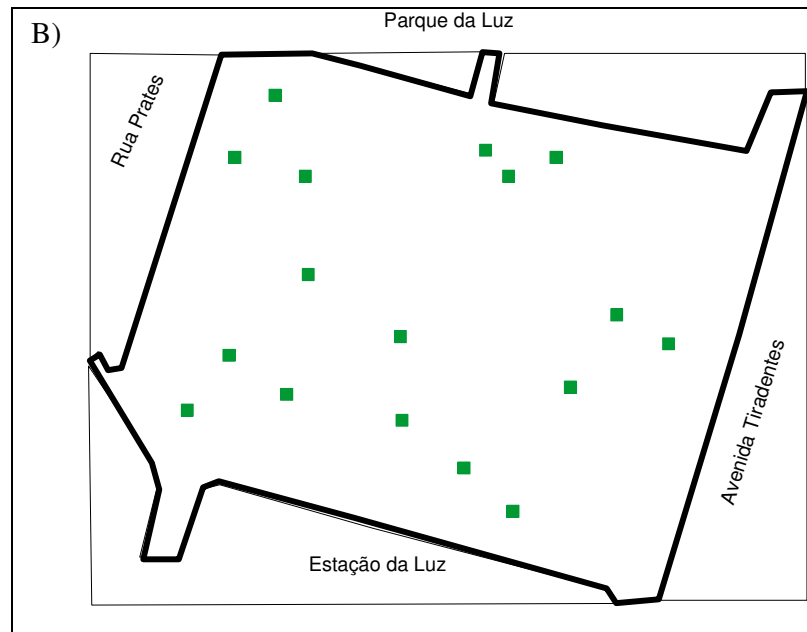
Figura 7 - Foto mostrando a coleta da casca de árvore

Os locais da coleta de cada amostra foi geo-referenciada utilizando um GPS (*Geographic Positioning System*), com exatidão de 10m. As coordenadas geodésicas, latitude e longitude, foram coletadas em coordenadas UTM (*Universal Transverse Mercator*) para posterior elaboração dos mapas com isolinhas de concentrações de poluentes geradas com o auxílio do programa SURFER 8.0.

As amostras das cascas de árvores foram coletadas entre 1,20m e 1,50m do solo, com o auxílio de um canivete e armazenadas em envelopes de papel pardo. Procurou-se coletar amostras na direção das principais avenidas ou ruas mais próximas.

Em cada parque, as amostras foram classificadas em três categorias: externas (amostras localizadas a menos de 50m dos limites do parque), internas (amostras localizadas a mais de 200m das margens, no interior do parque) e intermediárias (aquelas situadas entre as duas categorias anteriores). Na Figura 8 são apresentados os pontos de coleta das cascas de árvores em cada um dos parques:





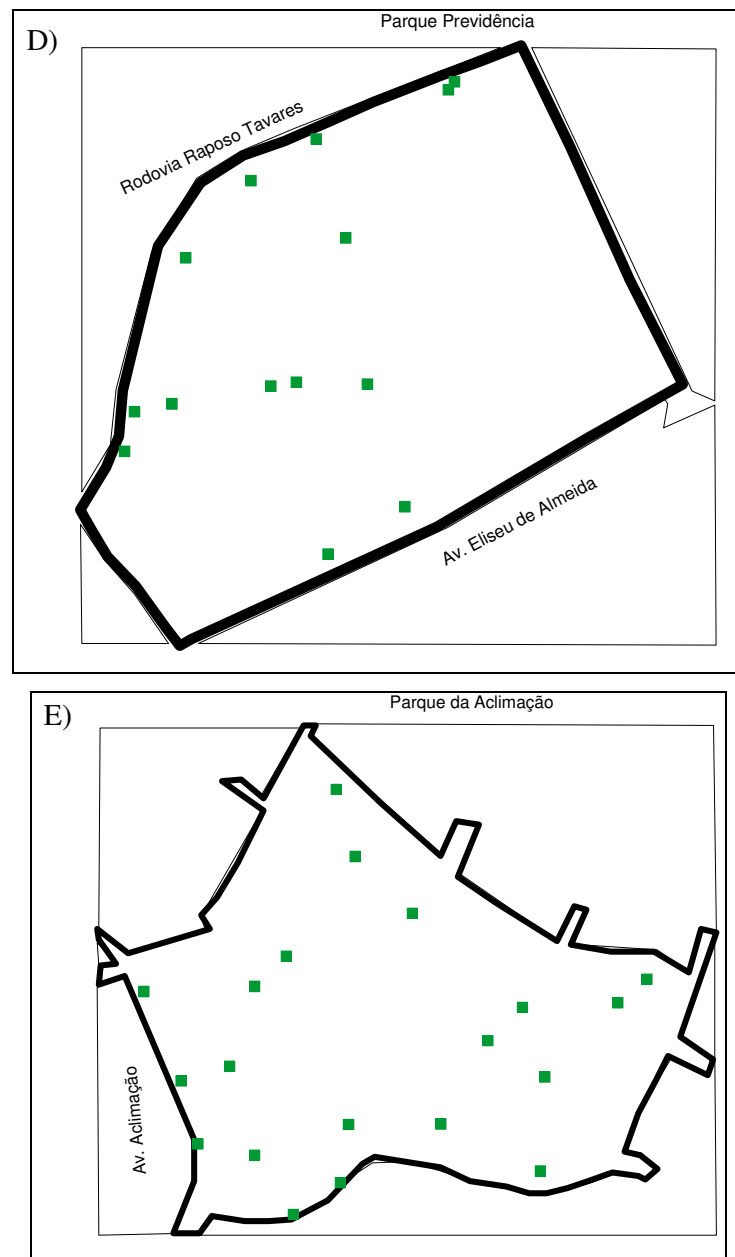


Figura 8 - Mapas dos parques com a identificação dos pontos de amostragem das cascas de árvores

3.3 Procedimentos de preparação das amostras de cascas de árvores

As amostras foram limpas manualmente, por meio de uma escova macia (escova de dente) para a remoção de teias de aranha, musgos e outros materiais estranhos. Em seguida, as camadas superficiais (cerca de três mm de espessura) foram raladas utilizando-se um ralador de titânio (figura 9). Estas amostras foram peneiradas com peneiras de nylon e abertura com malha de 0,8 mm (20 mesh).



Figura 9 - Fotografia do ralador de titânio e amostras de casca de árvore

Para a análise das amostras pela técnica de fluorescência de raios-x por dispersão de energia (EDXRF) foram preparadas pastilhas.

As amostras obtidas na forma de pó com diâmetros menores que 0,8 mm foram compactadas em uma prensa hidráulica (HERZOG) seguindo-se os seguintes passos: - Cerca de 0,5 g de amostra foram colocados em uma matriz de aço inoxidável (acessório da prensa), sobre a qual foram adicionados cerca 1,5 g de ácido bórico (H_3BO_3) p.a Merck e submetidos a pressão de 100 MPa, por 10 s, obtendo-se

uma pastilha de dupla camada de 20 mm de diâmetro por 10 mm de espessura. Na Figura 10 são apresentadas as fotos da colocação de uma amostra de casca de árvore em forma de pó na matriz de aço inoxidável da prensa e da pastilha prensada.

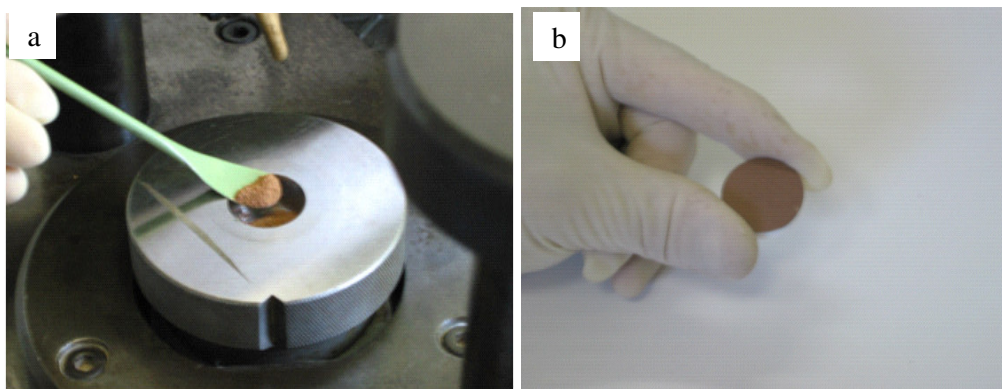


Figura 10 - Fotos da colocação do pó da casca de árvore na prensa (a) e da pastilha prensada (b).

A metodologia proposta de preparo das amostras apresenta vantagens por ser simples, rápida e não dispendiosa, já que tratamentos químicos prévios, como ataques ácidos ou alcalinos, processos de digestão e outros não são necessários.

O uso do ralador de titânio no preparo de amostras de cascas de árvores é adequado, visto que evita a contaminação por metais e fornece material adequado para análise por EDXRF.

3.4 Análises por Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia - EDXRF

A fluorescência de raios X é classificada como uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se de uma fonte de raios X (tubos de raios X, indução por partícula, radioisótopos naturais, luz síncrotron e outros), um elétron

pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas do átomo. Para estabilização deste estado de excitação, elétrons das camadas eletrônicas mais externas ocupam rapidamente as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia; a radiação emitida para cada transição é característica para cada elemento presente na amostra. Assim, a energia ou comprimento de onda da radiação emitida pode ser diretamente utilizada na determinação qualitativa de um elemento, assim como a intensidade da radiação emitida pode ser utilizada na quantificação de tal espécie (Tertian e Claisse, 1982; Scapin e Salvador, 1989; Lachance e Claisse, 1995; Nagata *et al*, 2001).

Os espectrômetros de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) são multicanais e consistem somente de duas unidades básicas: a fonte de excitação e o sistema de detecção, que geralmente emprega um detector semicondutor de Si(Li) acoplado a sistemas eletrônicos que atuam como agente de dispersão.

Entre as vantagens da técnica podemos citar: a adaptabilidade para automação, ensaios não-destrutivos, ou seja, possibilidade de réplicas de medidas e preservação da amostra, determinação multi-elementar e também limite de detecção satisfatório para amostras biológicas.

Como desvantagens, podemos citar a baixa sensibilidade nas determinações de elementos leves (B, C, O, F, Na, Mg) e interferências espectrais para determinação de alguns elementos (como As, Ba e Hg, por exemplo).

O espectrômetro de Fluorescência de raios X utilizado foi o EDXRF-720HS, da marca SHIMADZU Co. A Figura 11 apresenta a foto do espectrômetro de EDXRF.

Para a determinação quantitativa dos elementos As, Ba, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Sr, V e Zn, curvas de calibração foram construídas por meio de ajuste pelo método de regressão linear utilizando-se os materiais de referência certificados SRM 1547 (Peach Leaves) e SRM 1515 (Apple Leaves), ambos do NIST; INCT-TL-1 (Tea Leaves) e INCT-MPH-2 (Mixed Polish Herbs), ambos do INCT; CRM 9 (Sargasso) e CRM 3 (Chlorella), ambos do NIES e IAEA-336 (Lichen) da IAEA. As correções de efeito matriz foram realizadas por meio do método de parâmetros fundamentais, utilizando o software acoplado ao equipamento.

As condições instrumentais de medidas foram: - tempo de contagem de 180 segundos, detector Si (Li), tubo de Rh, submetido à tensão de 50kV e corrente de 100 μ A, com exceção do enxofre (15kV 100 μ A).



Figura 11 - Espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia– EDXRF

3.5 Análise dos Dados

O tratamento estatístico dos resultados das análises de cascas de árvores foi realizado por meio de diferentes técnicas analíticas:

A correlação entre os elementos químicos acumulados nas cascas de árvore foi estudada por meio da técnica de análise fatorial, adotando-se o método de análise de componentes principais (Johnson e Wichern, 1992). A análise de componentes principais, tendo como base uma matriz de semelhança (correlações, variâncias e co-variâncias) estabelece um conjunto de vetores que permite caracterizar o conjunto de fatores emissores presentes em uma determinada amostra de material particulado.

A elaboração dos mapas de isolinhas de concentração de elementos foi realizada com o auxílio do programa geoestatístico SURFER® 8.0 para Windows, onde as concentrações dos elementos são interpoladas por krigagem ordinária.

As comparações dos resultados entre os parques estudados e a área controle, bem como entre as diferentes regiões de cada parque foram realizadas através da análise de variância (ANOVA), com subsequente análise post-hoc com o teste Tuckey. Estes testes foram realizados com auxílio do programa SPSS 13.0 para Windows.

3.6 Análises dos Materiais de Referência

Para a avaliação da qualidade dos resultados foram feitas análises em réplicas (6 amostras) dos materiais de referência certificados: Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2) e Peach Leaves (NIST-1547) e réplicas de seis medições em cada amostra foram realizadas totalizando um conjunto de 36 medidas.

A avaliação da precisão, em termos de repetibilidade, e da exatidão foram realizadas por meio de testes, descritos a seguir:

A avaliação da precisão foi realizado por meio do cálculo do desvio padrão relativo.

A avaliação da exatidão foi realizada por meio do cálculo do erro relativo.

O limite de quantificação foi calculado de acordo com a Eq. 1 (Rousseau, 2001)

$$2 * \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2}{N-1}} \quad (1)$$

Na qual,

C_i \equiv valor determinado;

\bar{C} \equiv valor médio determinado;

N \equiv número de repetições

4. Resultados

4.1 Resultados das Análises dos Materiais de Referência Certificados

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os resultados das análises do materiais de referência Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2) e Peach Leaves (NIST-1547).

Tabela 1 - Concentrações de elementos (mg kg^{-1}) no material de referência Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2)

elementos	Mixed Polish Herbs				
	valor certificado (mg kg^{-1})	valor determinado (mg kg^{-1})	ER (%)	DPR (%)	Limite de detecção (mg kg^{-1})
Ba	32,5±2,5	26±11	12,8	58	120
Br	7,71±0,61	9,0±0,5	16,7	6	0,4
Cr	1,69±0,13	1,66± 0,18	1,6	10,8	0,04
Cu	7,77± 0,53	11,4± 2,4	5,0	3,8	1,2
Mn	191± 12	192± 6	0,5	3	0,3
Ni	1,57± 0,16	1,7±0,35	9,8	20,3	0,3
Pb	2,16±0,23	1,97±0,4	8,9	20,6	0,4
Sr	37,6±2,7	40,7± 3,5	8,1	8,6	1,7
Zn	33,5± 2,1	31,5± 2,0	6,0	6	0,7
(%)					
S	0,241±0,014	0,251±0,008	2,0	3,5	-

**Tabela 2 - Concentrações de elementos (mg kg^{-1}) no material de referência
Peach Leaves (NIST-1547)**

Peach Leaves					
elementos	valor certificado (mg kg^{-1})	valor determinado (mg kg^{-1})	ER (%)	DPR (%)	Limite de detecção (mg kg^{-1})
Fe	218±14	228±19	4,6	8,7	-
Se	0,120±0,009	0,15±0,007	23,9	5,2	-
Peach Leaves					
(%)					
Ca	1,56±0,02	1,54± 0,07	1,4	5,1	-
P	0,137±0,007	1,135±0,002	1,1	1,7	0,09

Os resultados obtidos na análise dos materiais de referência correspondem à média de 6 replicatas e mostram um erro relativo (ER) menor que 10% para a maioria dos elementos analisados, o que indica boa exatidão e um desvio padrão relativo (DPR) abaixo de 10 %, indicando boa precisão do método.

4.2 Resultados das Análises de Cascas de Árvores

A tabela 3 apresenta os resultados das concentrações de elementos em mg kg^{-1} . Os valores de Ca, P e S são dados em %. Os elementos As, Cd, Hg, Se e V também foram analisados, porém os resultados obtidos ficaram abaixo do limite de detecção do equipamento e por isso não foram apresentados na tabela.

Tabela 3 – Médias e DP de elementos acumulados em cascas de árvores nos parques urbanos e na região controle

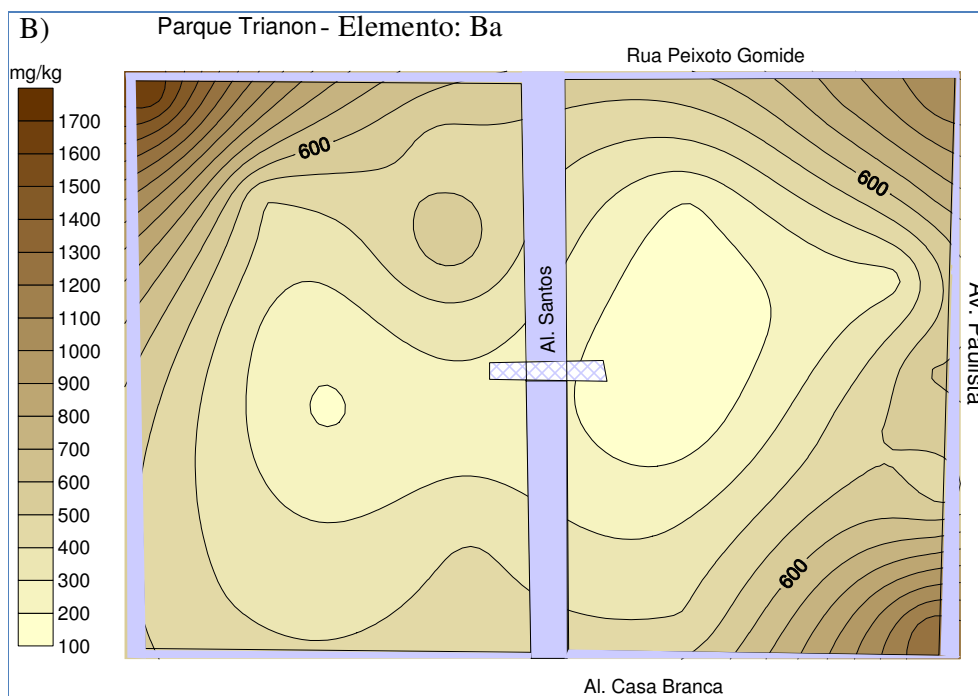
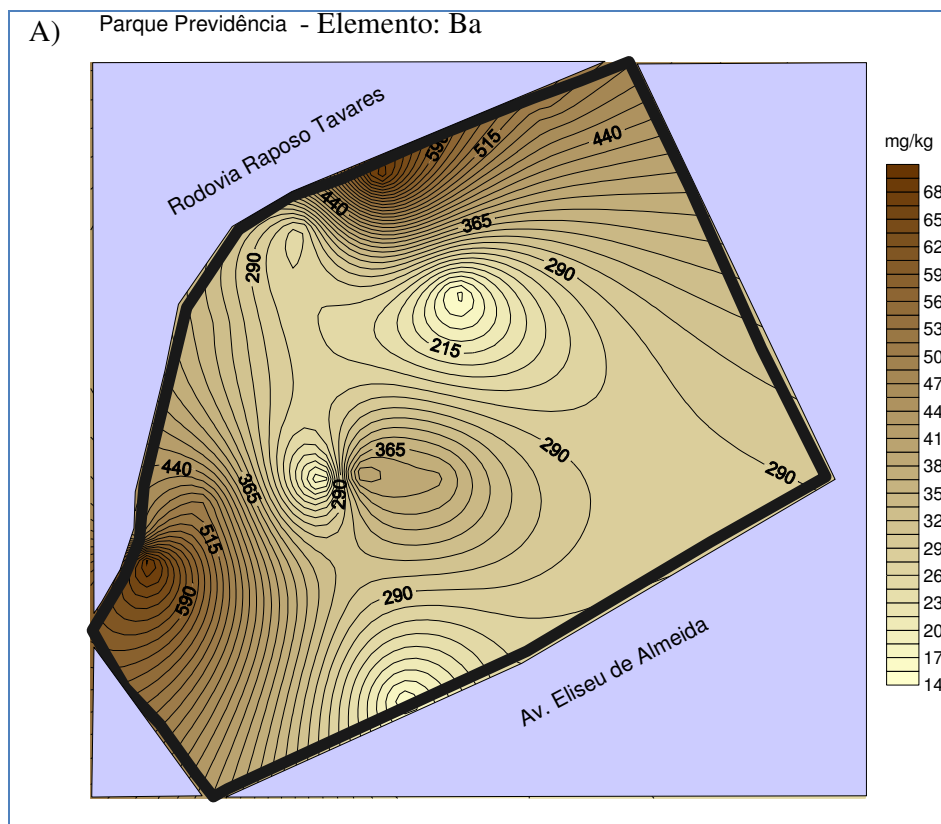
parque	local		Ba	Br	Co	Cu	Mn	Se	Sr	Zn
aclimação	centro	média	262,6	10,9	,8	45,3	55,4	,7	36,1	82,6
		DP	143,8	4,9	,3	16,1	41,7	,0	28,2	62,7
	Interm.	média	324,1	23,8	1,0	48,7	28,9	,7	19,5	43,2
		DP	194,7	5,4	,5	9,4	9,7	,0	12,3	13,3
	periferia	média	374,4	15,5	1,1	51,2	41,2	,7	40,0	74,7
		DP	193,7	5,7	,6	11,5	14,2	,0	28,0	17,8
ibirapuera	centro	média	234,4	15,1	,7	44,0	41,2	,7	146,2	103,6
		DP	149,4	6,3	,3	7,0	26,5	,0	117,1	41,7
	Interm.	média	547,3	17,7	1,1	40,9	32,7	,7	37,4	50,9
		DP	161,0	3,4	,1	5,4	10,7	,0	15,6	12,6
	periferia	média	854,8	27,7	1,4	50,6	44,9	,6	97,6	106,9
		DP	697,4	19,7	,8	23,4	22,7	,1	77,0	61,8
previdencia	centro	média	239,0	17,5	,7	35,8	196,7	,7	106,0	82,6
		DP	127,3	11,6	,5	16,7	167,5	,0	50,4	32,8
	Interm	média	503,2	13,8	,6	40,1	86,2	,7	118,1	116,3
		DP
	periferia	média	491,5	14,7	1,4	56,9	102,9	,7	85,4	252,3
		DP	180,5	6,9	,4	15,9	30,1	,0	38,8	115,2
luz	centro	média	469,8	14,6	,7	37,1	80,7	,7	134,8	78,4
		DP	379,9	4,3	,5	27,3	84,5	,0	131,1	35,1
	Interm	média	555,1	22,8	1,4	76,8	54,3	,7	129,0	138,3
		DP	287,4	8,9	,5	45,7	26,1	,0	32,3	76,5
	periferia	média	654,5	17,9	1,5	62,7	71,2	,7	212,6	195,0
		DP	169,7	9,8	,3	19,8	24,7	,0	118,8	71,1
trianon	centro	média	148,7	14,3	,4	32,1	102,1	,7	108,3	105,4
		DP	108,6	8,8	,1	8,1	54,0	,0	56,5	89,9
	Interm	média	413,0	30,6	1,1	53,3	37,9	,6	58,4	86,5
		DP	150,8	26,6	,3	11,5	7,4	,1	21,0	20,8
	periferia	média	1059,4	23,8	2,5	83,5	117,6	,6	116,1	199,0
		DP	454,7	8,5	1,4	30,0	50,1	,1	32,1	163,7
embu	controle	média	225,1	9,1	,5	21,7	82,4	,7	32,1	21,8
		DP	176,8	6,1	,3	2,7	29,0	,0	21,6	12,6

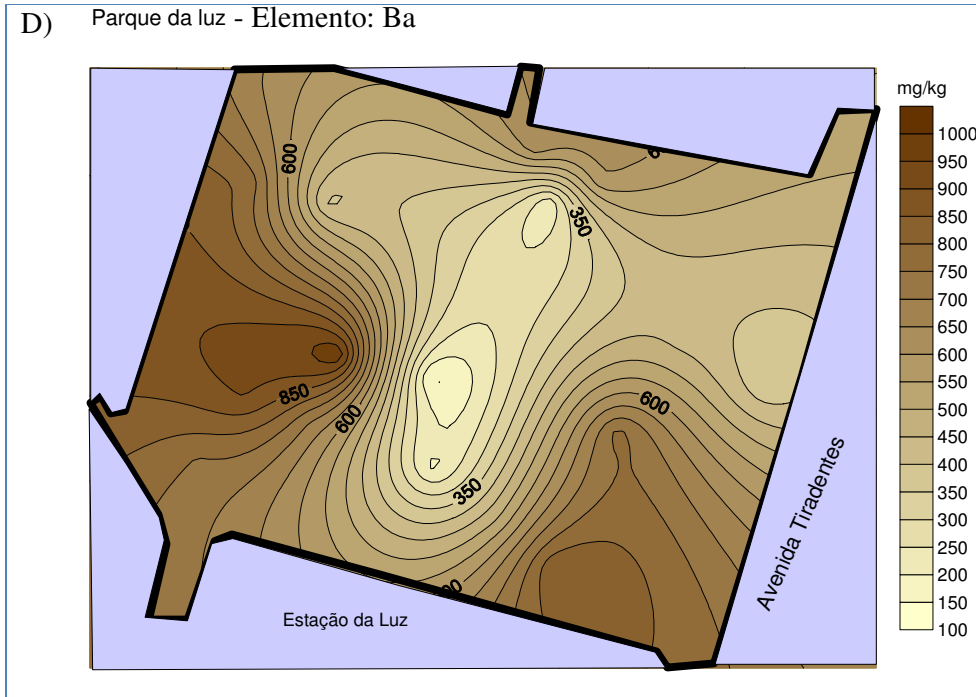
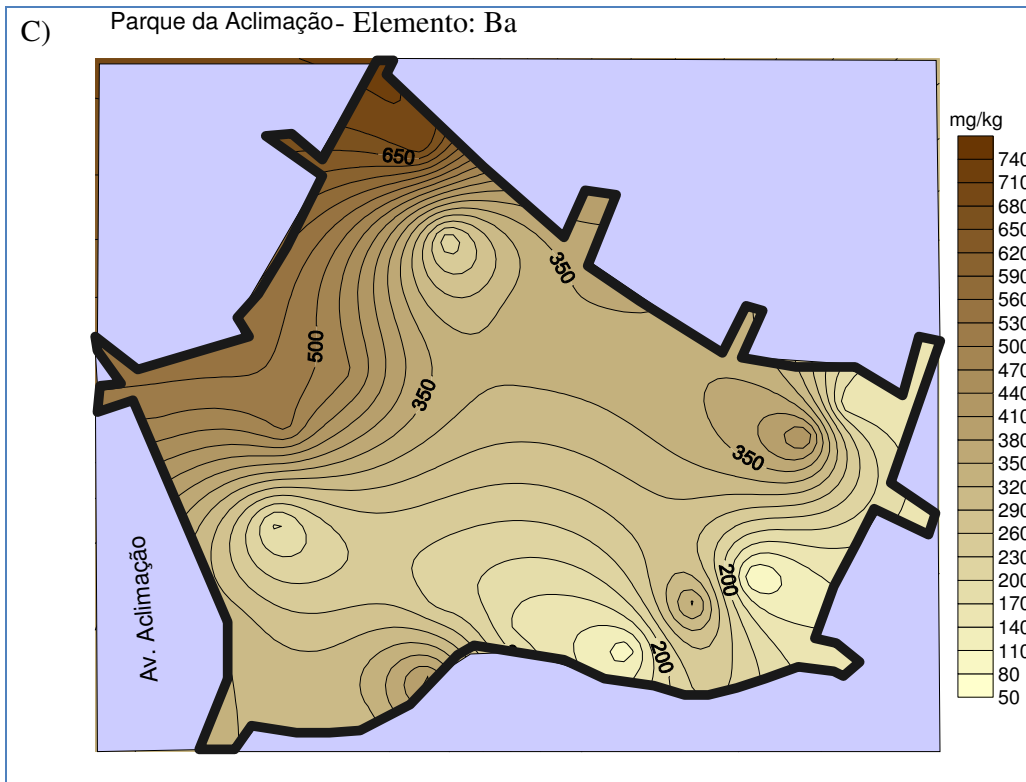
parque	local		Cr	Pb	Ni	Fe	S(%)	Ca(%)	P(%)
Aclimação	centro	média	2,2	2,6	9,0	1978,6	,36	,76	,05
		DP	,6	,7	2,4	1100,0	,09	,76	,02
	Interm.	média	2,5	3,6	9,6	2327,8	,38	,23	,02
		DP	1,0	1,2	1,8	1288,1	,01	,16	,00
	periferia	média	2,9	2,5	8,9	2806,5	,44	,60	,04
		DP	1,0	,4	1,6	1321,0	,18	,69	,03
ibirapuera	centro	média	2,4	2,6	11,0	1307,5	,38	3,71	,05
		DP	,5	,8	1,6	952,4	,07	9,95	,04
	Interm.	média	2,3	2,9	9,1	2460,5	,39	,18	,01
		DP	,2	,6	1,2	175,9	,07	,12	,01
	periferia	média	2,9	4,3	8,1	3167,3	,44	6,07	,03
		DP	,9	3,6	1,8	1861,0	,08	1,3	,03
previdencia	centro	média	2,0	2,4	8,8	1438,0	,60	1,7	,05
		DP	,7	,9	1,9	1334,3	,16	1,2	,03
	Interm	média	2,6	2,3	9,1	1243,8	,71	1,06	,04
		DP
	periferia	média	4,4	2,2	11,0	4062,9	,64	1,56	,07
		DP	1,2	,5	3,3	1191,1	,14	,76	,03
luz	centro	média	2,4	3,0	6,5	1467,5	,38	2,5	,08
		DP	,7	2,0	1,9	1238,1	,11	2,0	,06
	Interm	média	3,3	4,4	6,2	3207,2	,51	1,9	,05
		DP	,6	1,5	1,9	1276,6	,12	1,0	,05
	periferia	média	4,1	2,9	8,4	3380,9	,52	3,0	,08
		DP	,6	,9	2,9	854,8	,13	,74	,02
trianon	centro	média	1,6	2,6	6,7	693,7	,41	2,0	,06
		DP	,7	,8	2,0	257,6	,07	1,0	,05
	Interm	média	2,3	4,6	6,6	2567,3	,54	,83	,02
		DP	,6	1,5	2,5	578,2	,25	,36	,01
	periferia	média	5,2	4,7	10,7	5318,2	,61	1,2	,04
		DP	2,7	2,9	4,4	2611,0	,12	,84	,03
embu	controle	média	1,6	2,0	7,3	1055,8	,30	,50	,03
		DP	,5	,1	2,3	949,5	,05	,20	,02

4.3 Mapas de Distribuição das Concentrações de Elementos

Os mapas de distribuição foram elaborados com o auxílio do software SURFER 8.0 utilizando as concentrações de elementos obtidas por EDXRF e as coordenadas geográficas dos pontos de coleta. Ao lado de cada um dos mapas estão as escalas de concentrações de elementos.

A distribuição espacial dos elementos está apresentada nos mapas das Figuras 12 a 20, apresentadas a seguir.





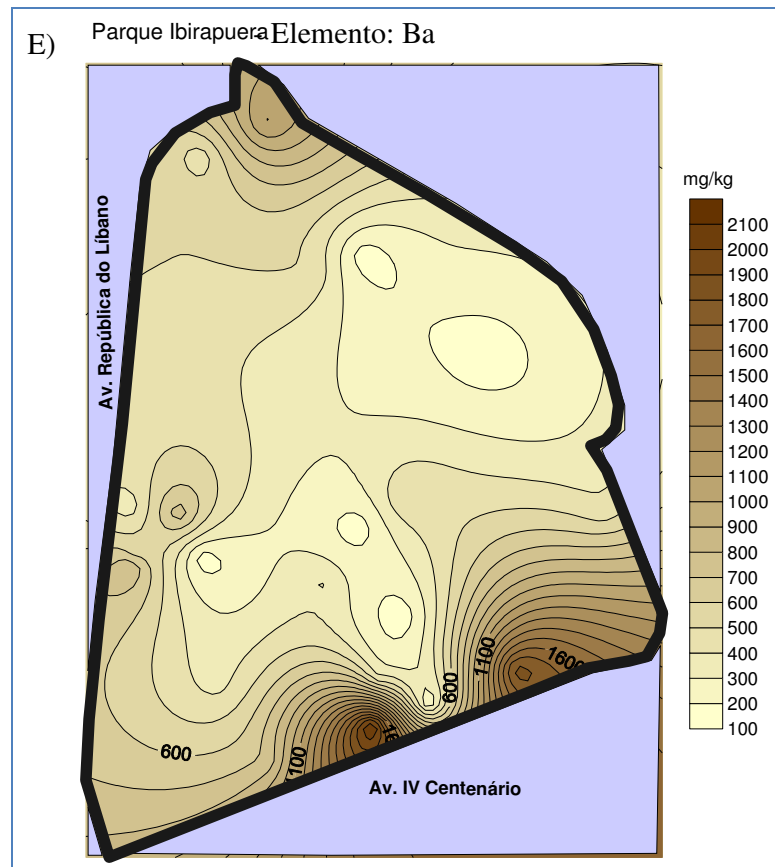
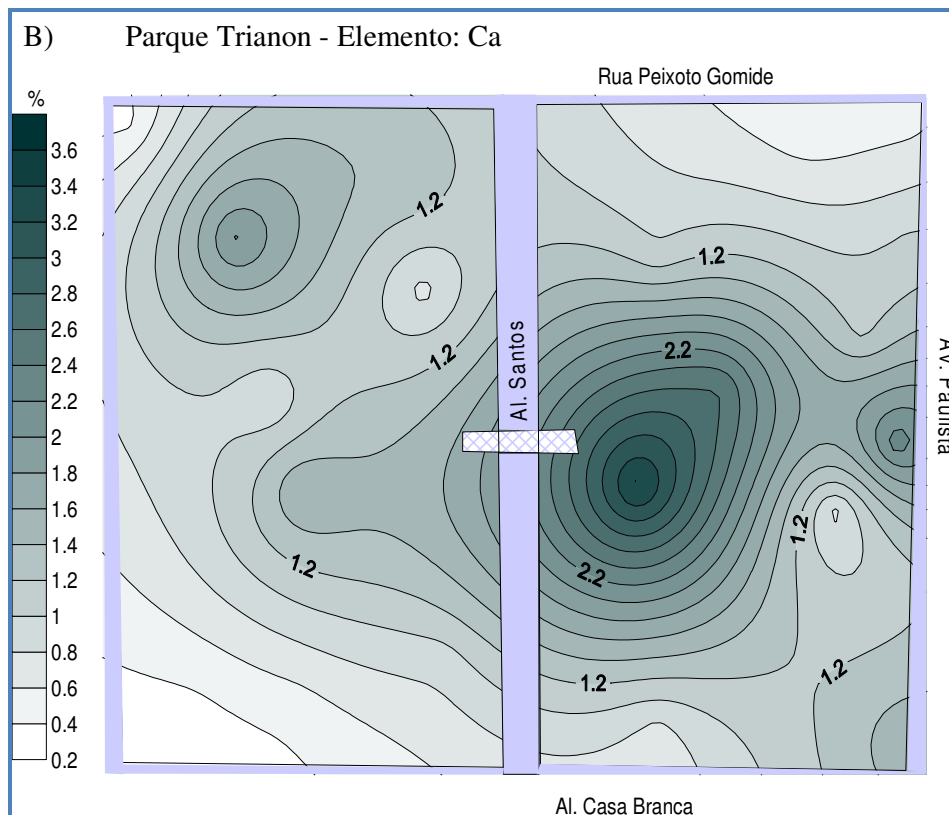
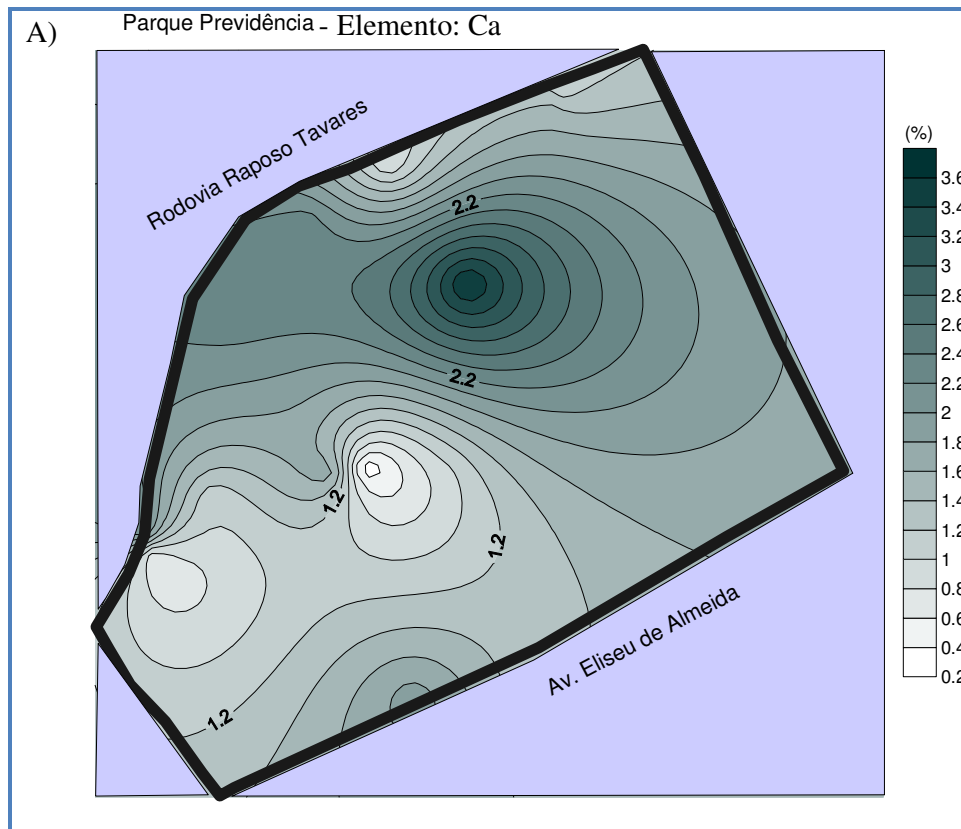
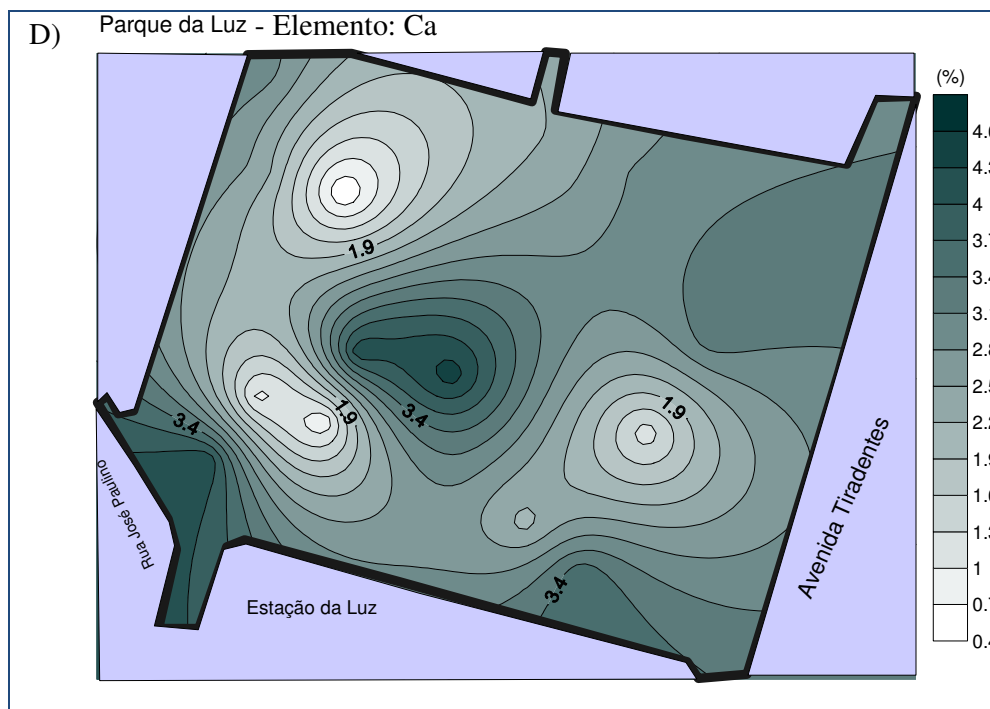
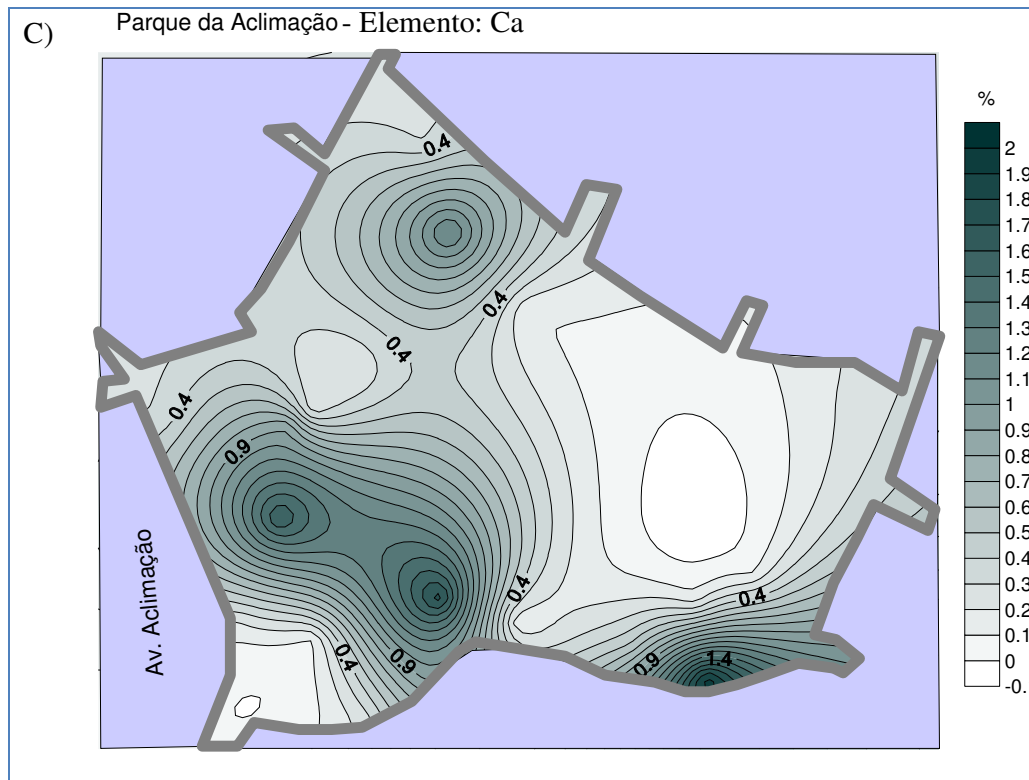


Figura 12 - Mapas de distribuição das concentrações de Ba nos cinco parques estudados





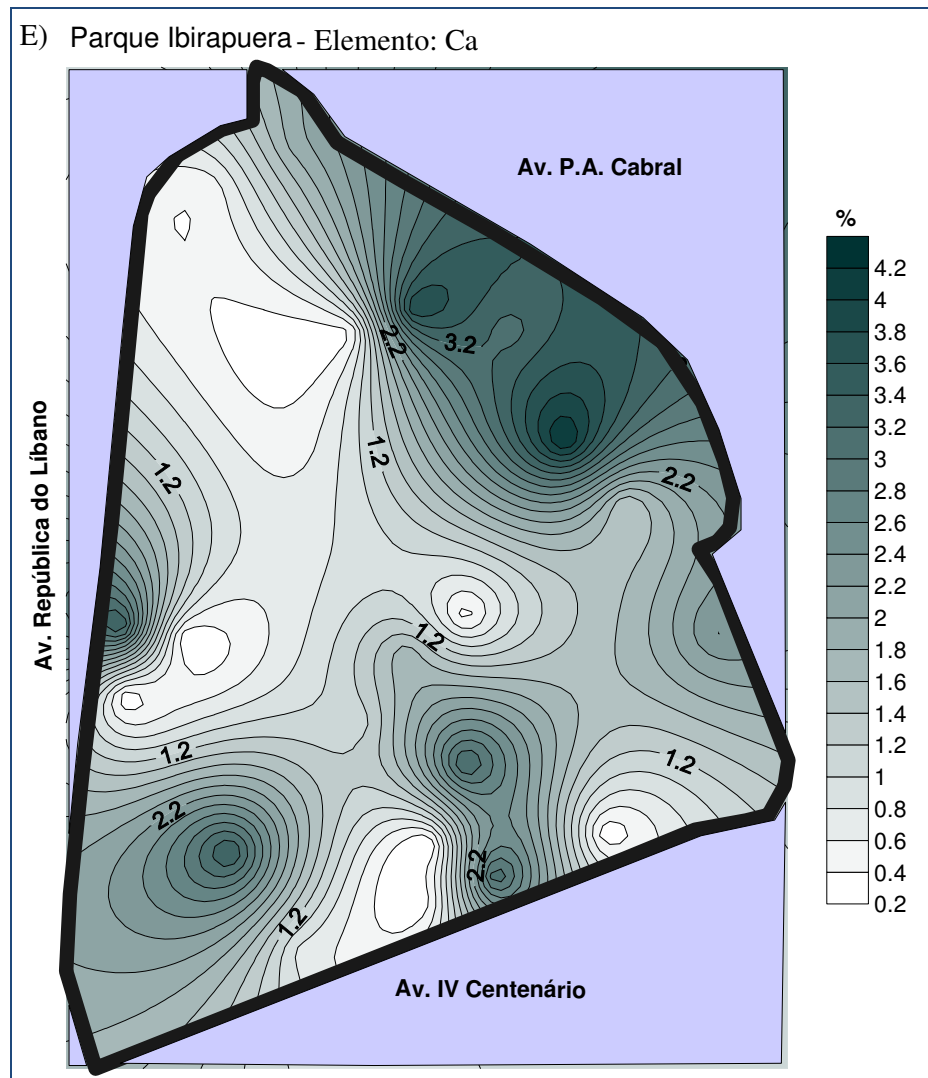
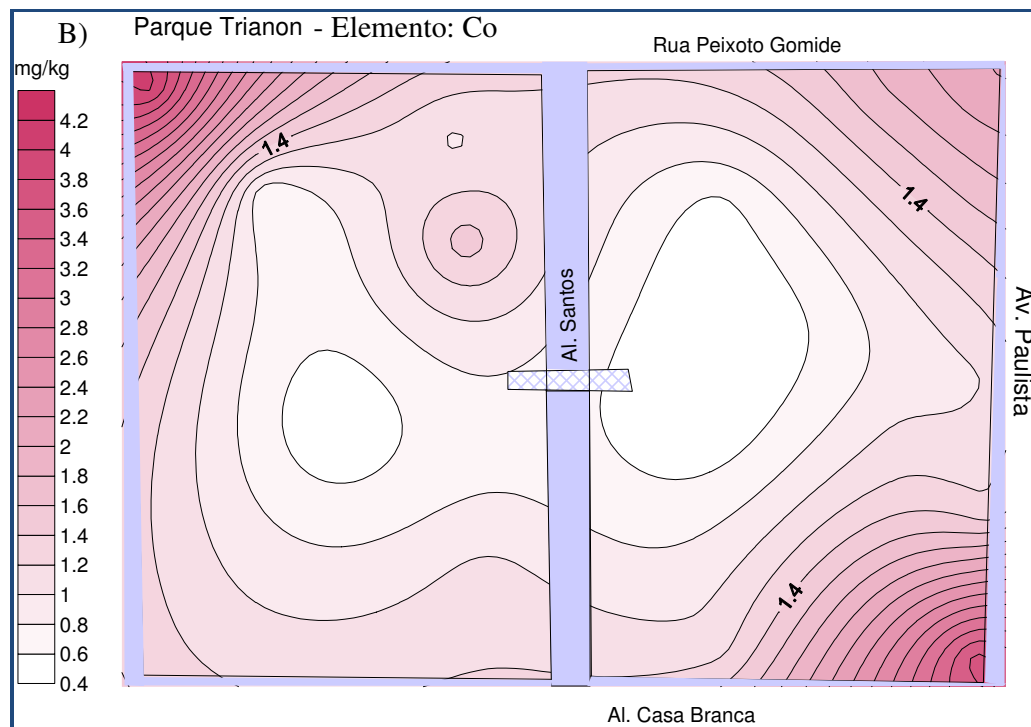
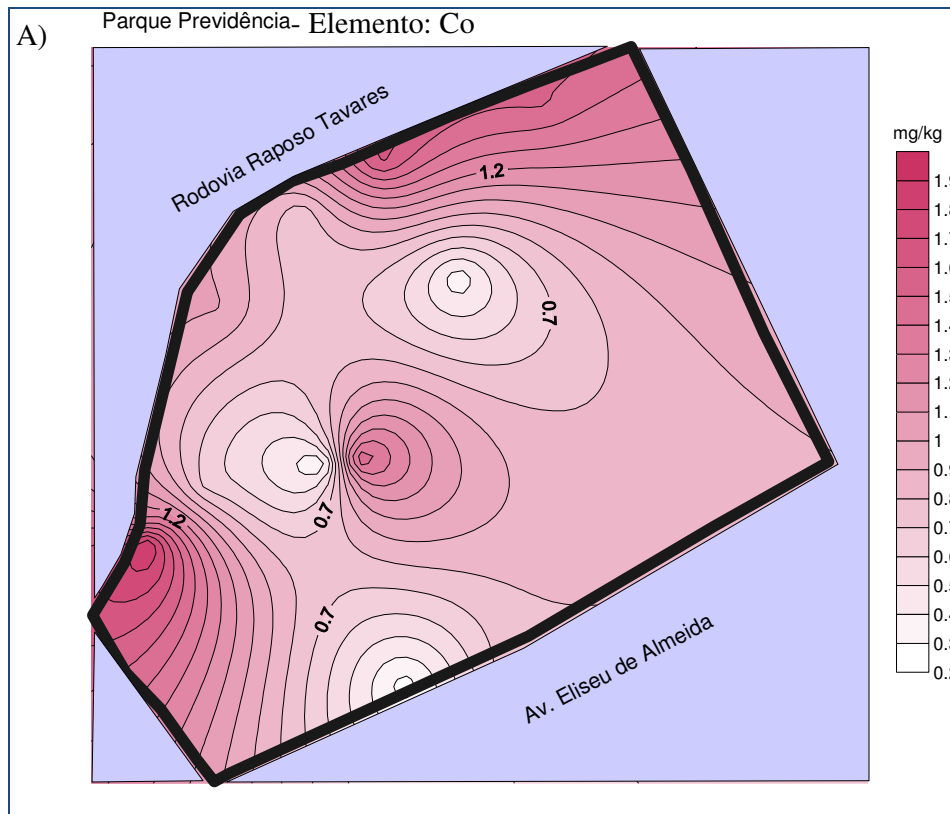
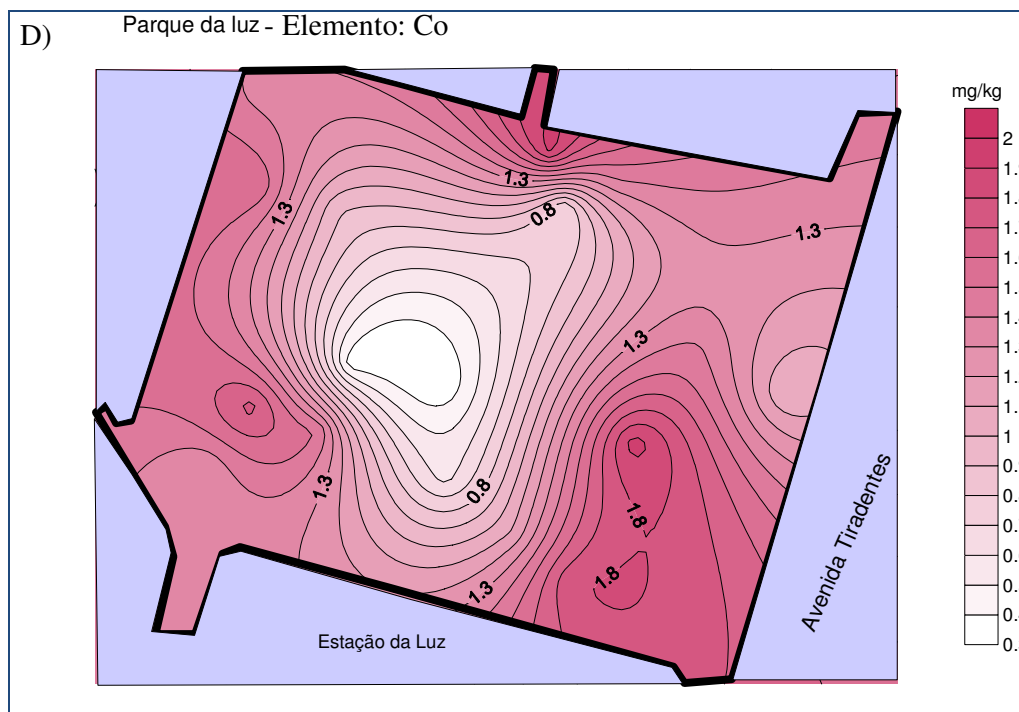
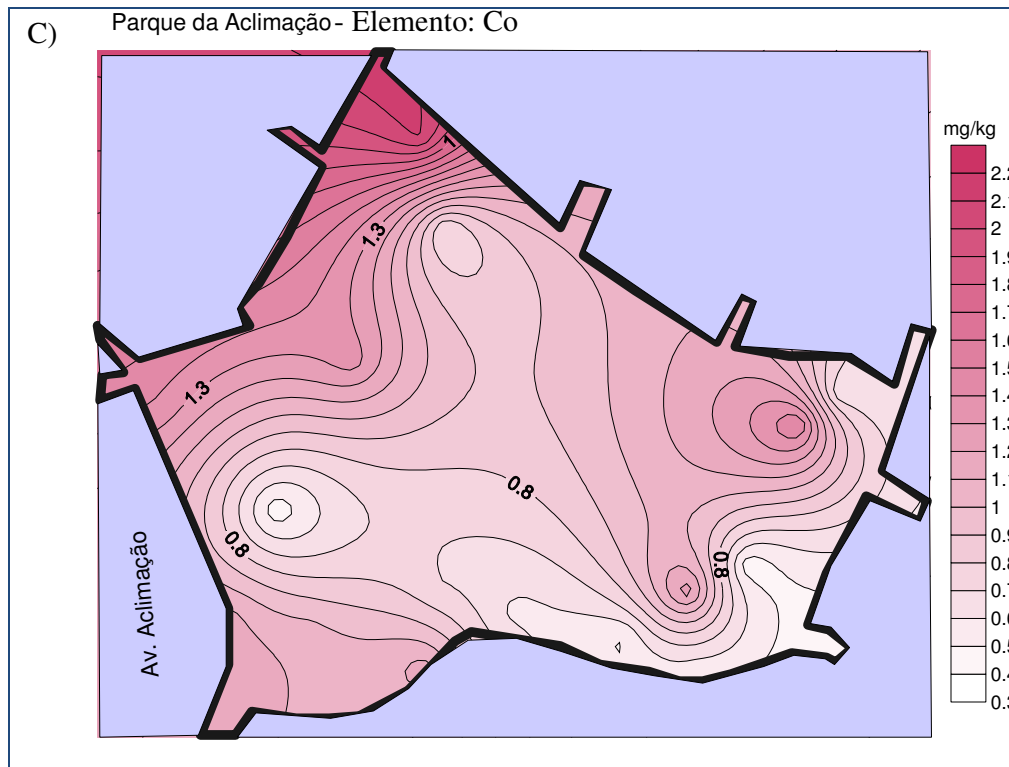


Figura 13 - Mapas de distribuição das concentrações de Ca nos cinco parques estudados





E) Parque Ibirapuera - Elemento: Co

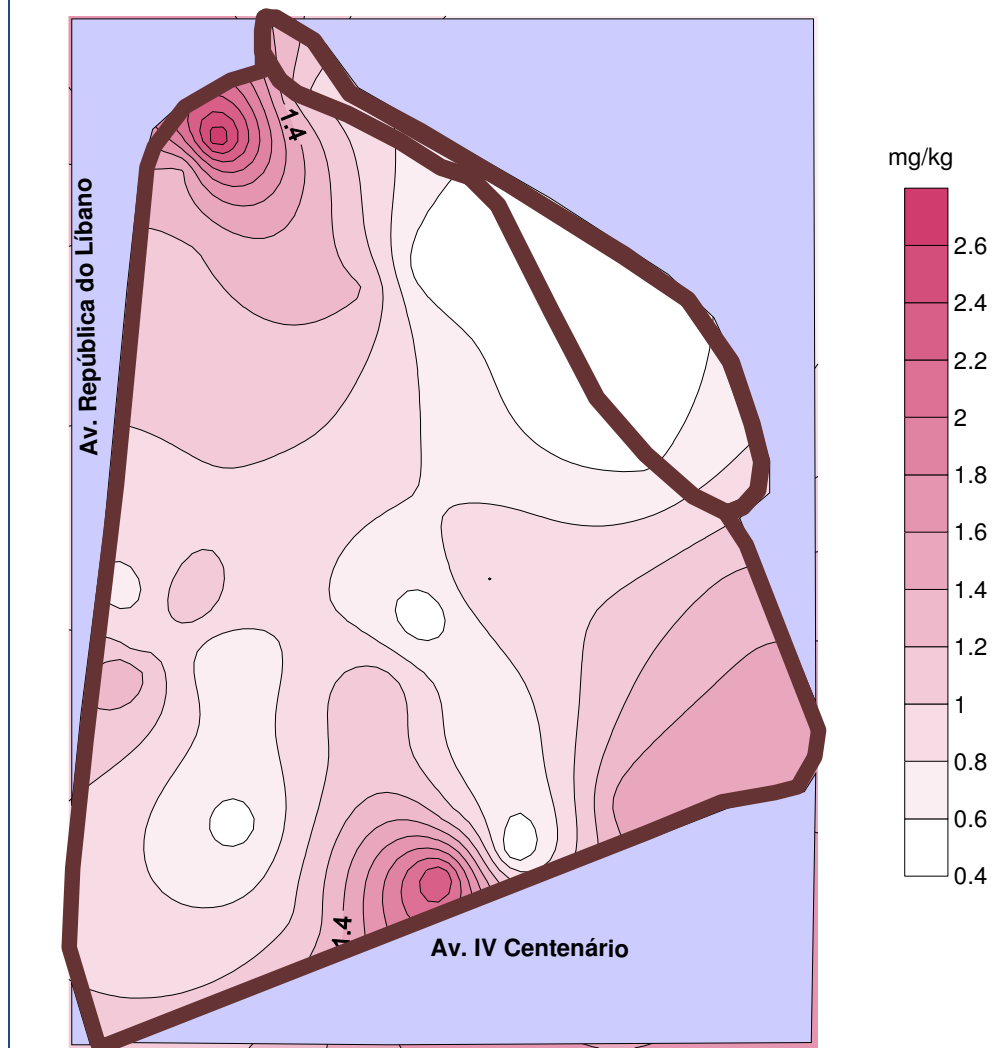
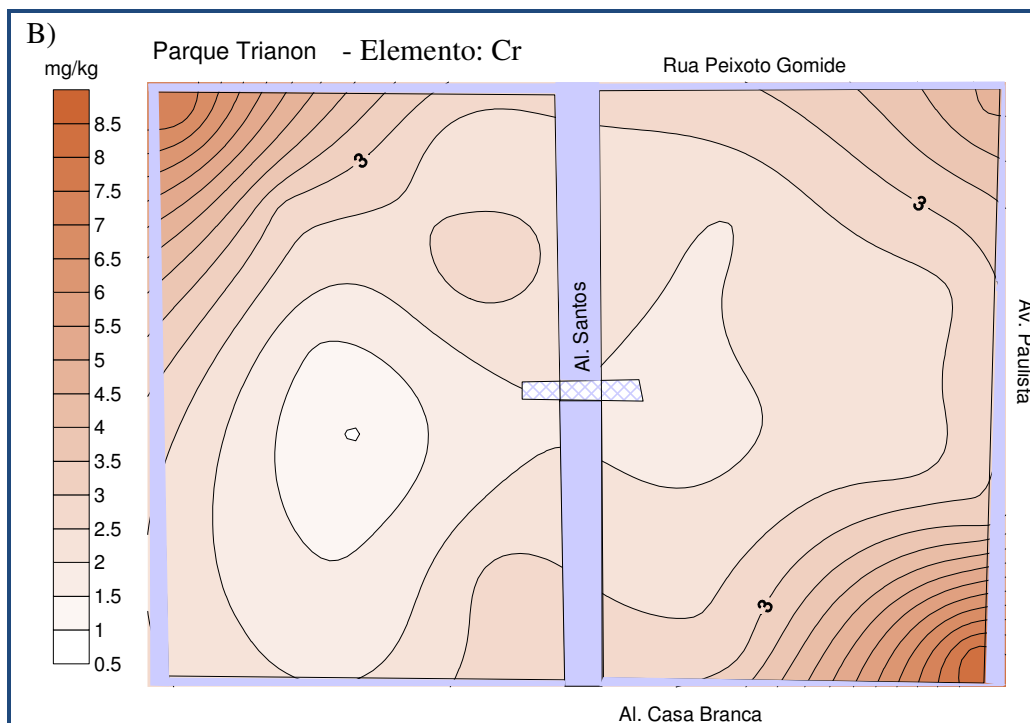
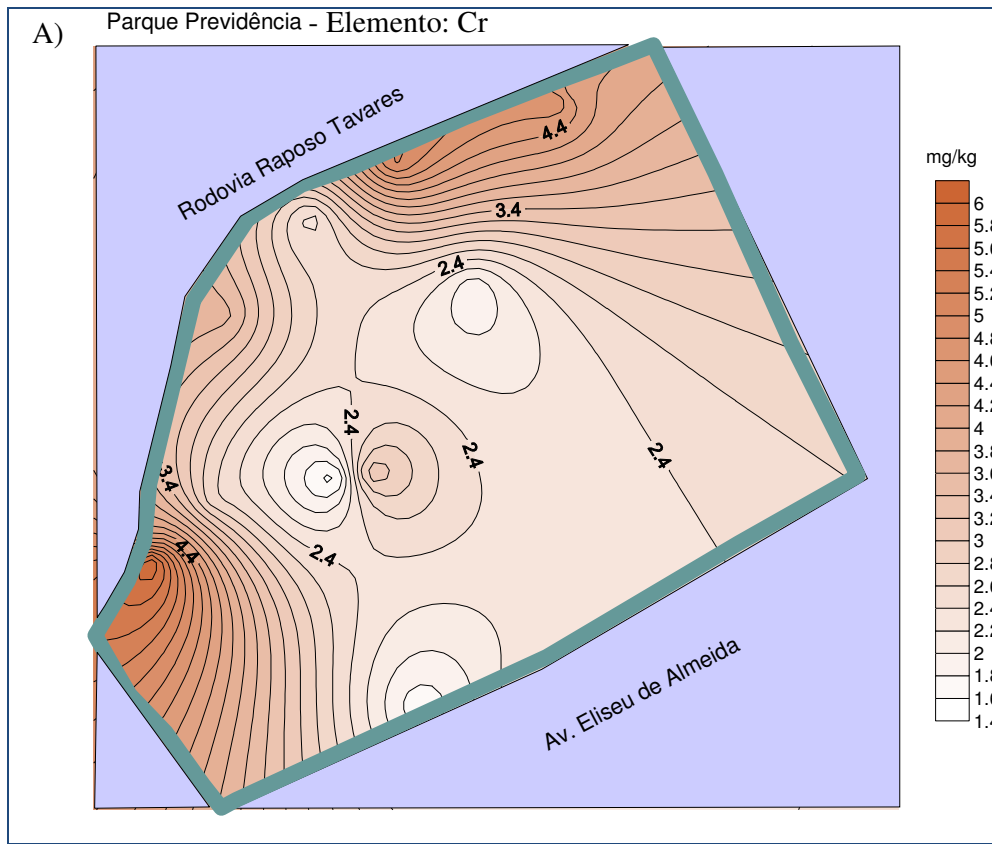
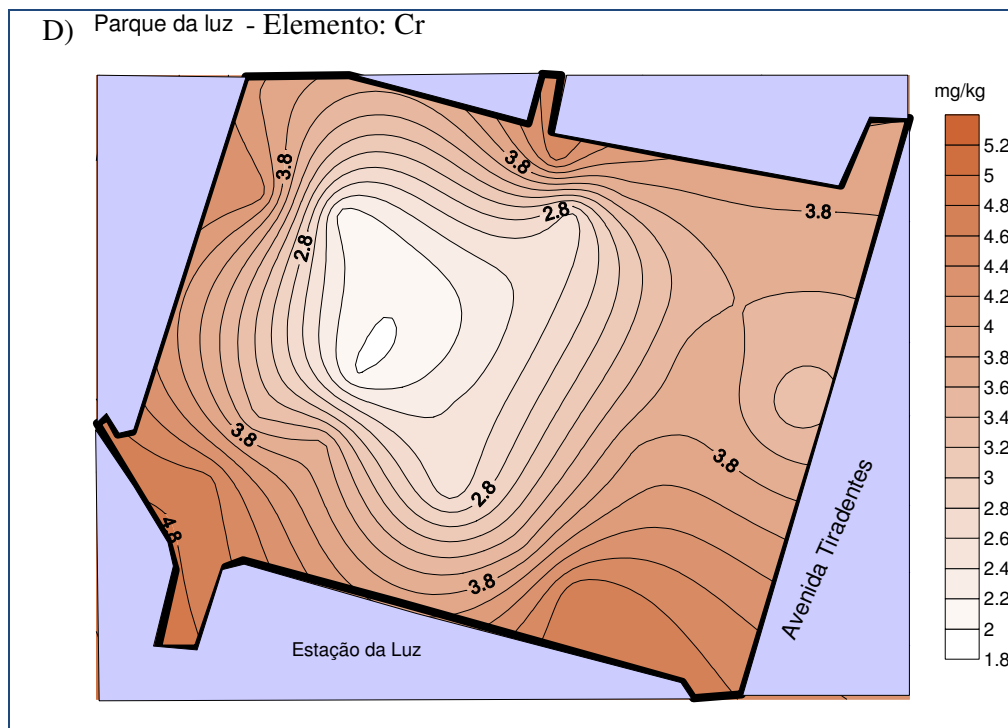
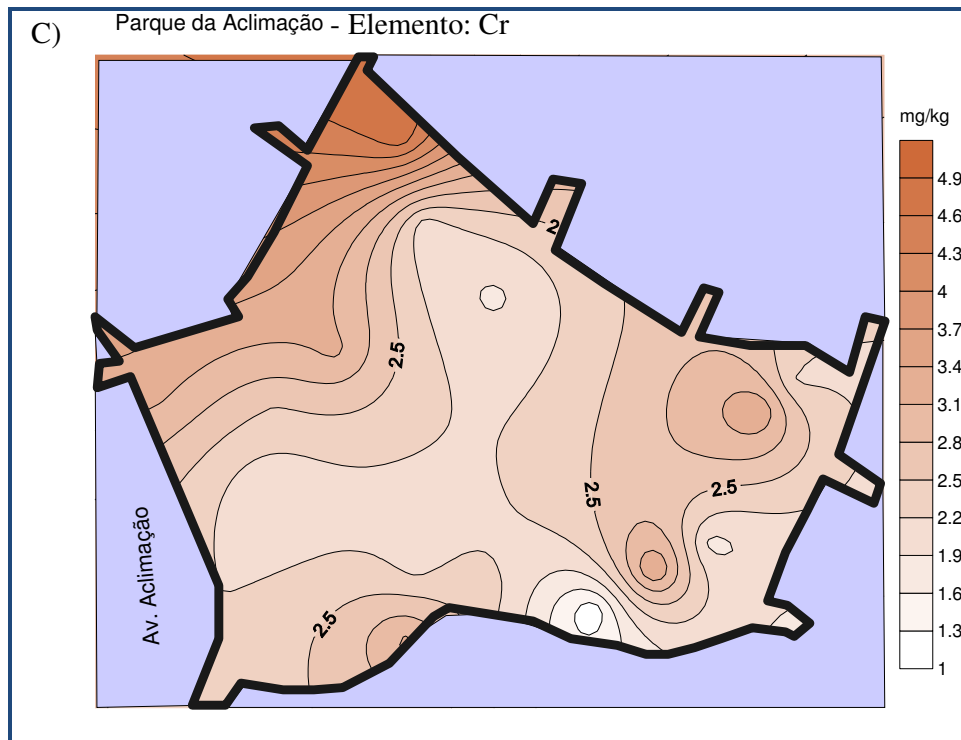


Figura 14 - Mapas de distribuição das concentrações de Co nos cinco parques estudados





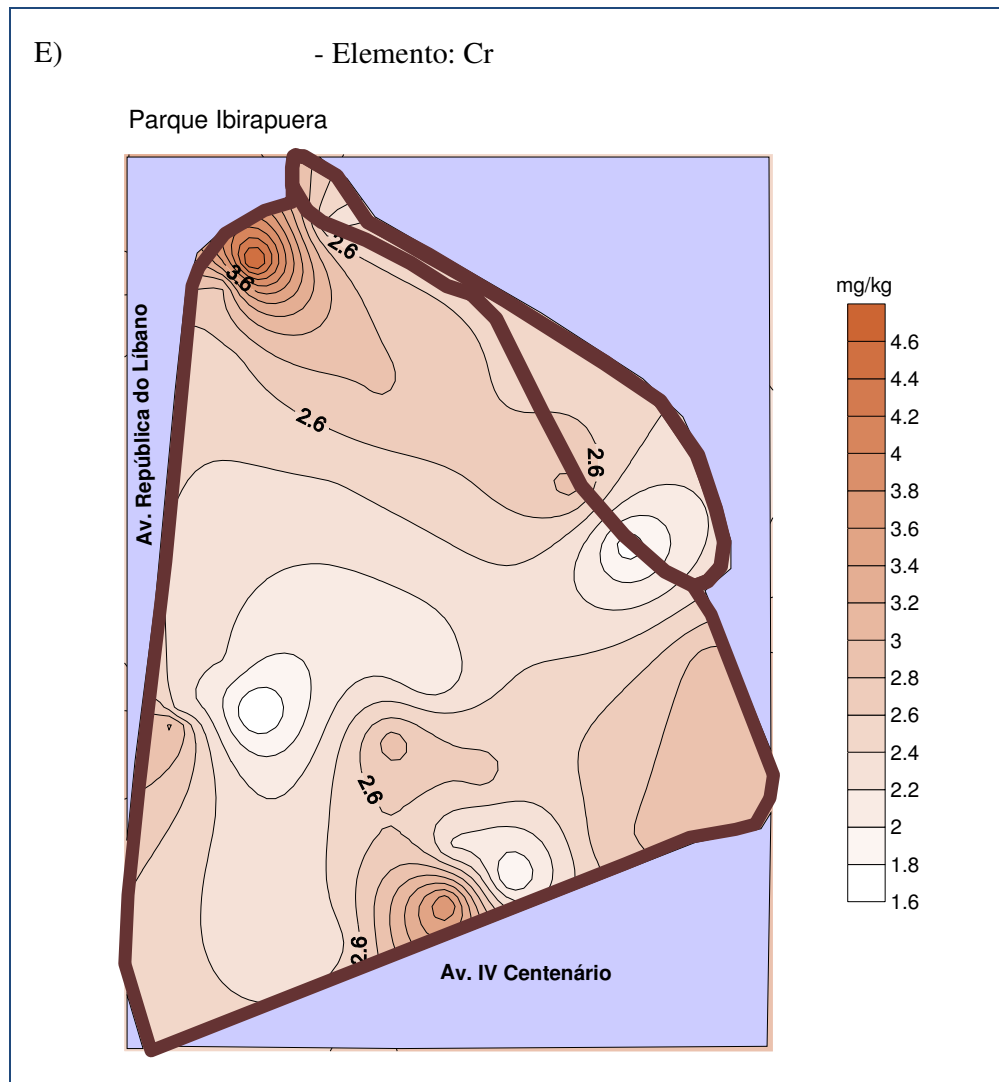
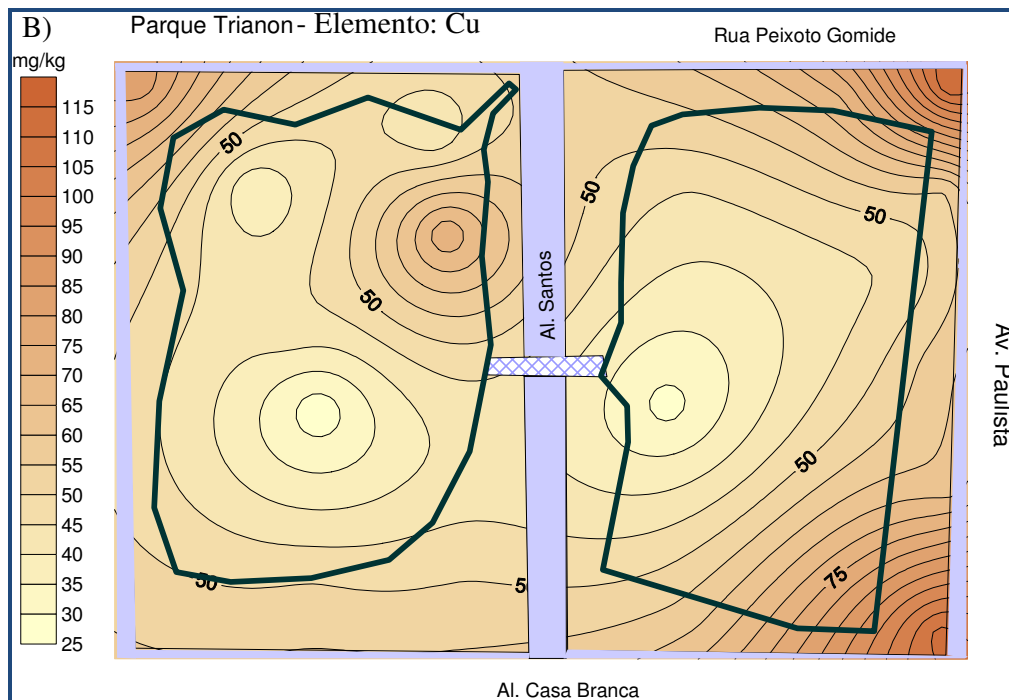
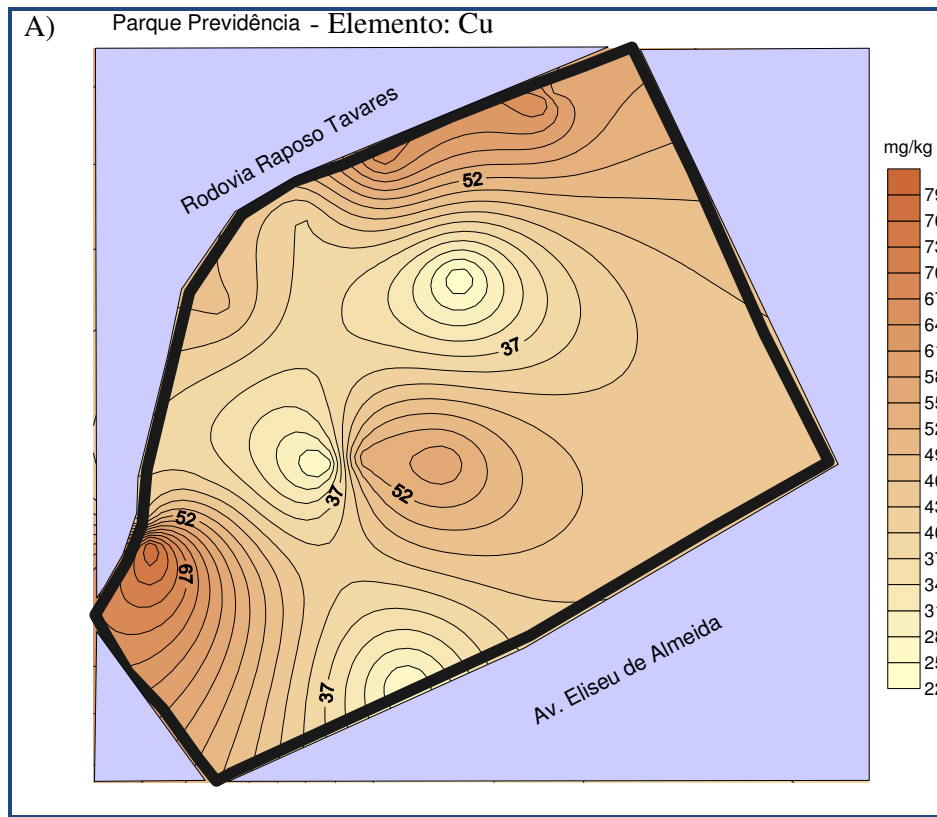
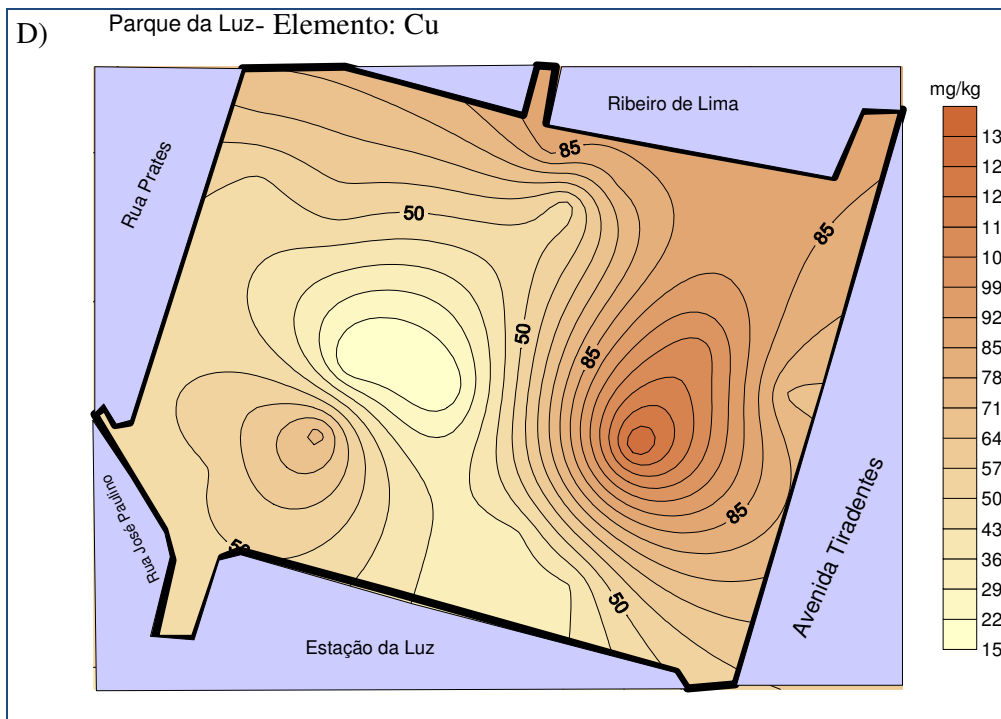
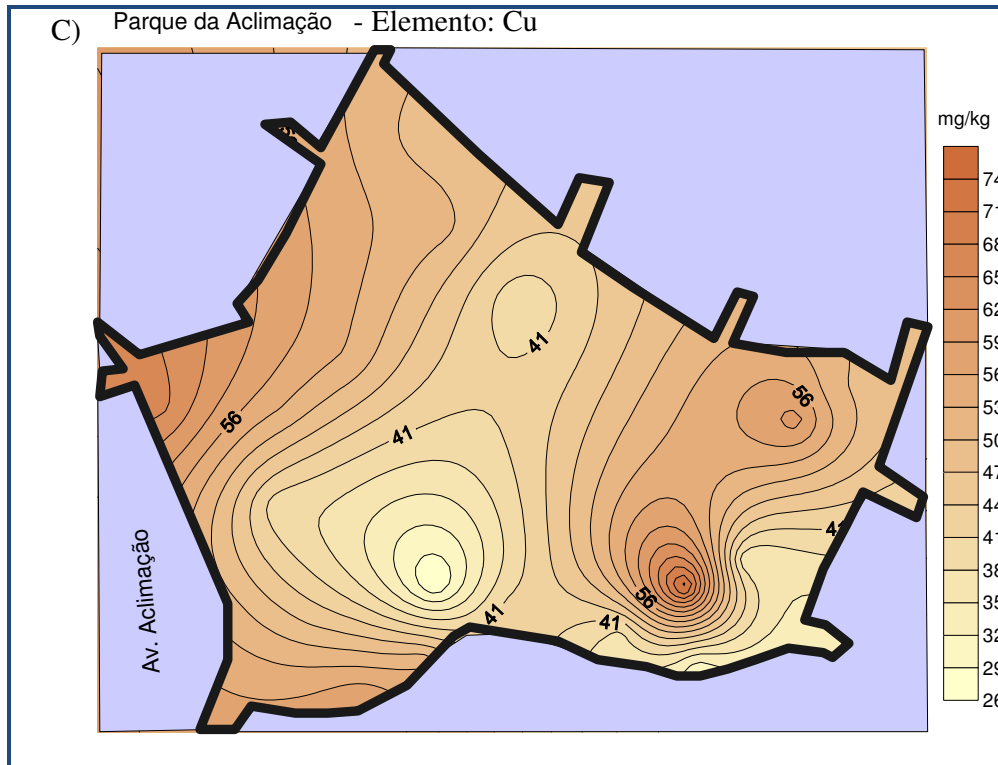


Figura 15 - Mapas de distribuição das concentrações de Cr nos cinco parques estudados





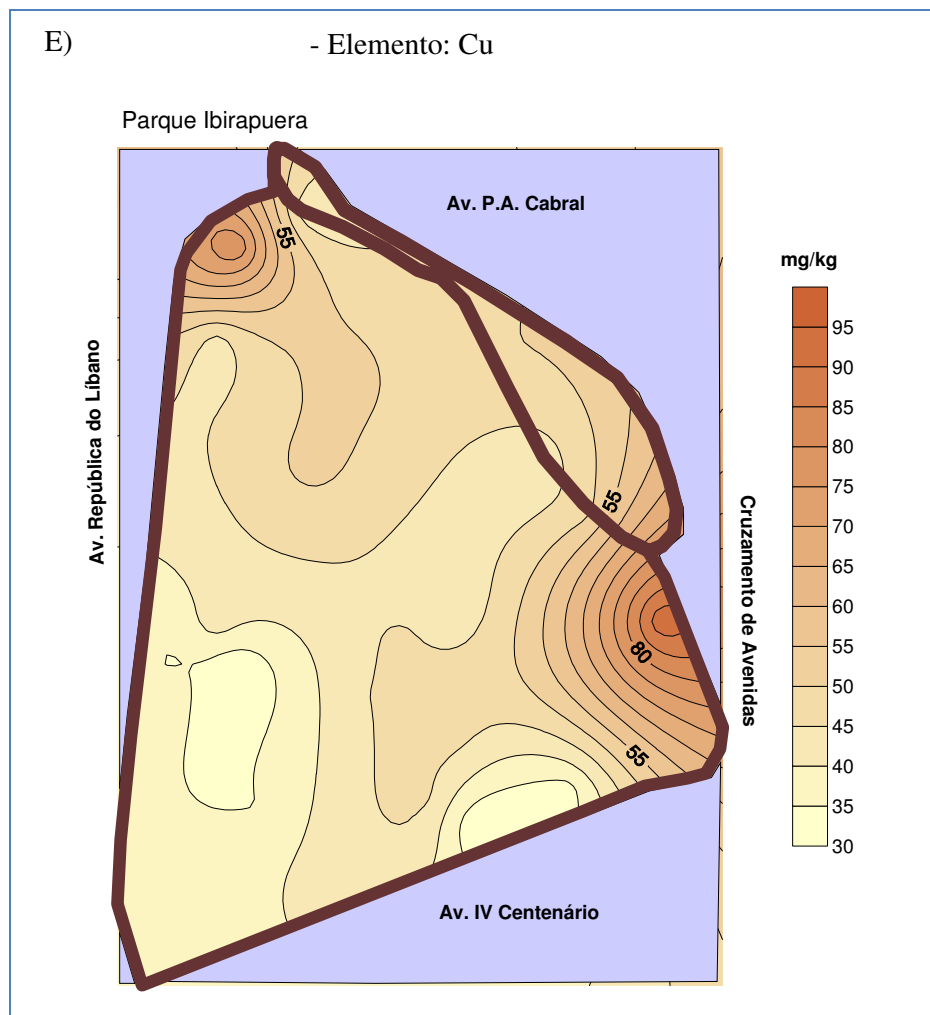
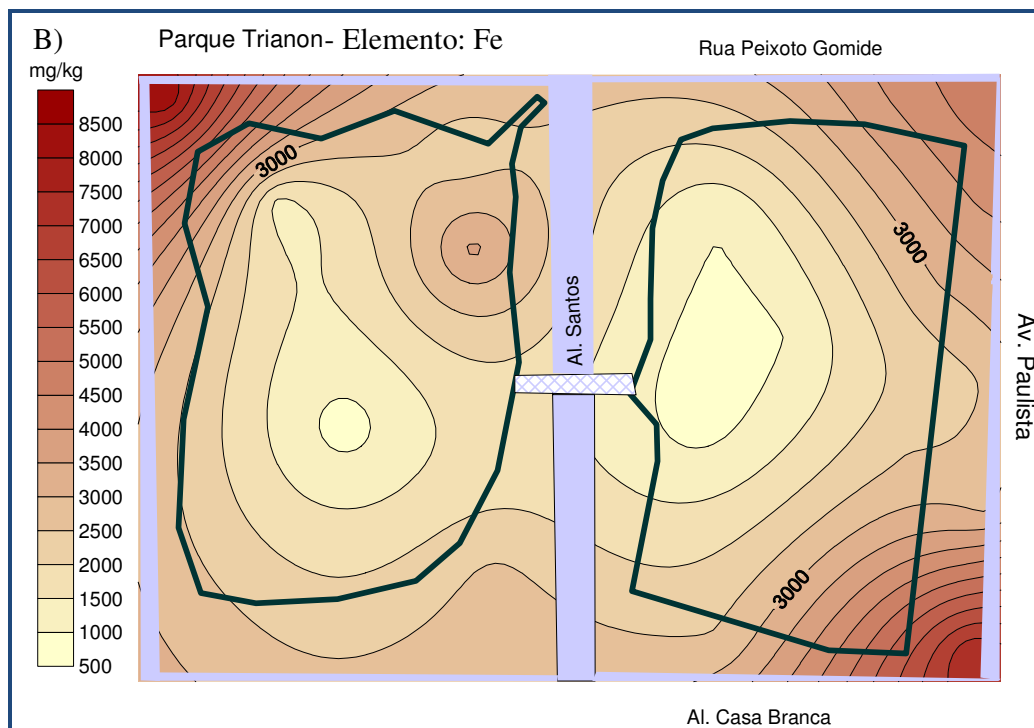
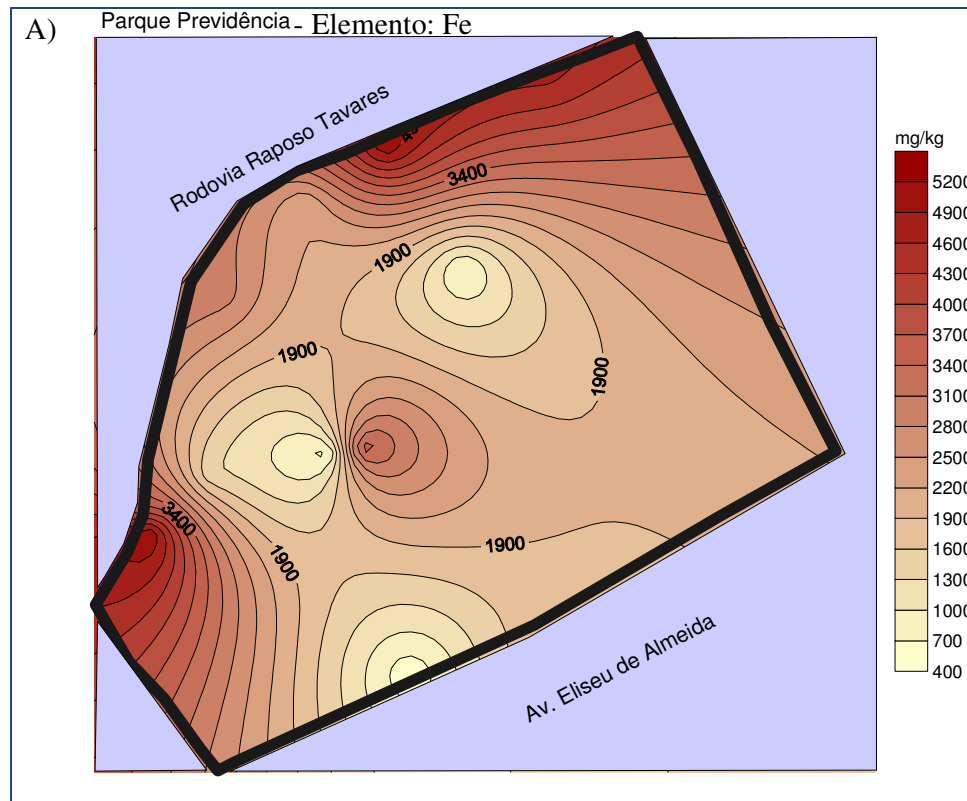
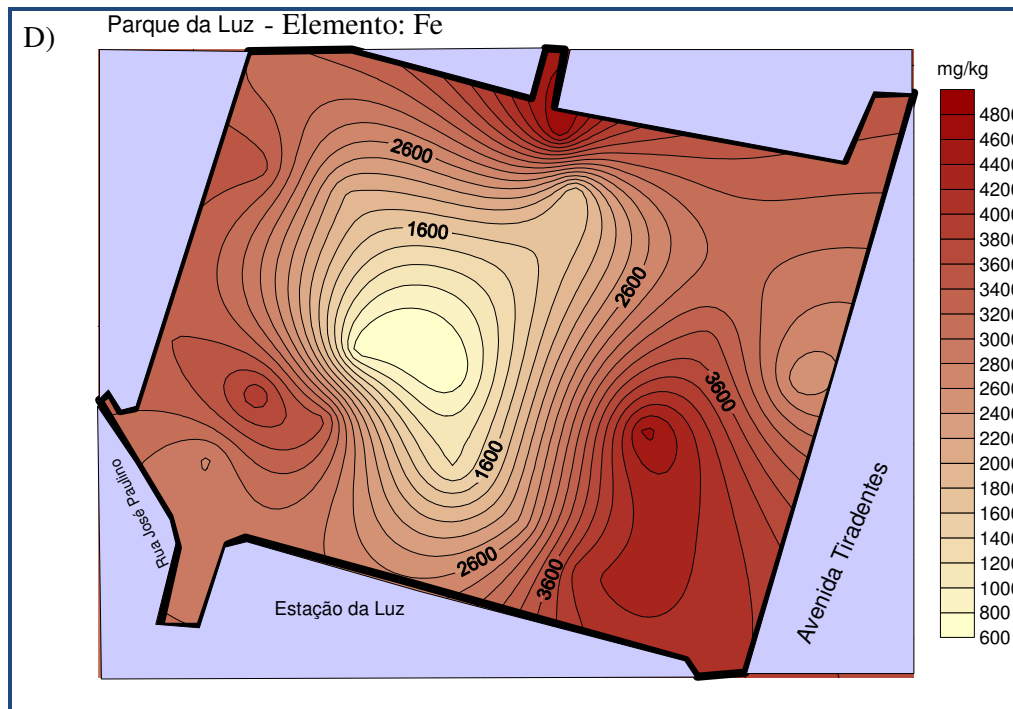
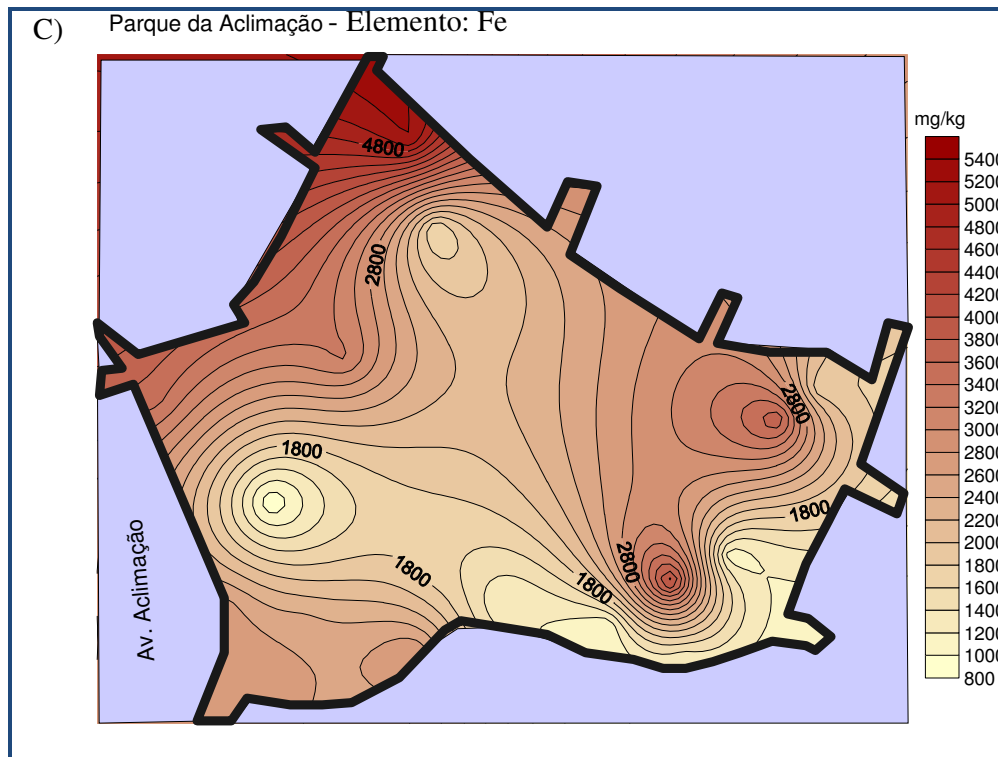


Figura 16 - Mapas de distribuição das concentrações de Cu nos cinco parques estudados





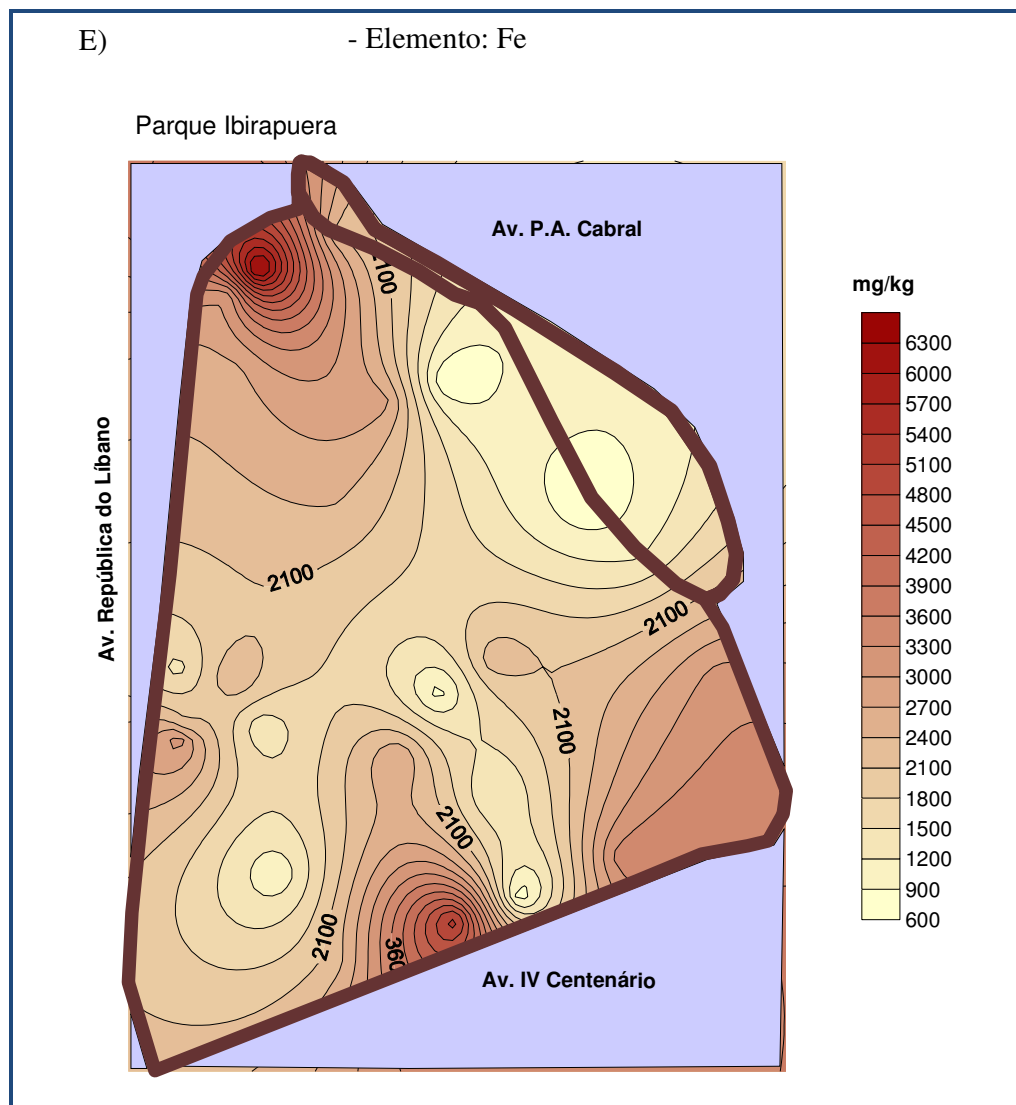
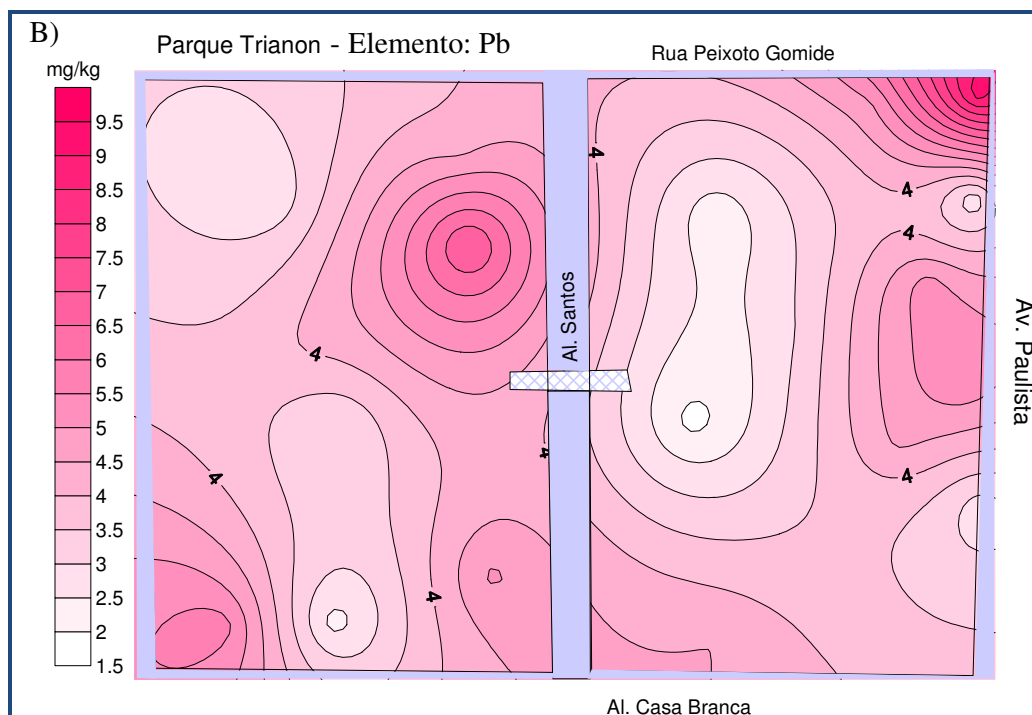
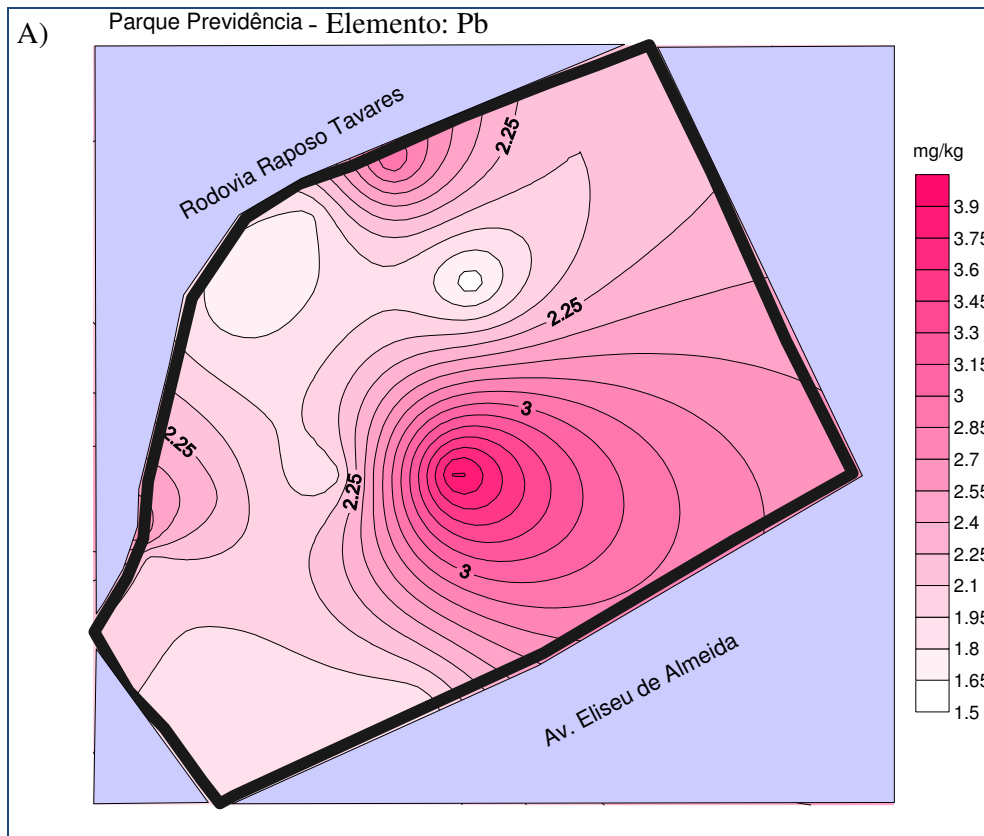
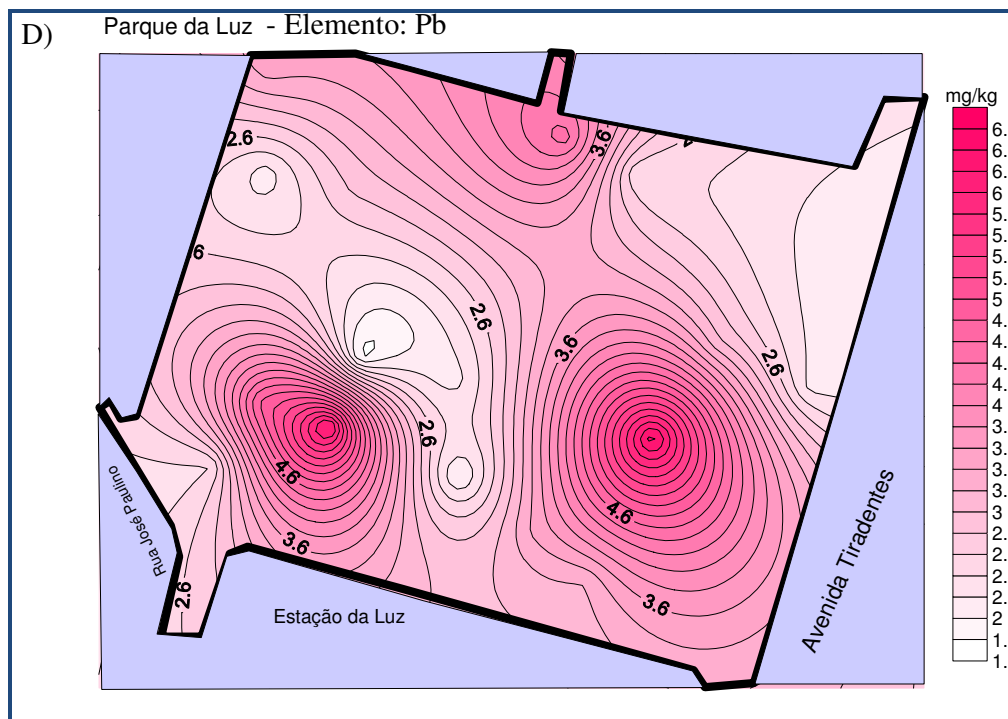
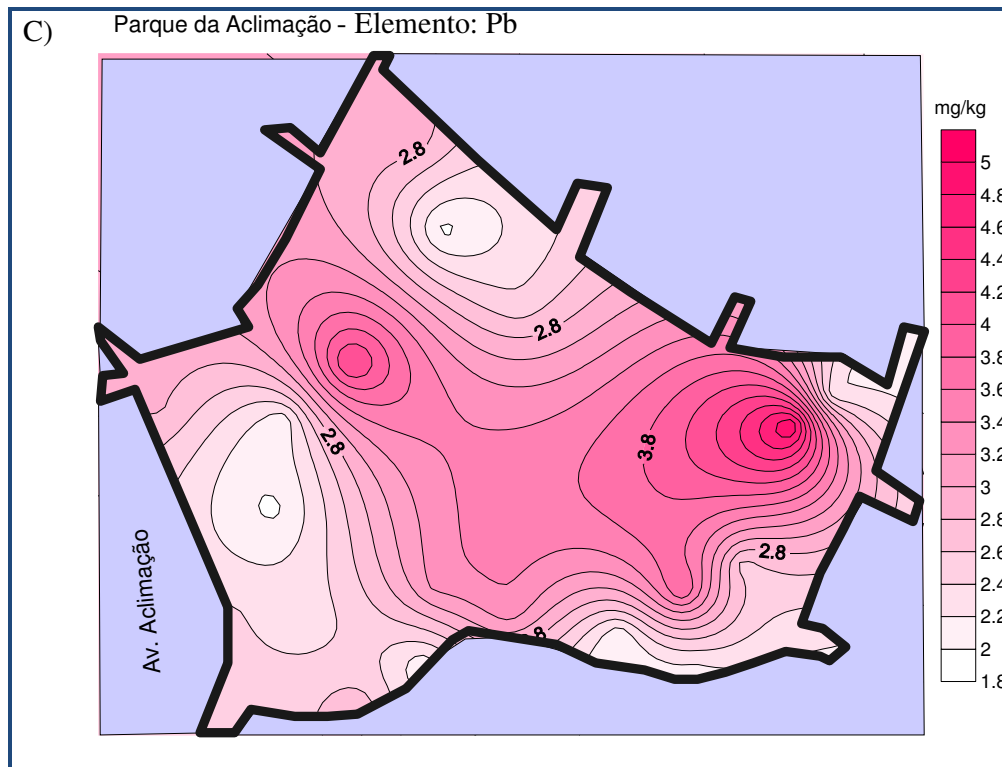


Figura 17 - Mapas de distribuição das concentrações de Fe nos cinco parques estudados





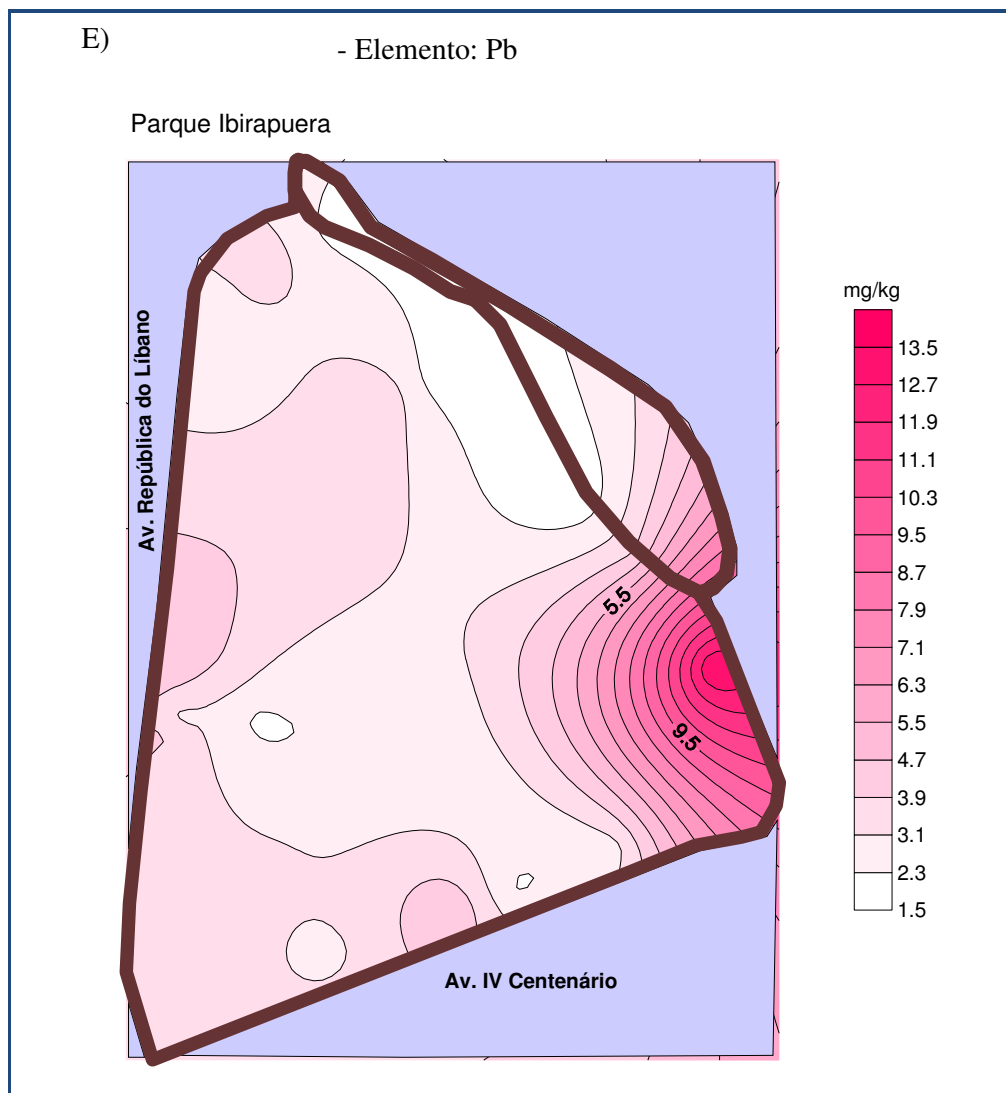
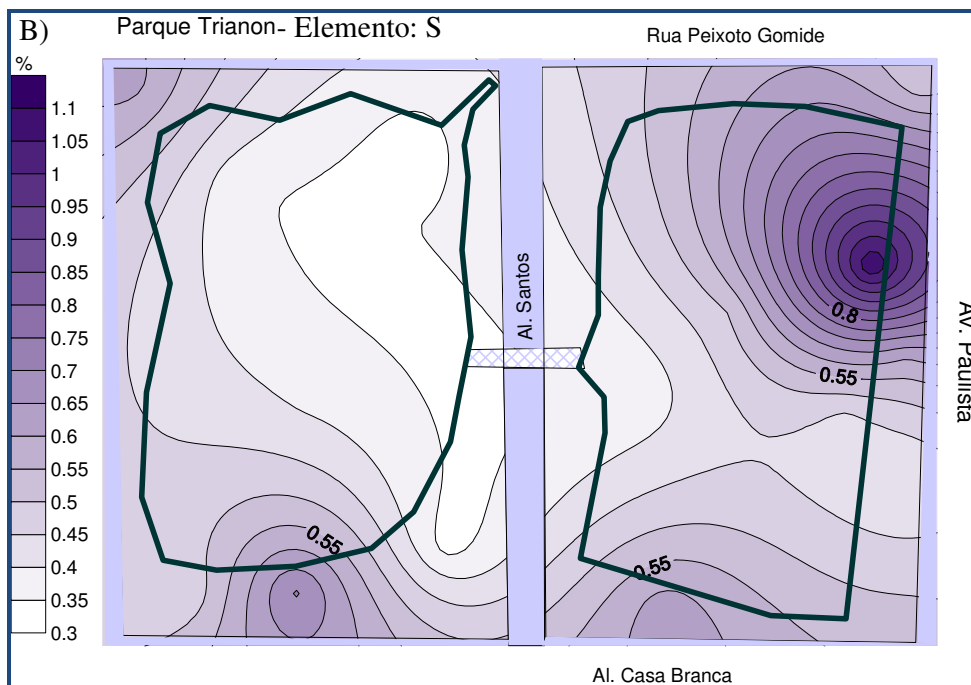
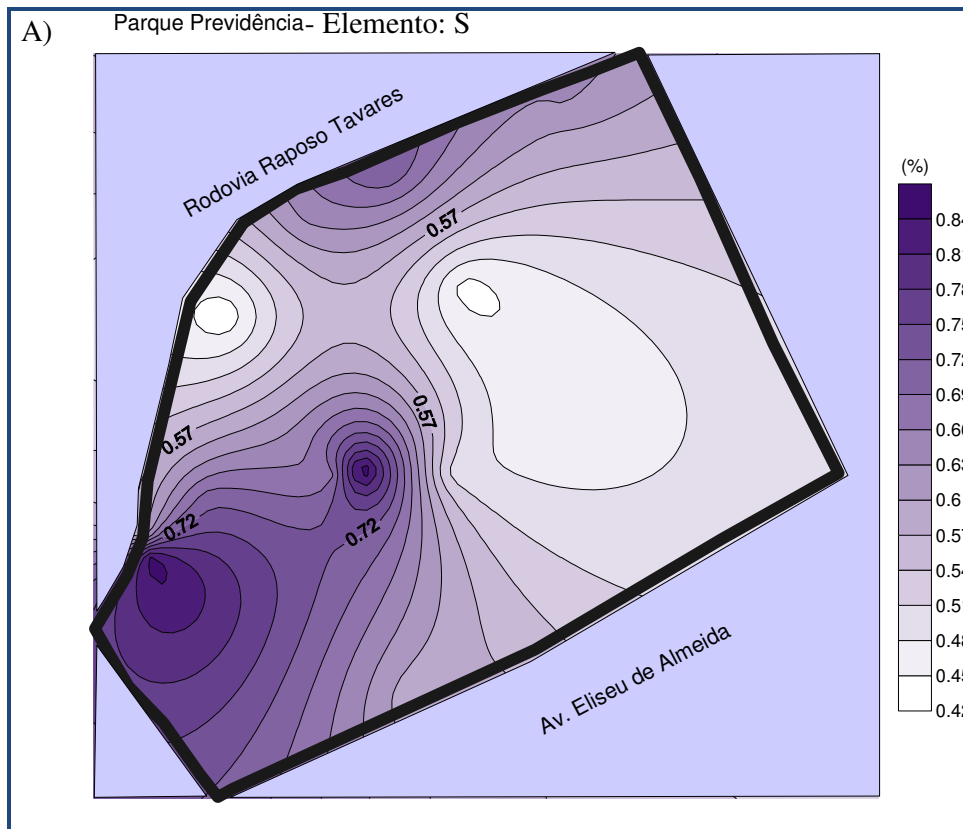
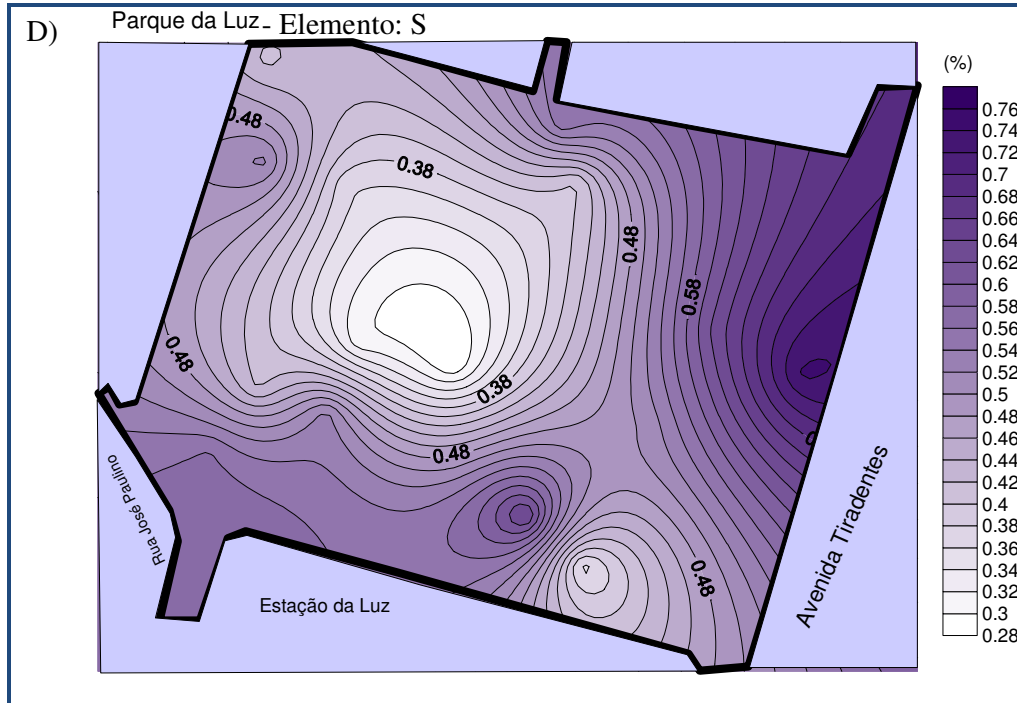
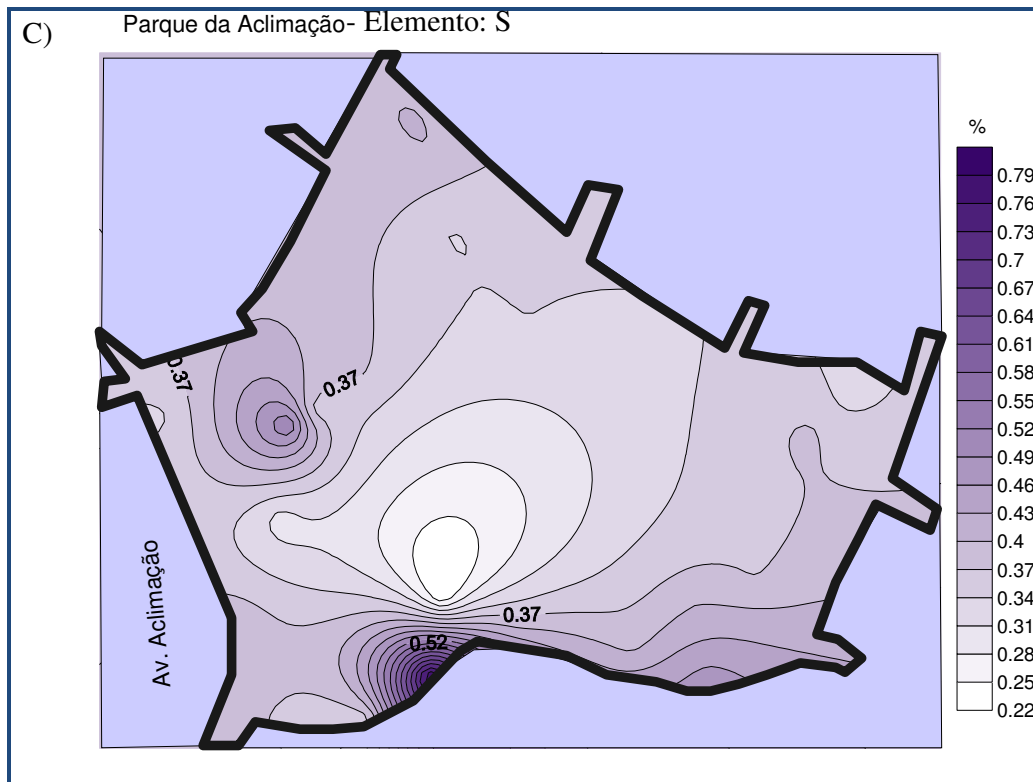


Figura 18 - Mapas de distribuição das concentrações de Pb nos cinco parques estudados





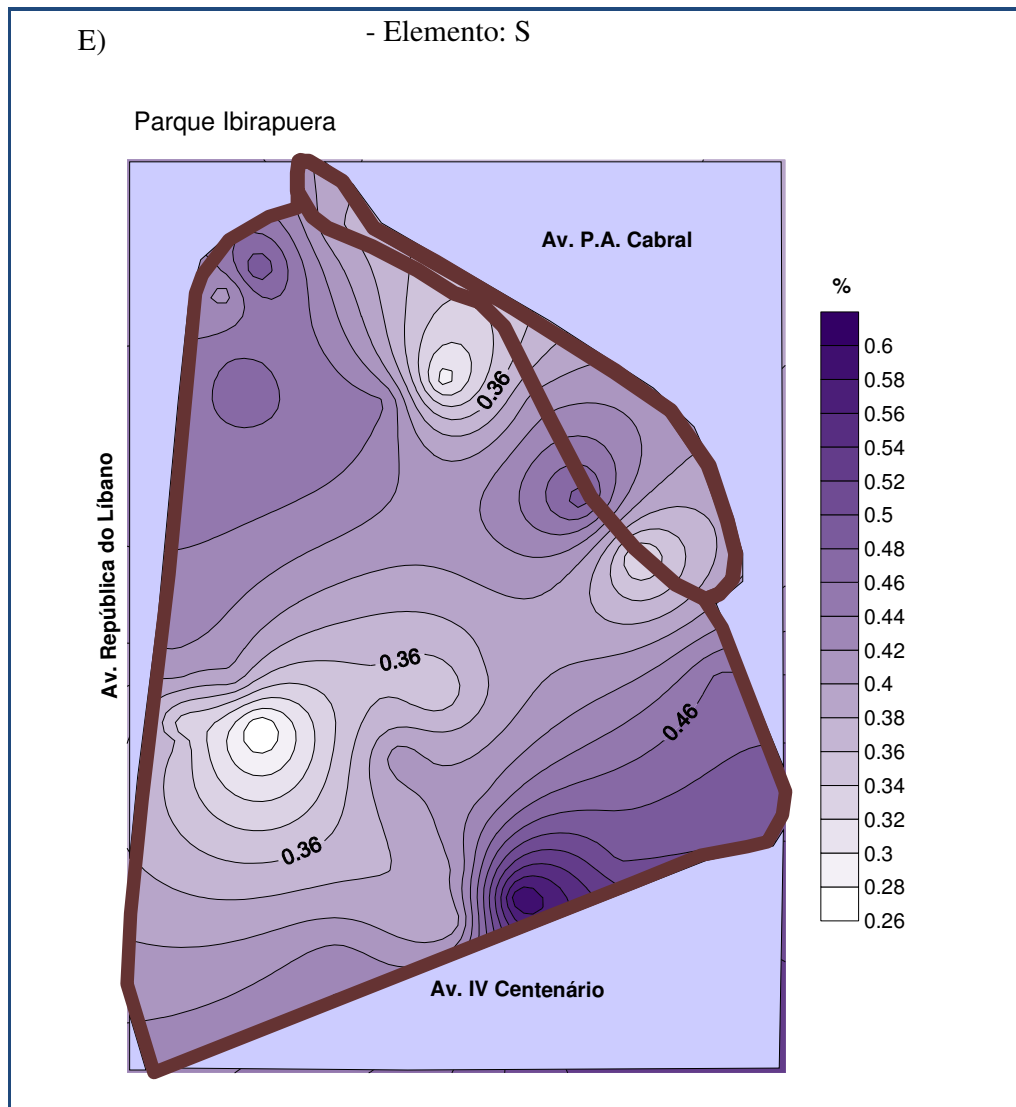
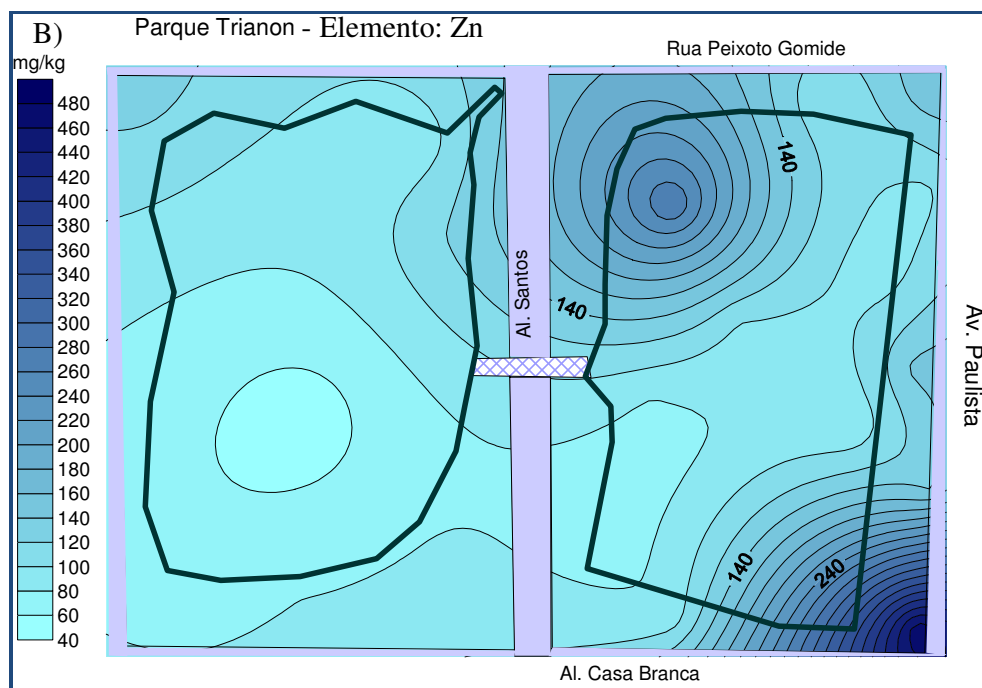
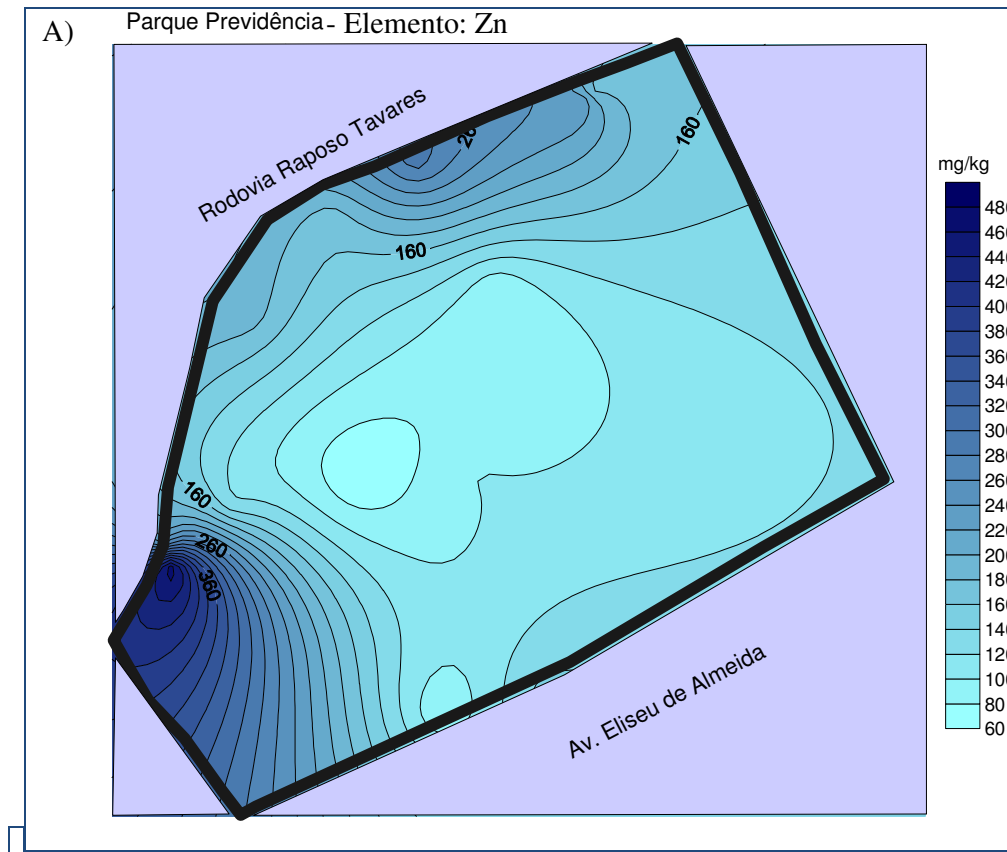
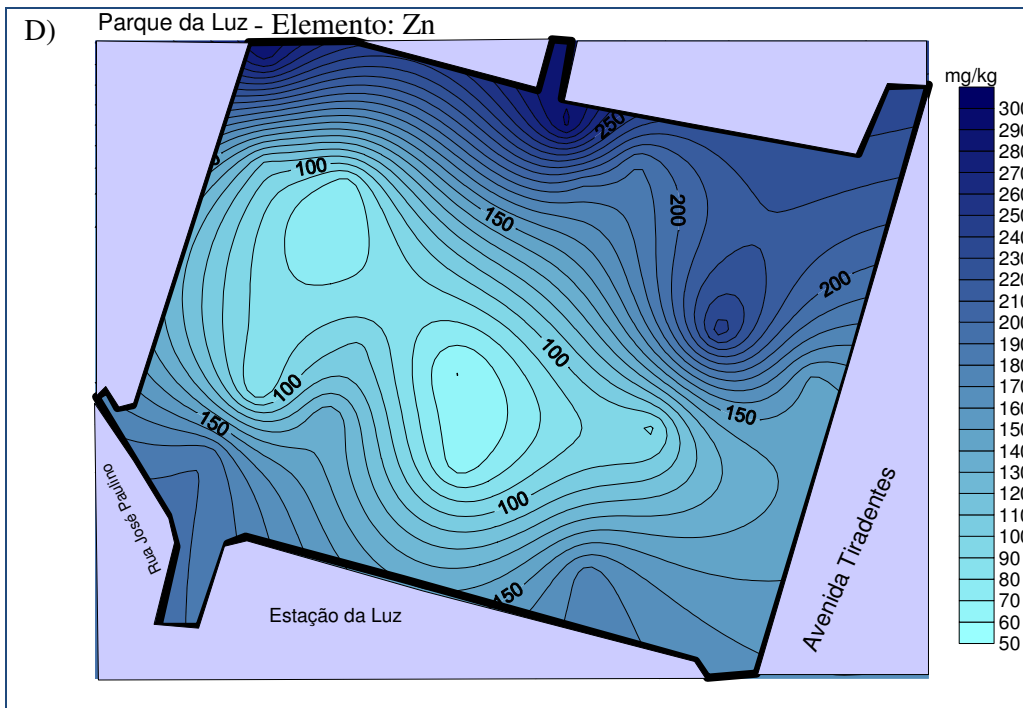
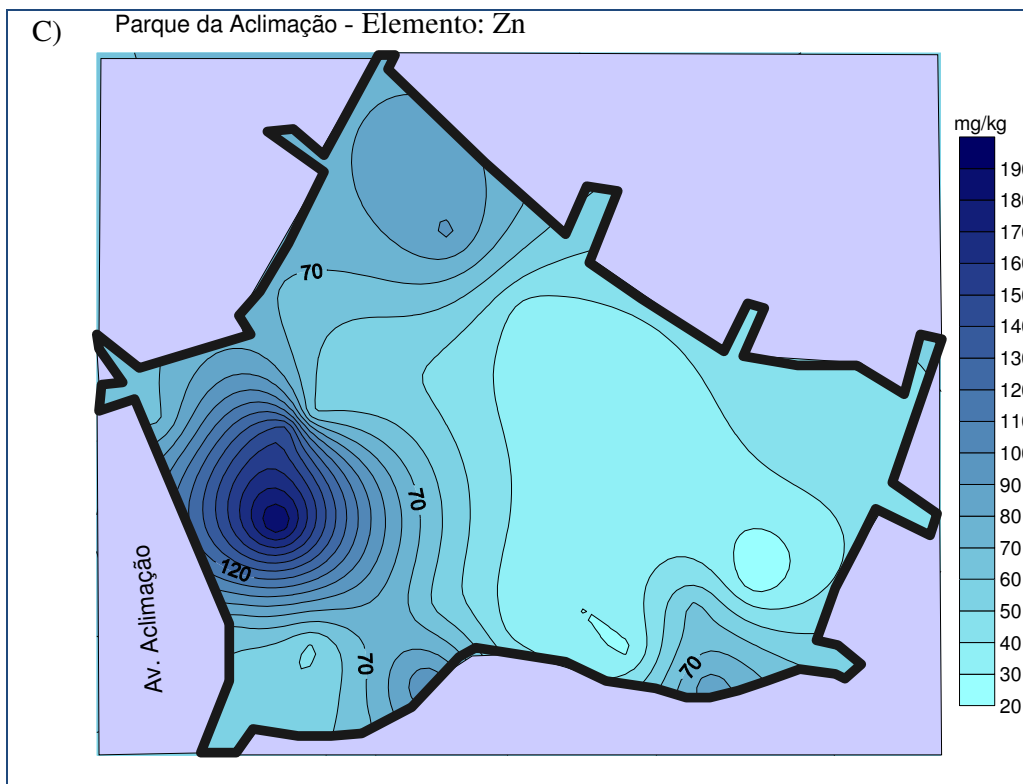


Figura 19 - Mapas de distribuição das concentrações de S nos cinco parques estudados





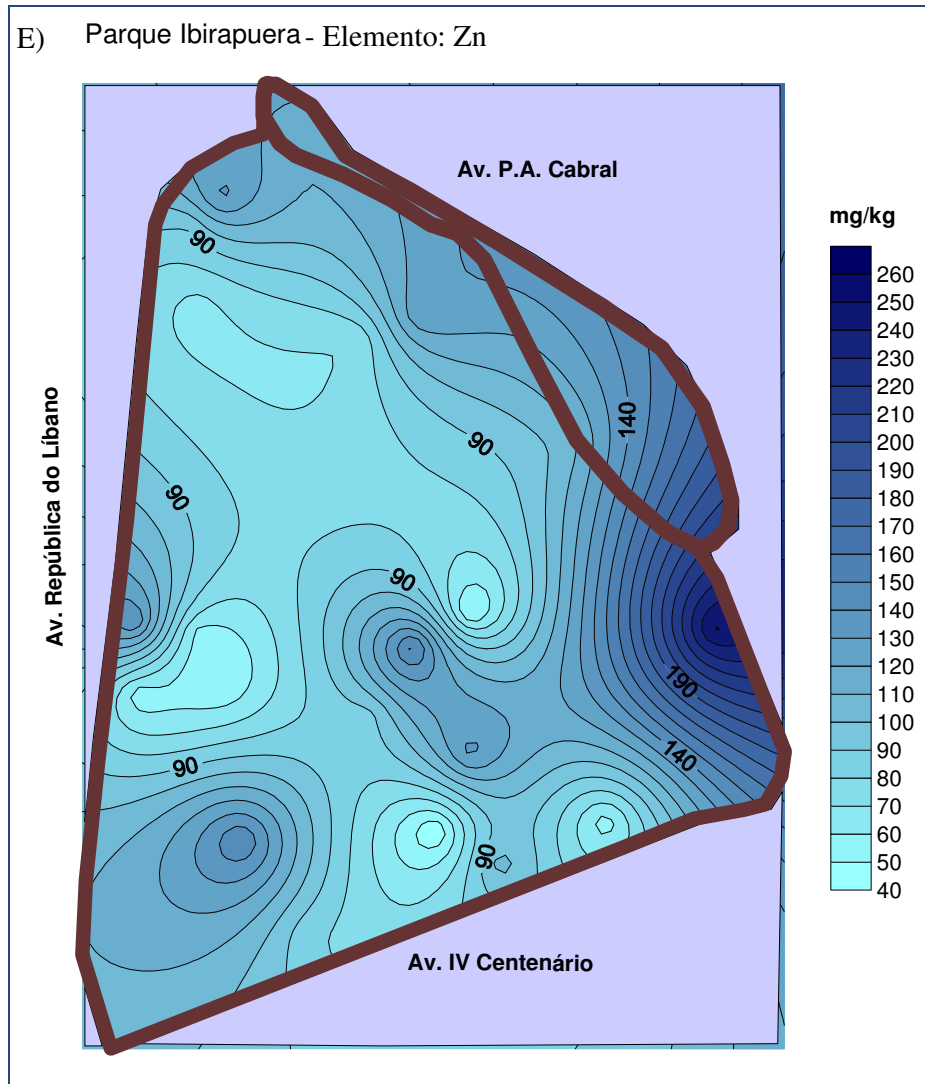


Figura 20 - Mapas de distribuição das concentrações de Zn nos cinco parques estudados

4.4 Análises Estatísticas dos Resultados

Os resultados obtidos para as concentrações de elementos nas cascas de árvores foram avaliados pela análise de componentes principais e os fatores obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Fatores obtidos na análise de componentes principais - Matriz de rotação dos grupos de elementos determinados

	Fatores		
	1	2	3
Ba	,853	-,047	-,058
Cu	,613	,426	,400
Co	,937	,251	,076
Pb	,368	-,089	,781
Zn	,242	,796	,167
Cr	,782	,508	,026
Fe	,913	,308	,071
S	,109	,762	-,104
Ca	-,217	,092	,785

Análise de componentes principais

Método: Varimax

Rotação de convergência com 5 iterações.

Os resultados da Tabela 4 mostraram que, no fator 1, agruparam-se os elementos Ba, Co, Cr, Cu e Fe. No fator 2, os elementos S e Zn e no fator 3 os elementos Ca e Pb.

Na Figura 21 estão apresentados os valores médios dos elementos obtidos por meio da análise de componentes principais, com intervalo de confiança de 95%, em cada região dos parques.

Pode-se verificar que as concentrações dos elementos componentes do fator 1 aumentaram gradativamente do centro em direção à periferia dos parques estudados. As concentrações dos elementos componentes do fator 2 também aumentaram, mas não de maneira tão uniforme. Porém os elementos componentes do fator 3 não apresentaram este mesmo comportamento.

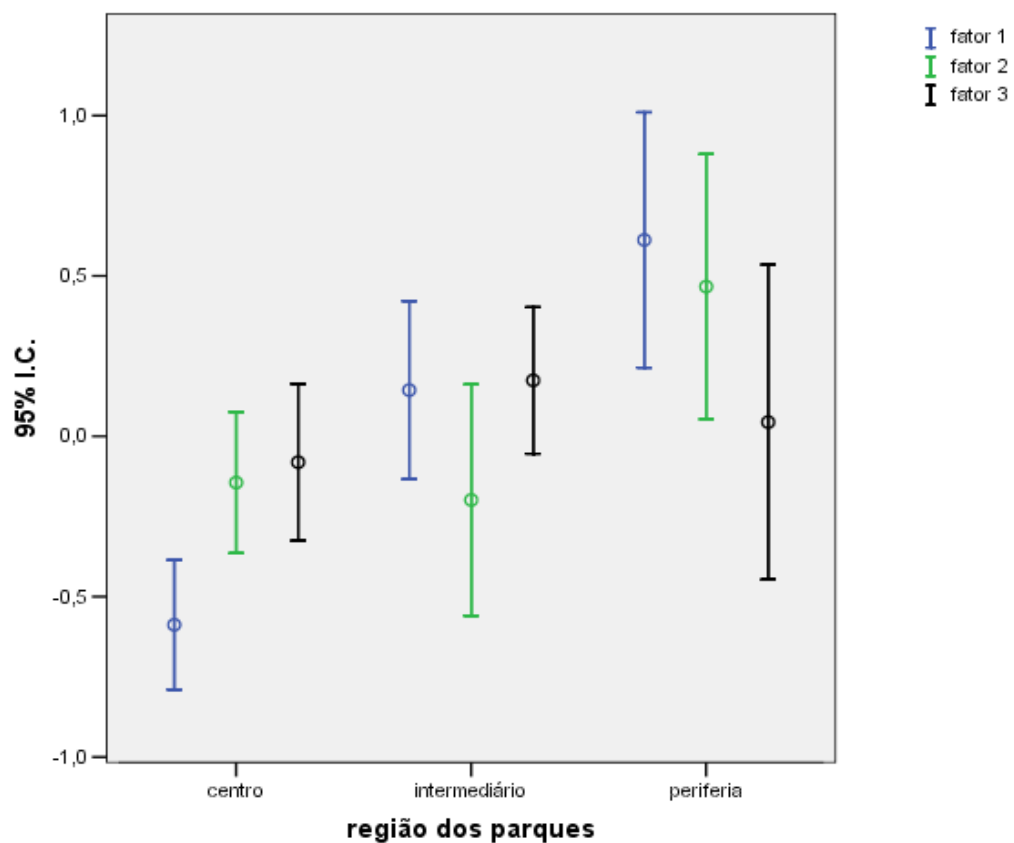


Figura 21 - Média e desvio padrão dos elementos componentes das cascas de árvores, agrupados em fatores, em cada região dos parques estudados.

Foram obtidas as médias e desvio padrão das concentrações dos elementos Ba, Co, Cr, Cu e Fe, agrupados no fator 1, para cada uma das regiões dos cinco parques estudados e da região controle. Estes resultados foram apresentados nos gráfico da Figura 22.

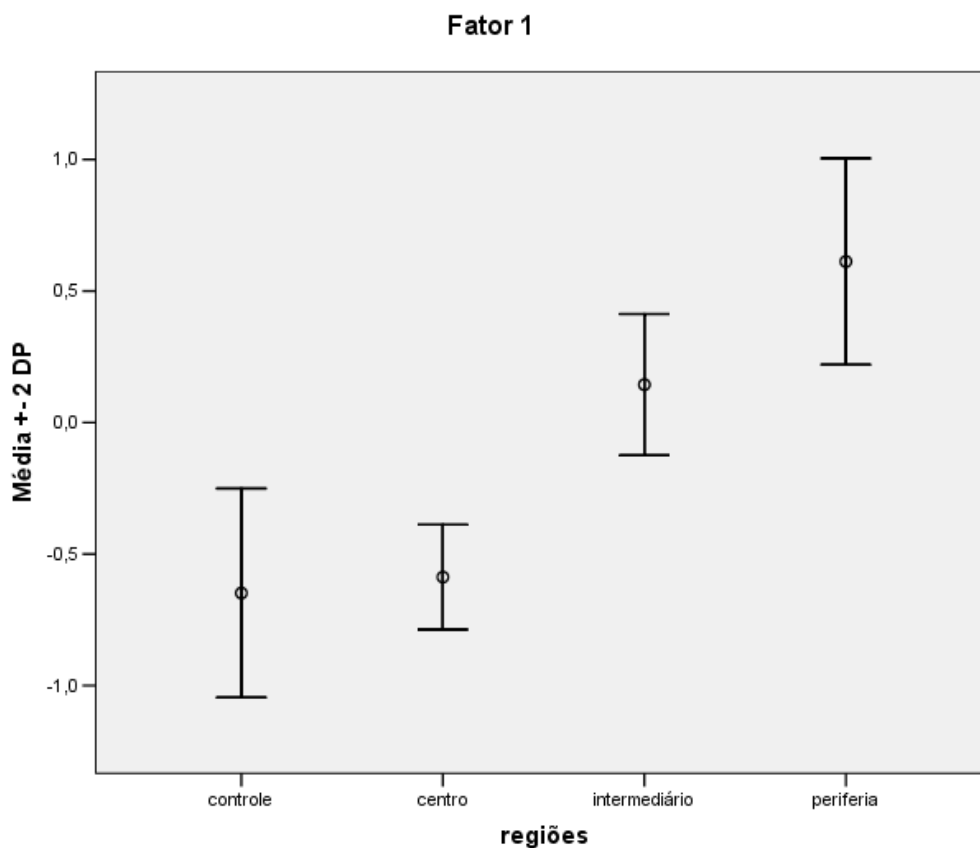


Figura 22 - Médias e desvios padrão das concentrações dos elementos obtidas nas amostras de cascas de árvores, agrupadas no fator 1, em cada região dos parques estudados e na região controle.

Para melhor visualização dos resultados, os gráficos com médias e desvios padrão das concentrações de cada elemento agrupado no fator 1 (Ba, Co, Cr, Cu e Fe), nas diferentes regiões dos parques e na região controle, serão apresentados separadamente nas Figuras 23 a 27.

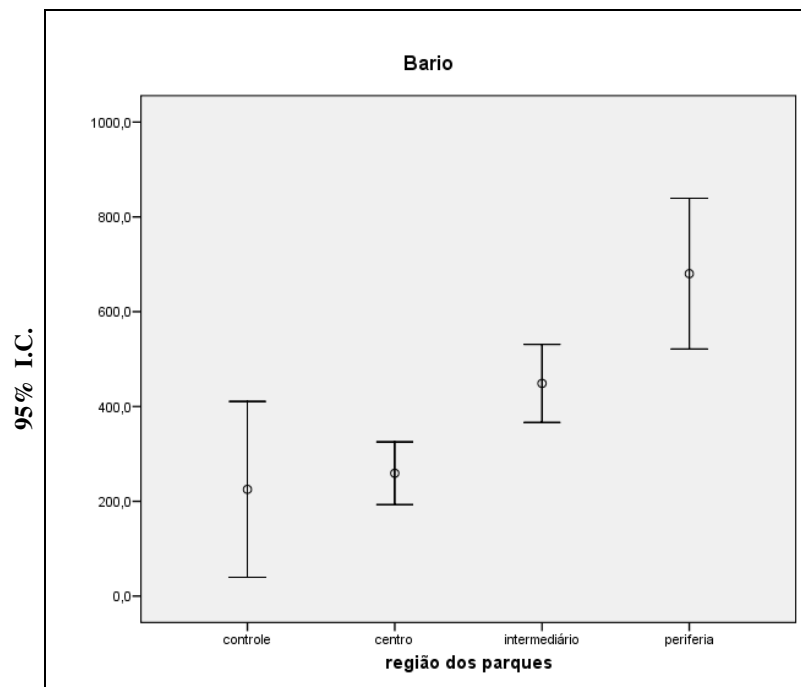


Figura 23 - Médias e desvios padrão das concentrações do elemento Ba, em cada região dos parques estudados e na região controle

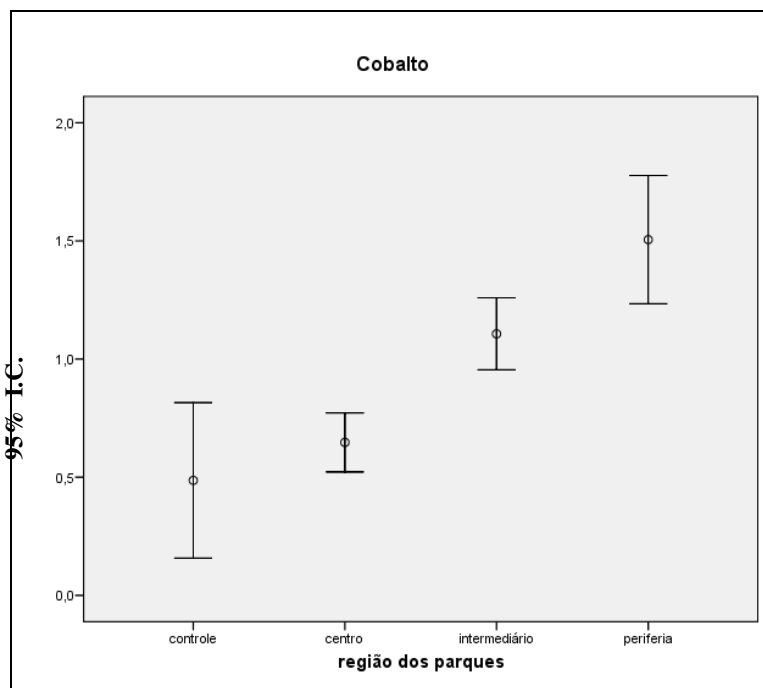


Figura 24 - Médias e desvios padrão das concentrações do elemento Co, em cada região dos parques estudados e na região controle.

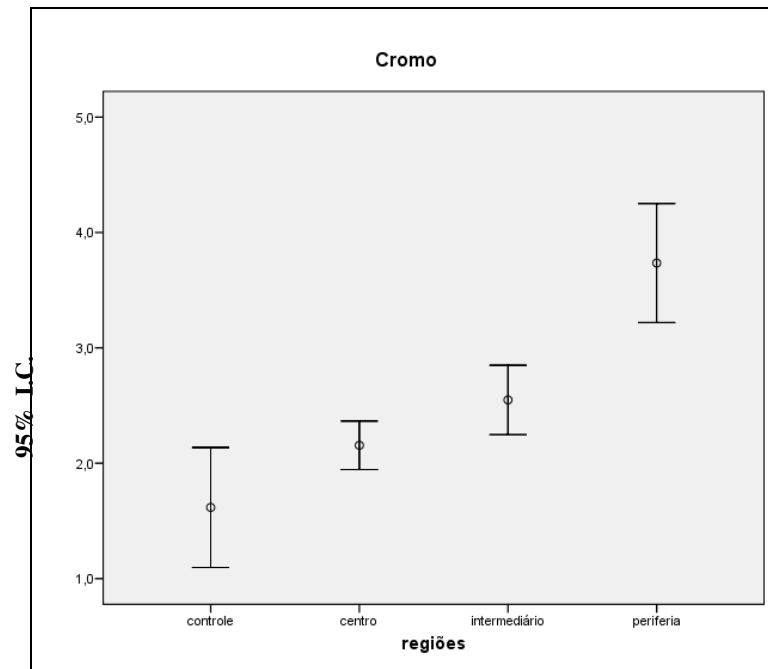


Figura 25 - Médias e desvios padrão das concentrações do elemento Cr, em cada região dos parques estudados e na região controle.

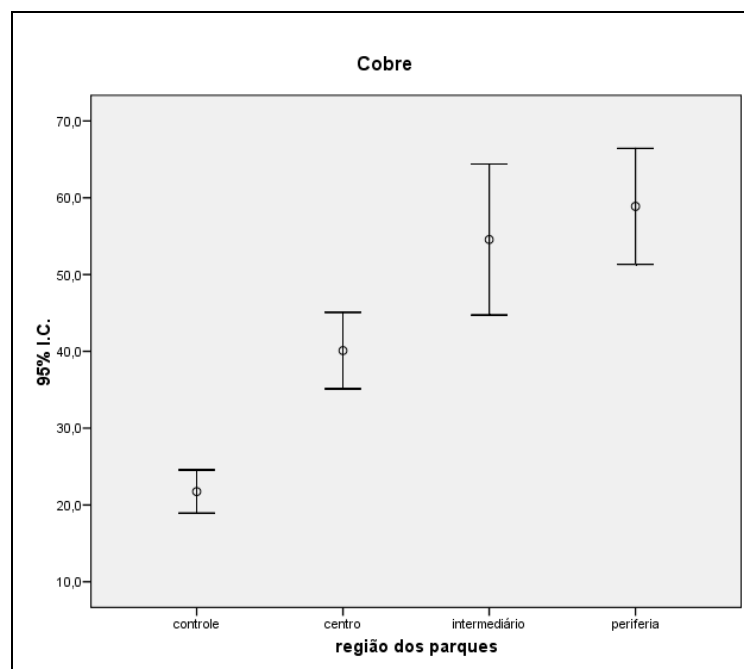


Figura 26 - Médias e desvios padrão das concentrações do elemento Cu, em cada região dos parques estudados e na região controle

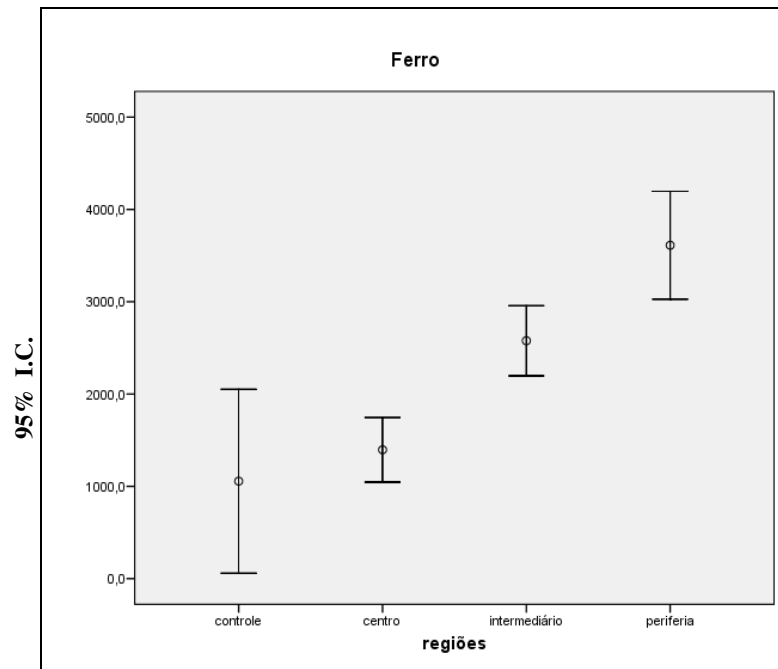


Figura 27 - Médias e desvios padrão das concentrações do elemento Fe, em cada região dos parques estudados e na região controle.

Conforme pudemos observar nos gráficos das Figuras 22 a 27, os elementos agrupados no fator 1 apresentaram aumento gradativo das concentrações do centro em direção à periferia dos parques estudados. Porém, as concentrações das regiões mais centrais dos parques apresentaram semelhanças com aquelas da região controle para a maioria dos elementos.

Foram obtidas as médias e desvio padrão das concentrações dos elementos S e Zn, agrupados no fator 2, para cada uma das regiões dos cinco parques estudados e da região controle. Estes resultados estão apresentados no gráfico da Figura 28.

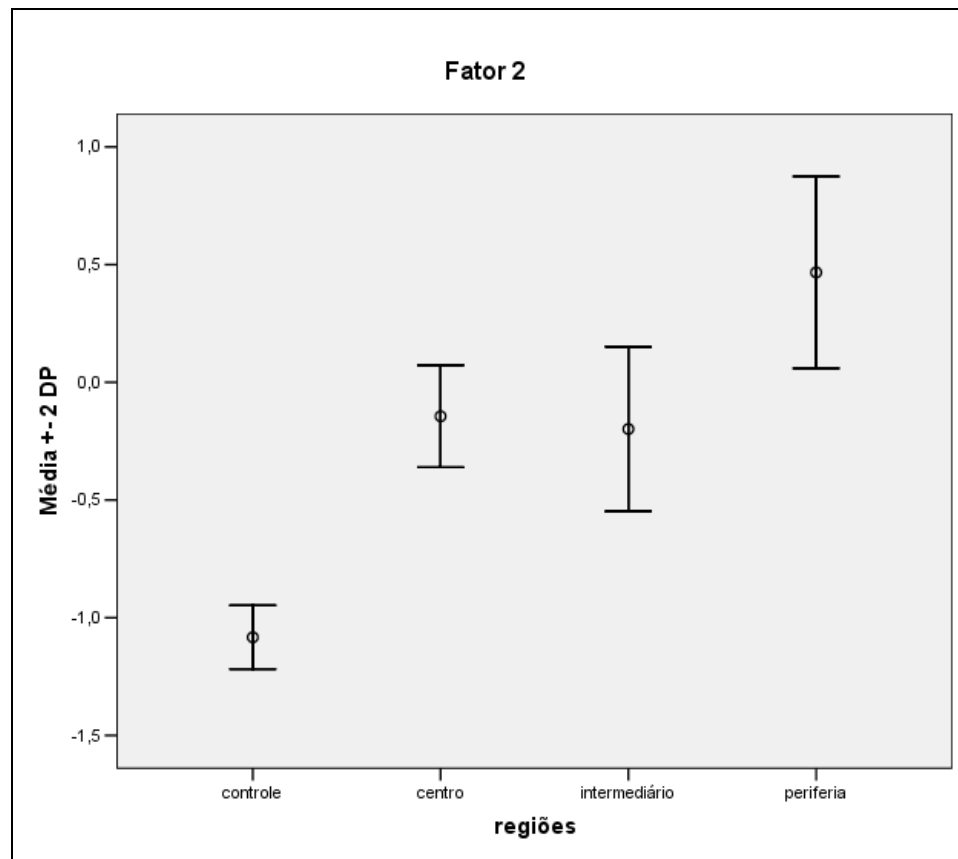


Figura 28 - Médias e desvios padrão das concentrações dos elementos obtidas nas amostras de cascas de árvores, agrupadas no fator 2, em cada região dos parques estudados e na região controle.

Os gráficos com os resultados das médias e desvios padrão das concentrações de cada elemento agrupado no fator 2 (S e Zn), nas diferentes regiões dos parques e na região controle, serão apresentados separadamente nas Figuras 29 e 30.

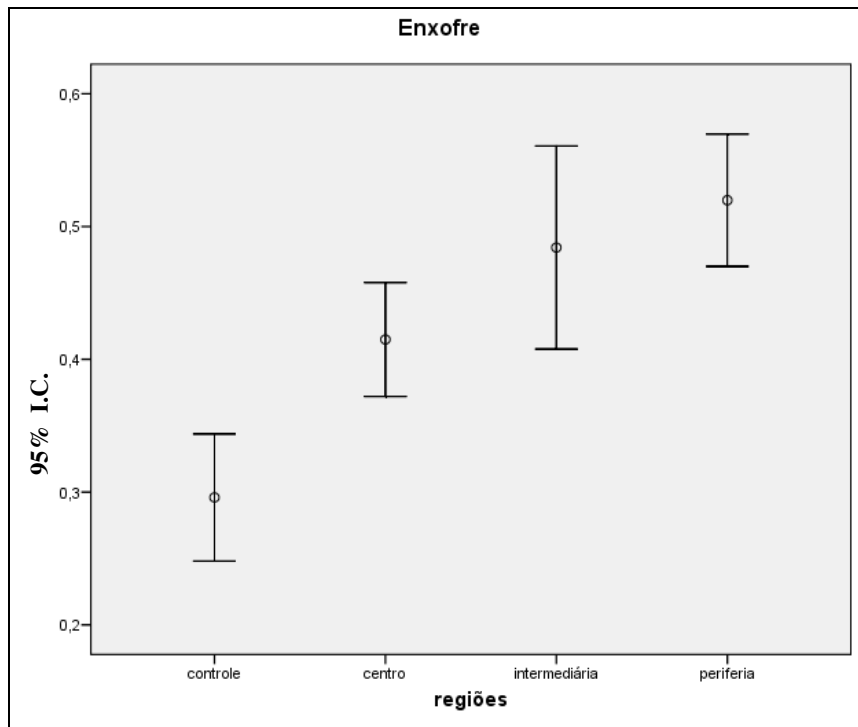


Figura 29 - Média e desvio padrão das concentrações do elemento S, em cada região dos parques estudados e na região controle

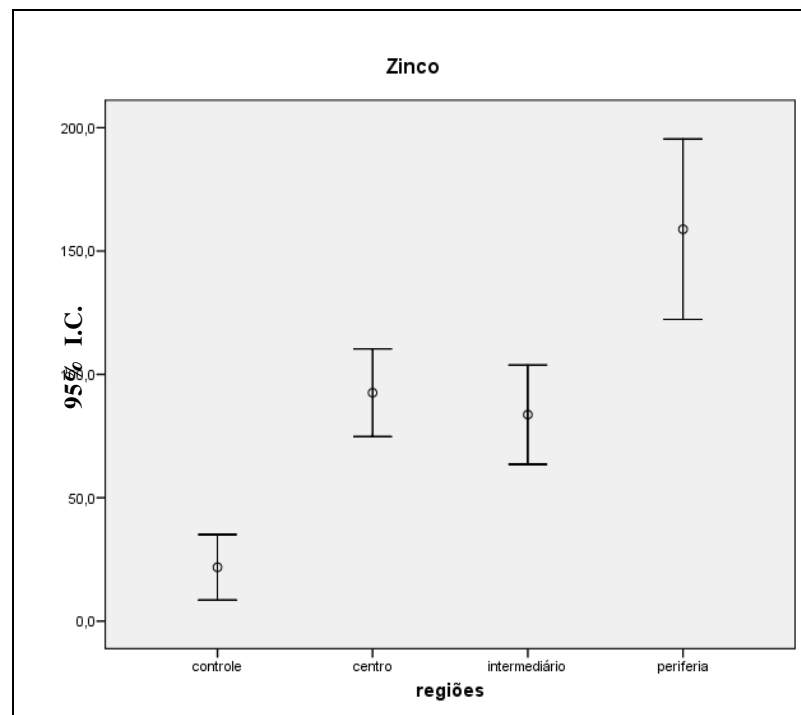


Figura 30 - Média e desvio padrão das concentrações do elemento Zn, em cada região dos parques estudados e na região controle.

Conforme pudemos observar nos gráficos das Figuras 28 a 30, os elementos agrupados no fator 2 apresentaram aumento das concentrações do centro em direção à periferia dos parques estudados. As concentrações desses elementos obtidas na região controle foram mais baixas que as obtidas nas regiões dos parques, até mesmo nas áreas mais centralizadas.

Foram obtidas as médias e desvio padrão das concentrações dos elementos Ca e Pb, agrupados no fator 3, para cada uma das regiões dos cinco parques estudados e da região controle. Estes resultados estão apresentados no gráfico da Figura 31.

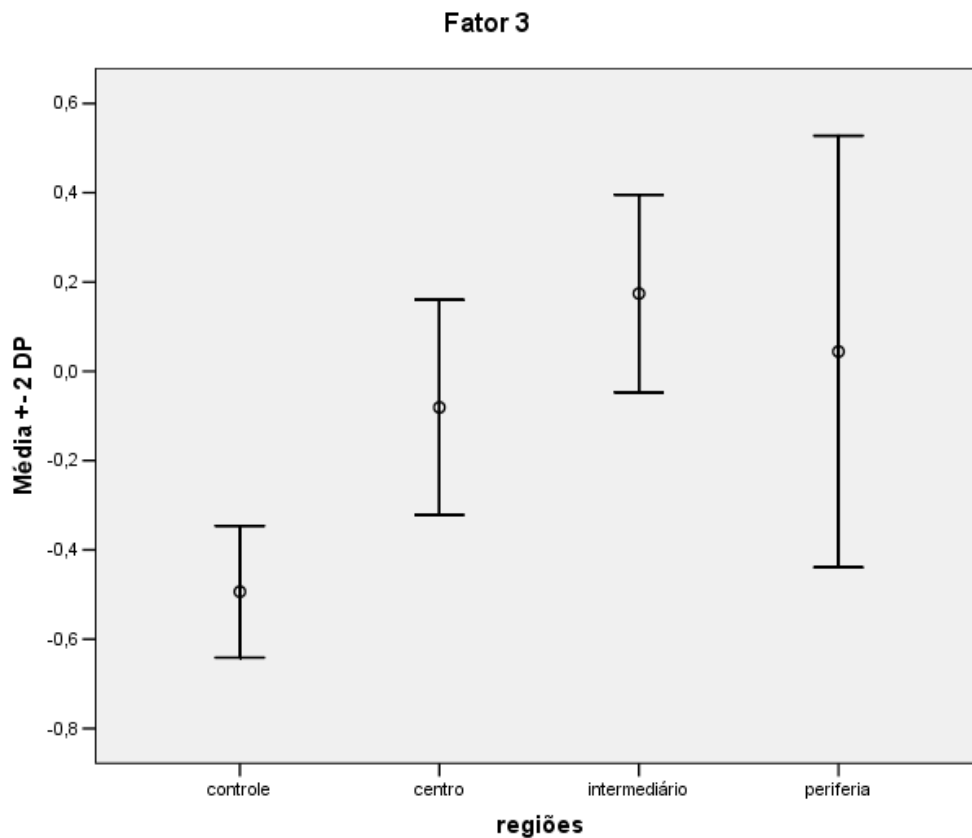


Figura 31 - Médias e desvios padrão das concentrações dos elementos obtidas nas amostras de cascas de árvores, agrupadas no fator 3, em cada região dos parques estudados e na região controle

Os gráficos com os resultados das médias e desvios padrão das concentrações de cada elemento agrupado no fator 3 (Ca e Pb), nas diferentes regiões dos parques e na região controle, serão apresentados separadamente nas Figuras 32 e 33.

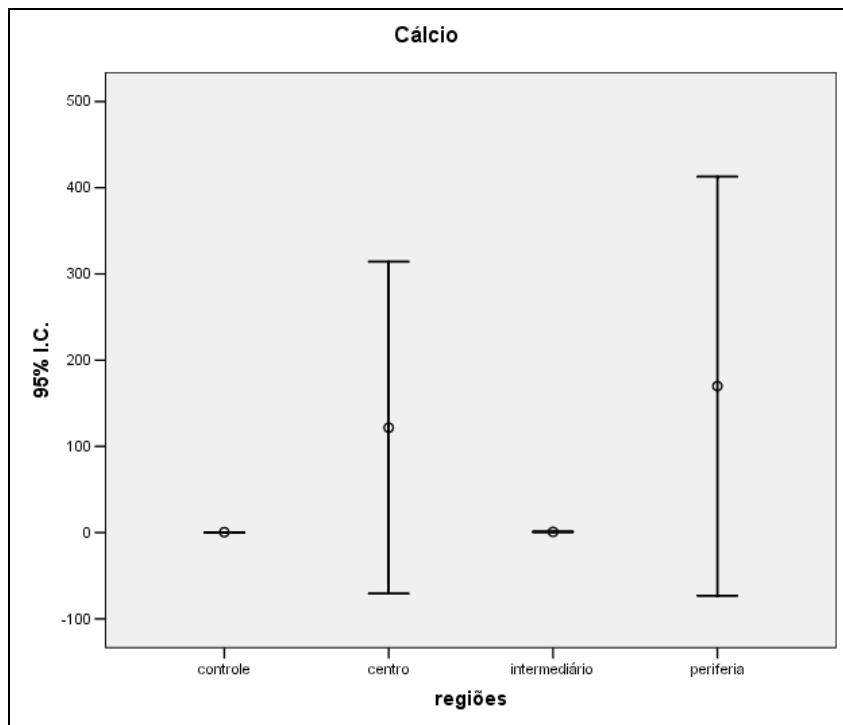


Figura 32 - Média e desvio padrão das concentrações do elemento Ca, em cada região dos parques estudados e na região controle.

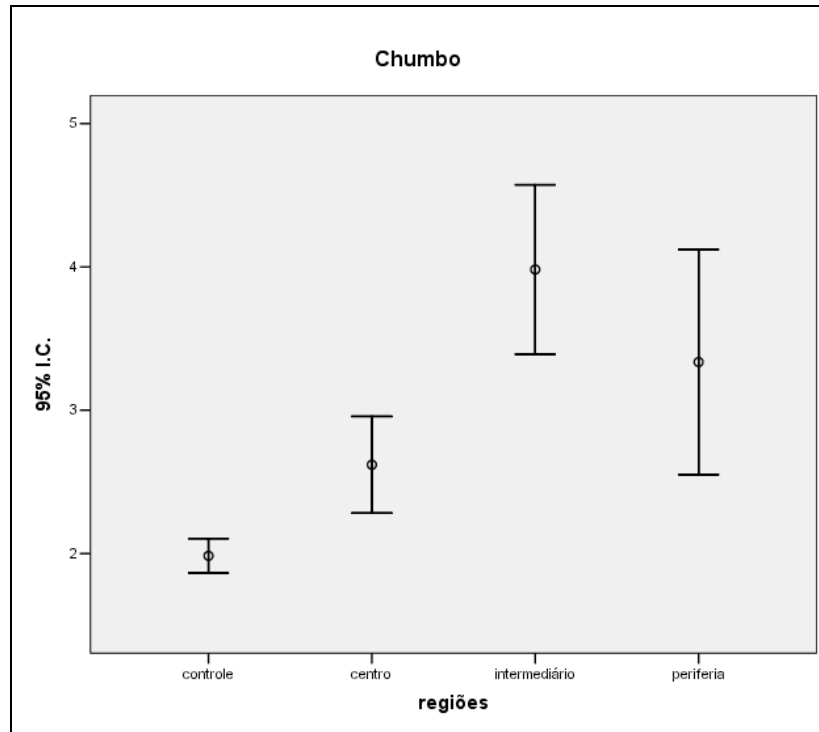


Figura 33 - Média e desvio padrão das concentrações do elemento Pb, em cada região dos parques estudados e na região controle

Conforme pudemos observar nos gráficos das Figuras 31 a 33, os elementos agrupados no fator 3 não apresentaram nenhuma tendência particular nos padrões de distribuição das concentrações nos parques estudados e na região controle.

Os parâmetros obtidos na análise de variância dos resultados das concentrações dos elementos entre as regiões dos parques estudados e a região controle são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros da Análise de Variância (ANOVA) entre regiões dos parques e área controle

		Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média ao quadrado	F	p
Ba	Entre grupos	3558398,498	3	1186132,833	11,570	,000
	Dentro dos grupos	10252111,265	100	102521,113		
	Total	13810509,763	103			
Co	Entre grupos	15,448	3	5,149	16,416	,000
	Dentro dos grupos	31,369	100	,314		
	Total	46,818	103			
Cu	Entre grupos	11672,390	3	3890,797	9,950	,000
	Dentro dos grupos	39103,674	100	391,037		
	Total	50776,064	103			
Zn	Entre grupos	160969,653	3	53656,551	9,440	,000
	Dentro dos grupos	568412,119	100	5684,121		
	Total	729381,772	103			
Cr	Entre grupos	56,734	3	18,911	17,249	,000
	Dentro dos grupos	109,639	100	1,096		
	Total	166,373	103			
Pb	Entre grupos	37,104	3	12,368	4,505	,005
	Dentro dos grupos	274,556	100	2,746		
	Total	311,660	103			
Fe	Entre grupos	101701658,466	3	33900552,822	20,037	,000
	Dentro dos grupos	169190085,347	100	1691900,853		
	Total	270891743,813	103			
S	Entre grupos	,380	3	,127	5,790	,001
	Dentro dos grupos	2,186	100	,022		
	Total	2,566	103			
Ca	Entre grupos	497928,595	3	165976,198	,552	,648
	Dentro dos grupos	30055969,087	100	300559,691		
	Total	30553897,682	103			

Conforme pode ser observado nos gráficos das Figuras 22 a 30, os elementos-traço originários de atividades antropogênicas apresentaram concentrações mais baixas na região controle e nos centros dos parques. Isto é, concentrações mais elevadas de elementos foram obtidas nas cascas coletadas na periferia dos parques, diminuindo em direção ao centro, conforme demonstrado pela análise de variância ($p < 0,005$ - ANOVA). Além disso, cascas coletadas nas proximidades de grandes avenidas, cruzamentos, esquinas e faróis, apresentaram concentrações mais elevadas de elementos.

Conforme demonstrado na Tabela 4, ocorreu a formação de três agrupamentos distintos de elementos (fatores 1, 2 e 3). Quando estes elementos são comparados entre os cinco parques estudados e a região controle, os elementos agrupados nos fatores apresentam-se conforme demonstrado na Figura 34.

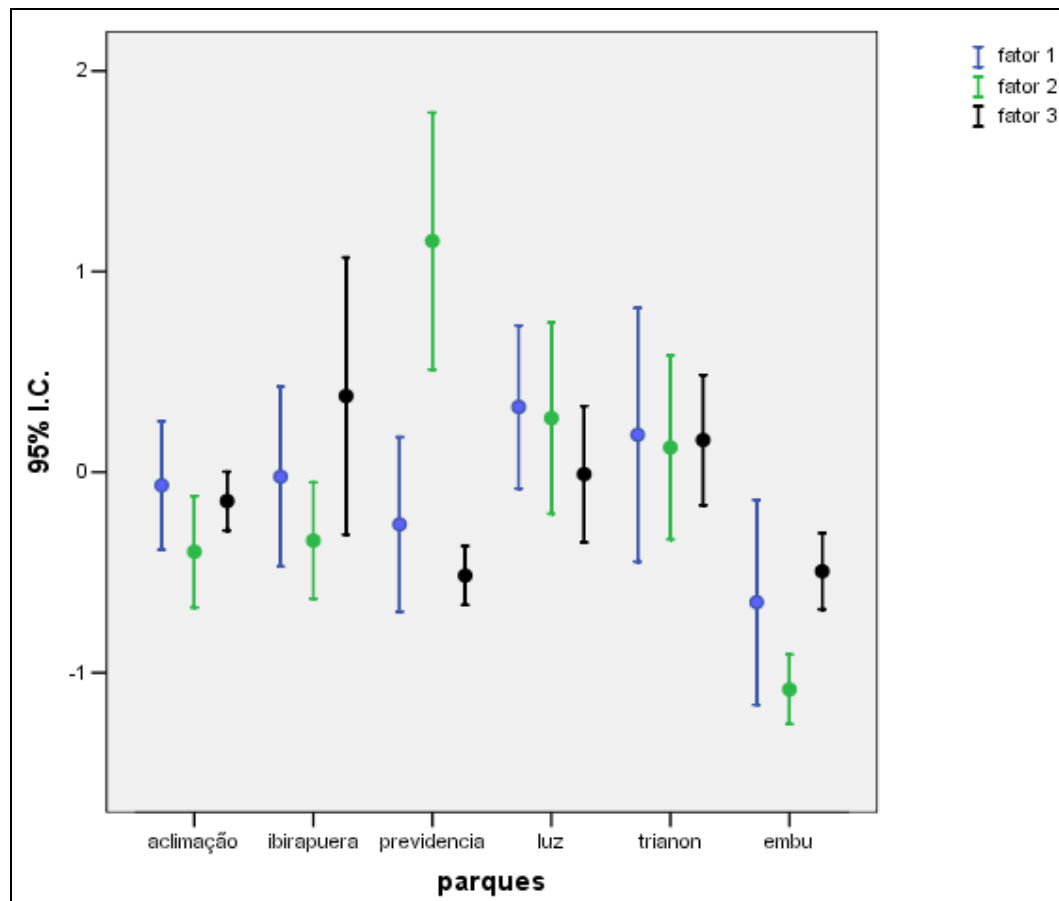


Figura 34 - Média e desvio padrão das concentrações de elementos agrupados em fatores, nos parques estudados e na região controle.

Os resultados apresentados na Figura 34 mostram que os elementos do fator 2 (S e Zn) no Parque Previdência, de certa forma, destacam-se dos demais parques, o que possivelmente se deva ao fato do tipo de tráfego de veículos pesados predominante na região, uma vez que este parque está localizado nos arredores de uma importante rodovia (Rodovia Raposo Tavares) de acesso à cidade de São Paulo.

Estes resultados sugerem a possibilidade de identificar diferentes fontes emissoras de poluentes atmosféricos por meio da análise de elementos-traço acumulados em cascas de árvores. Dentro deste contexto, as áreas estudadas neste trabalho podem ser classificadas em três categorias: rural (Embu-Guaçu, região considerada “controle”), urbana (parques localizados dentro da cidade) e categoria rodovia (parque situado em vizinhança de rodovia). Levando em consideração esta classificação, na área da categoria urbana estão os parques que sofrem influência predominante de veículos leves e na categoria rodovia, está o parque localizado próximo à rodovia, que sofre maior influência de veículos pesados (caminhões e ônibus, movidos a diesel).

As médias das concentrações dos elementos encontrados nas amostras dos cinco parques foram comparadas por análise de variância (ANOVA), seguida pelo teste de Tukey post hoc. Os parâmetros obtidos na análise de variância são apresentados na Tabela 6 e os obtidos no teste de Tukey estão apresentados nas Tabelas 7 a 9.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos na análise de variância (ANOVA) entre os grupos estudados, classificados em área controle, área urbana e área de rodovia

		Soma dos quadrados	Grau de liberdade	Média ao quadrado	F	p
Ba	Entre grupos	417357,473	2	208678,736	1,574	,212
	Dentro dos grupos	13393152,290	101	132605,468		
	Total	13810509,763	103			
Co	Entre grupos	2,053	2	1,027	2,316	,104
	Dentro dos grupos	44,765	101	,443		
	Total	46,818	103			
Cu	Entre grupos	5001,620	2	2500,810	5,518	,005
	Dentro dos grupos	45774,444	101	453,212		
	Total	50776,064	103			
Zn	Entre grupos	98558,391	2	49279,196	7,890	,001
	Dentro dos grupos	630823,381	101	6245,776		
	Total	729381,772	103			
Cr	Entre grupos	11,005	2	5,503	3,577	,032
	Dentro dos grupos	155,368	101	1,538		
	Total	166,373	103			
Pb	Entre grupos	23,686	2	11,843	4,154	,018
	Dentro dos grupos	287,974	101	2,851		
	Total	311,660	103			
Fe	Entre grupos	12805625,121	2	6402812,561	2,506	,087
	Dentro dos grupos	258086118,691	101	2555308,106		
	Total	270891743,813	103			
S	Entre grupos	,581	2	,290	14,768	,000
	Dentro dos grupos	1,985	101	,020		
	Total	2,566	103			
Ca	Entre grupos	252950,965	2	126475,483	,422	,657
	Dentro dos grupos	30300946,717	101	300009,373		
	Total	30553897,682	103			

Conforme observado na Tabela 6, os elementos Cu, S e Zn foram os que apresentaram diferenças significantes ($p \leq 0,005$) entre as categorias de parques estudadas (áreas controle, urbana e rodovia).

Os resultados do teste Tuckey *Post hoc* para os elementos Cu, S e Zn, que apresentaram diferenças significantes na classificação dos parques em categorias (áreas controle, urbana e rodovia) são apresentados na Tabelas 7 a 9.

Tabela 7 - Resultados da aplicação do teste Tuckey post hoc para o elemento S

Categorias dos parques	N	alpha = 0,05		
		1	2	3
controle	6		,29600	
urbanos	84			,44480
rodovia	14			,62900

Tabela 8 - Resultados da aplicação do teste Tuckey post hoc para o elemento Zn

Categorias dos parques	N	alpha = 0,05	
		1	2
controle	6	21,82867	
urbanos	84		105,43407
rodovia	14		169,88971

Tabela 9 - Resultados da aplicação do teste Tuckey post hoc para o elemento Cu

Categorias dos parques	N	alpha = 0,05	
	1	2	1
controle	6	21,74833	
rodovia	14		46,64807
urbanos	84		51,36112

Conforme pudemos observar com os resultados do teste Tuckey, os elementos Cu e Zn apresentaram concentrações diferentes entre a região controle e as demais, porém não apresentaram distinção entre os parques classificados como “urbanos” e “rodovia”. O elemento S apresentou concentrações distintas entre as três categorias.

5. Discussão

Devido à impossibilidade de evitar o convívio diuturno com emissões veiculares, é possível que sejamos todos expostos a gradientes agudos de poluição quando imersos em tráfego intenso. Neste cenário, é lícito imaginar que ao passarmos horas em congestionamentos, estejamos expostos a níveis aumentados de poluentes. Neste mesmo sentido, todos os que habitam nas vizinhanças dos grandes corredores de tráfego podem receber, por influência direta, maior dose de poluentes do que aqueles com moradias situadas em vias de menor intensidade de circulação de veículos.

Para melhor avaliar as duas situações acima expostas, o ideal seria realizar estudos em regiões onde o contraste de circulação veicular seja nítido. Os parques urbanos mostraram ser uma alternativa adequada para determinar a área de influência de uma grande via de trânsito, visto que estão comumente situados nas proximidades de vias de tráfego e em suas áreas internas o tráfego de veículos é proibido.

O estudo mostrou que medidas de acúmulo de elementos-traço em cascas de árvores, associadas a métodos geoestatísticos, podem auxiliar a determinação das zonas de maior influência da poluição veicular no cenário urbano.

O conjunto de resultados também nos mostra que árvores da região urbana dos parques de São Paulo apresentaram maiores concentrações de elementos do que aquelas localizadas na região controle. Conforme observado nos mapas de distribuição das concentrações de elementos, notamos que alguns elementos apresentaram diferenças significantes de concentrações no espaço. Os dados obtidos

também mostraram que o tráfego veicular impacta o entorno dos parques, porém com distâncias variáveis, ou seja, alguns elementos se fixam a apenas dezenas de metros de distância dos principais corredores de tráfego e outros se espalham por centenas de metros.

Os parques podem atuar como filtros do ar, pois o centro de cada parque apresenta menores concentrações de elementos-traço, enquanto que áreas mais externas, principalmente aquelas localizadas em esquinas, faróis e avenidas grandes, apresentaram concentrações mais elevadas.

Passemos a detalhar melhor esses achados:

O tráfego veicular pode influenciar a qualidade do ar do seu entorno devido a diferentes origens de emissões, a saber: escapamentos, desgaste de freios, atrito dos pneus e corrosão de partes internas do veículo e, finalmente, resuspensão de material particulado do solo.

Quando um veículo automotivo se movimenta, vários poluentes são emitidos através dos escapamentos e também através de atritos de pneus e desgaste de partes internas. Os diversos tipos e quantidade de elementos emitidos dependem de diferentes fatores, que incluem a idade e manutenção dos veículos, a velocidade em que circulam, a qualidade dos aditivos, topografia (subidas e descidas) das vias de circulação, os pontos de parada do trajeto percorrido (faróis, lombadas e cruzamentos) e, é claro, o congestionamento.

Diversos pesquisadores têm sugerido novos elementos traçadores de emissões com base em estudos da composição das emissões de veículos. Os trabalhos mais recentes mostram o Cl, K, Ca, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba e Pb como os principais elementos traçadores, devido ao processo de desgaste, principalmente dos

freios e partes internas dos veículos e não somente da queima de combustíveis. (Almeida *et al*, 2004).

Devido aos vários fatores que influenciam as emissões provindas do tráfego, há dificuldade na identificação precisa das partículas emitidas pelos veículos automotivos, como apontado pelos recentes estudos de Silva (2007).

Os resultados obtidos nesta pesquisa mostraram que as cascas de árvores coletadas nas regiões periféricas dos parques, ou seja, nas proximidades das avenidas de tráfego intenso e cruzamentos de avenidas, apresentaram os teores mais elevados de concentrações de todos os elementos, especialmente aqueles agrupados no fator 1 (Ba, Co, Cr, Cu e Fe) e fator 2 (S e Zn).

A análise de componentes principais mostrou que o agrupamento dos elementos sugere as suas possíveis fontes de emissão. Os elementos Ba, Co, Cr, Cu, Fe, S e Zn provavelmente são provenientes de atividades antrópicas, pois apresentaram concentrações bem mais elevadas nos parques do que na região rural (controle), bem como mostraram altas concentrações na periferia dos parques, indicando uma possível contribuição veicular. Estes elementos são amplamente citados na literatura como “elementos relacionados ao tráfego” (Bohm *et al*, 1998; El-Hazan *et al*, 2002; Monaci *et al*, 2000; Fuga *et al*, 2008; Schelle *et al*, 2002; Perelman *et al*, 2006; Silva, 2007) .

Com os resultados obtidos neste trabalho, podemos atribuir os elementos Ba, Co, Cr, Cu e Fe, agrupados no fator 1 como sendo provenientes tanto de emissões de escapamentos veiculares como também de desgates de partes internas de veículos e dos atritos de pneus e freagem. Estes elementos apresentaram uma taxa de

espalhamento mais restrita, ficando a apenas dezenas de metros das avenidas e ruas, mostrando ter grande dependência com a proximidade de ruas e avenidas, sofrendo influência direta do tráfego, talvez por formarem partículas mais grossas quando emitidos no ar, com menor tempo de dispersão atmosférica. Porém, em alguns parques, certos elementos desse grupo apresentam nas regiões mais internas valores de concentrações da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados na região controle.

Por exemplo, as concentrações mais elevadas de Cu foram observadas num importante cruzamento nos arredores do Parque da Luz. De acordo com Ball *et al* (1991) apud Monaci *et al* (2000), uma das fontes mais importantes desse elemento pode ser as partículas provenientes da freagem de veículos. Em um estudo realizado na Itália, por Monaci *et al* (2000), folhas de árvores foram coletados numa avenida movimentada e obtiveram concentrações da mesma ordem de grandeza daquelas encontradas nas cascas de árvores do presente estudo.

Em um outro estudo realizado na Jordania, El-Hasan *et al* (2002) determinaram metais pesados em 36 amostras de cascas de árvores e as concentrações obtidas também foram da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas neste estudo.

Por outro lado, as concentrações dos elementos encontradas nas cascas de árvores neste estudo foram ligeiramente mais elevadas do que aquelas encontradas em estudos em outros países (Bohm *et al*, 1998; El-Hazan *et al*, 2002; Kuang *et al*, 2007).

Os elementos S e Zn, agrupados no fator 2, também apresentaram altas concentrações na periferia dos parques. Porém, principalmente para o enxofre, foi obtida uma distribuição mais homogênea, o que provavelmente possa ser indicativo da composição do material particulado mais fino.

O S possivelmente pode ser considerado como traçador de emissão veicular de cano de escape, componente do material particulado mais fino. Se a hipótese estiver certa, os parques com veículos mais pesados apresentariam maiores concentrações S.

Os elementos desse fator (S e Zn) apresentaram concentrações mais elevadas nos parques urbanos (mesmo nas regiões mais internas) do que aquelas da área controle. Estes resultados se devem provavelmente a uma forte influência do tráfego veicular como também por “background” de poluição da própria cidade.

O enxofre apresenta-se de duas formas na atmosfera: - gasosa (SO_2) e como partícula (SO_3 e SO_4). O S acumulado nas cascas de árvores são compostos de partículas e, estudos realizados pelo laboratório analisaram filtros PM 2,5 e sulfato por cromatografia iônica concluíram que todo o enxofre encontrado no MP está sobre a forma de Sulfato. Assim, podemos dizer que a presença do enxofre encontrado neste estudo vem de emissão local e também de aerosol secundário componente da fração mais fina do material particulado.

Os elementos S e Zn, que formaram outro grupo (fator 2), também apresentaram altas concentrações nas regiões periféricas dos parques, ocupando maior área de distribuição dentro dos parques. Além disso, esses elementos tiveram destaque no parque Previdência, que por estar localizado vizinho a uma rodovia, recebe maior influência de veículos a diesel (caminhões e ônibus), embora nesta

rodovia, a circulação de veículos ocorra em maior velocidade e com menos pontos de parada.

Os parques da Luz e Trianon, localizados em regiões centrais, próximos a grandes avenidas onde circulam muitos ônibus e vans (av. Tiradentes e Av. Paulista, respectivamente), também apresentaram concentrações ligeiramente mais altas dos elementos S e Zn do que os outros parques.

Outros importantes estudos foram realizados na cidade de São Paulo utilizando biomonitores de poluição atmosférica, como o de Fuga *et al.* (2008), que utilizaram líquens e encontraram concentrações de Zn na ordem de 113 mg kg^{-1} no parque Ibirapuera. Figueiredo *et al.* (2007), utilizando bromélias para um estudo sazonal na cidade, obteve concentrações de Zn variando entre 41 e 182 mg kg^{-1} , sendo que no parque Ibirapuera a concentração média para este metal foi de 70 mg kg^{-1} . Os dois estudos apontam o Zn como “elemento relacionado ao tráfego” e também proveniente de fontes industriais. Monaci *et al.* (2000) considera como fontes prováveis dos elementos Fe e Zn as emissões veiculares e vazamentos de fluidos de veículos. Já Bohm *et al.* (1998) ressalta que as emissões de Fe encontradas em seu estudo podem ser provenientes de cinzas volantes e as de enxofre, da combustão do carvão.

Para melhor explorar a distribuição desses elementos nos parques estudados, passemos a observar os mapas de concentração de poluentes.

Por exemplo, no Parque Ibirapuera, verificamos que os elementos Co e Cr apresentam picos de concentração em locais próximos à lombada eletrônica da Av. IV Centenário, indicando que suas possíveis fontes de emissão estejam ligadas ao desgaste e atrito de pneus e processo de freagem de veículos.

Os elementos Fe e S também apresentaram grandes concentrações neste local, porém o Fe apresentou também picos de concentrações em outra extremidade do parque, na esquina das avenidas República do Líbano e Pedro Álvares Cabral, ou seja, também um local de parada e redução de velocidade de veículos.

O S, além da concentração neste ponto (lombada eletrônica), mostrou-se espalhado por todo o parque. Isso, conforme discutido anteriormente, pode ser indicativo da sua presença na fração mais fina do MP, com maior dispersão. Porém, é interessante notar que, no parque Trianon, este elemento se acumula nas proximidades da Av. Paulista esquina com Rua Peixoto Gomide, bem próximo de um ponto de ônibus e não “se espalha” pelo parque, como no caso do Ibirapuera. Isso talvez seja devido ao fato do Parque Trianon, apesar de pequeno, ter uma cobertura vegetal mais densa, fechada, reforçando o papel das árvores como barreiras vegetais na dispersão de poluentes.

Já os elementos Ca e Pb, que formaram o fator 3, não demonstraram o mesmo comportamento de distribuição nos parques.

O Ca, apesar de também ser emitido por fontes veiculares (Monaci *et al*, 2000), é um elemento presente em grandes concentrações nas cascas de árvores, por ser um dos elementos constituintes da parede celular das árvores. Este fato pode indicar que amostragem com cascas de árvores não são boas opções para quantificar as emissões de Ca proveniente de outras fontes.

O Pb, que esteve presente na composição da gasolina brasileira por muitos anos, hoje em dia continua presente no combustível de helicópteros e aviões (Nogueira, 2006).

As mais altas concentrações de Pb foram encontradas nos parques Ibirapuera e Trianon, regiões de grande tráfego aéreo de aviões e helicópteros, o que pode indicar as prováveis fontes de emissão desse elemento. Também atribuímos as concentrações de Pb encontradas nas cascas como possivelmente derivadas de resuspensão das vias de tráfego.

Algumas limitações encontradas durante este estudo precisam ser comentadas para melhor entendimento dos resultados.

O elemento Ba apresentou níveis de concentrações muito elevados em algumas amostras e isto pode ter ocorrido devido à interferências de outro elemento (Ti) nas análises. Neste estudo, os resultados das análises de Ba por fluorescência de raios x por dispersão de energia (EDXRF) demonstraram não ser muito precisos, porém devido à importância deste elemento como marcador de tráfego veicular, amplamente citada na literatura, optamos por incluí-lo nas análises deste estudo. Além disso, os valores de concentrações deste elemento podem estar superestimados, mas acreditamos que o padrão de distribuição geográfica do elemento nos parques não foi alterado nem comprometido.

Com relação ao biomonitoramento utilizando cascas de árvores, não foi estudado o tipo de deiscência das cascas de árvores amostradas, o que impossibilita dizer, com precisão, o tempo de permanência da casca no tronco das árvores. Conseqüentemente, não sabemos ao certo o período correspondente às concentrações de poluentes encontrados.

O tipo de deiscência depende dos fatores genéticos e ambientais, estando relacionado principalmente com a taxa de crescimento do tronco (em elevadas taxas

de crescimento ocorre uma formação mais rápida da casca interna, que deverá substituir a casca externa, que se solta em placas ou outra forma de deiscência). Através da casca não é possível identificar a idade das árvores com segurança (por razões da casca de destacar ao longo de meses ou anos).

O período total (meses ou anos) de acúmulo dos elementos nas cascas não pode ser determinado neste estudo. Acreditamos que este fator poderia enriquecer os resultados da pesquisa, mas foi prejudicial na interpretação dos resultados obtidos.

Embora não fizessem parte do escopo da pesquisa original, este trabalho revelou alguns sub-produtos:

Acreditamos ser possível considerar que as árvores em parques urbanos possam funcionar como barreiras físicas de dispersão de poluentes.

O aumento da vegetação nos grandes centros urbanos pode amenizar dois principais aspectos negativos do clima urbano: as ilhas de calor e a poluição atmosférica. Sabe-se que árvores em ambientes urbanos podem prestar preciosos serviços ambientais que beneficiam diretamente a população, tais como: reduzir o escoamento superficial, diminuir a temperatura atmosférica, aumentar a umidade relativa, absorver poluentes, entre outros (Velasco, 2007).

A existência de gradientes de poluição nos parques estudados, indicou que os parques urbanos podem representar barreiras físicas de poluentes, servindo como pequenos “*oasis*” dentro da cidade.

O adensamento da vegetação no entorno do parque pode ser um meio eficiente de diminuir a área de dispersão de alguns poluentes, influenciando diretamente qualidade de vida do paulistano. Maher *et al* (2008) indicam que árvores

plantadas em calçadas e canteiros de avenidas podem agir como filtros de poluentes e que pedestres podem ser beneficiados se circularem por áreas mais arborizadas e afastadas de grandes vias de tráfego.

No caso do planejamento urbano, na medida do possível, a instalação de trilhas para prática de esportes nas partes mais internas dos parques, podem ser boas medidas para melhorar a qualidade do frequentador dos parques.

Além do aumento e melhoria das áreas verdes da cidade, outras medidas também podem ser tomadas com o intuito de diminuir a concentração de poluentes atmosféricos na cidade de São Paulo, como por exemplo, a redução do teor de enxofre no diesel, a melhoria do transporte público e a criação de corredores de tráfego para ônibus, visando aumentar a velocidade do fluxo.

O famoso “anda-e-pára” do trânsito da cidade bem como a diminuição da velocidade em vários pontos, são fatores que afetam os teores de elementos-traço acumulados nas cascas de árvores. Com base nestas observações, podemos dizer que medidas que tornem o tráfego mais fluído podem ajudar muito na redução da poluição atmosférica nas proximidades de ruas e avenidas, podendo inclusive influenciar no processo de redução do impacto da poluição em escala regional.

Dentro do complexo cenário urbano, o biomonitoramento de acúmulo como o empregado no presente estudo forneceu informações que podem ajudar na compreensão das áreas de influência do tráfego, bem como sobre suas fontes e sobre possíveis estratégias de mitigação. Mais ainda, o biomonitoramento de acúmulo pode ser empregado como complemento ao monitoramento instrumental e também em áreas desprovidas de redes de monitoramento convencional.

6. Conclusões

- O estudo mostrou que medidas de acúmulo de elementos traço em cascas de árvores, associadas a métodos geoestatísticos, podem auxiliar a determinação das zonas de maior influência da poluição veicular no cenário urbano.
- O modelo de acúmulo de poluentes permitiu discriminar o tipo de tráfego predominante entre os parques (veículos pesados e leves), e também permitiu discriminar a área de influência dos poluentes (aumento de concentrações em pontos de estrangulamento, faróis e vias de maior tráfego)

7. Referências Bibliográficas

Albuquerque E. *Compostos Orgânicos Voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo* [tese]. Campinas: Universidade Estadual de Campinas; 2007.

Almeida SM, Pio CA, Freitas MC, Reis MA. Contribuição da circulação automóvel para o aerossol atmosférico na zona norte de Lisboa. *Actas da 8ª Conferência Nacional do Ambiente*. Lisboa, Portugal, 2004.

Arndt U, Schweiger B. The use of bioindicators for environmental monitoring in tropical and subtropical countries. In: *Biological monitoring signals from the environment*. Vieweg, Braunschweig, 1991; p.199-298.

Baird C. *Química Ambiental*. Porto Alegre: Artmed Editora S.A., 2002.

Baptista MS, Vasconcelos MTSD, Cabral JP, Freitas MC, Pacheco AMG. Copper, nickel and lead in lichen and tree bark transplants over different periods of time. *Environmental pollution*. 2008; 151: 408-413.

Barnes D, Hamadah MA, Ottaway JM. The lead, copper and zinc content of tree rings and bark. *The Science of Total Environment*. 1976; 5: 63-67.

Bergamaschi C, Rizzio E, Giaveri G, Loppi S, Gallorini M. Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site. *Environmental Pollution*. 2007; 148: 468-476.

Berlizov AN, Blum OB, Filby RH, Malyuk IA, Tryshyn VV. Black poplar-tree (*Populus nigra* L.) bark as an alternative indicator of urban air pollution by chemical elements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2008; 276: 15-21.

Böhm P, Wolterbeek H, Verburg T, Musílek L. The use of tree bark for environmental pollution monitoring in the Czech Republic. *Environmental Pollution*. 1998; 102: 243-250.

Carneiro RMA. *Bioindicadores vegetais da poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde da comunidade* [dissertação] São Paulo: Universidade de São Paulo – Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto; 2004.

Carreras HA, Pignata ML, Saldiva PHN. *In situ* monitoring of urban air in Córdoba, Argentina using the *Tradescantia*-micronucleus (Trad-MCN) bioassay. *Atmospheric Environment*. 2006; 40: 7824-7830.

Carreras HA, Wannaz ED, Pignata ML. Assessment of human health risk related to metals by the use of biomonitors in the province of Córdoba, Argentina. *Environmental Pollution*. 2009; 157: 117-122.

CETESB. *Relatório da qualidade do ar no Estado de São Paulo*. São Paulo : SMA, 2008.

Cordeiro DS. *Estudos de aspectos do comportamento fotoquímico e eletroquímico de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos* [dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo- Instituto de Química; 2006.

Curtis L, Willian R, Smith-Willis P, Fenyves E, Pan Y. Adverse health effects of outdoor pollutants. *Environmental International*. 2006; 32: 815-830.

El-Hazan T, Al-Omari H, Jiries A, Al-Nasir F. Cypress tree (*Cupressus semervirens* L.) bark as na indicator for heavy metal pollution in the atmosphere of Amman city, Jordan. *Environment International*. 2002; 28: 513-519.

Ferreira MI, Domingos M, Gomes HA, Saldiva PHN, Assunção, JV. Evaluation of mutagenic potencial of contaminated atmosphere at Ibirapuera Park, São Paulo – SP, Brazil, using the *tradescantia* stamen-hair assay. *Environmental Pollution*. 2007; 145: 219-224.

Figueiredo AMG, Nogueira CA, Saiki M, Milian FM, Domingos M. Assessment of atmospheric metallic pollution in the metropolitan region of São Paulo, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor. *Environmental Pollution*. 2007; 145: 279-292.

Fuga A, Saiki M, Marcelli MP, Saldiva PHN. Atmospheric pollutants monitoring by analysis of epiphytic lichens. *Environmental Pollution*. 2008; 151: 334-340.

Guimarães ET, Domingos M, Alves ES, Caldini Jr N, Lobo DJA, Lichtenfels AJFC, Saldiva, PHN. Detection of the genotoxicity of air pollutants in and around the city of São Paulo (Brazil) with the *tradescantia*-micronucleus (Trad-MCN) assay. *Environmental and Experimental Botany*. 2000; 44: 1-8.

Jarup L. Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*. 2003; 68: 167-182.

Johnson RA, Wichern DW. *Applied multivariate statistical analysis*. New Jersey, USA: Prentice-Hall International Edition; 1992.

Kampa M, Castanas E. Human health effects of air pollution. *Environmental Pollution*. 2008; 151: 362-367.

Klumpp A, Hintemann T, Lima JS, Kandeler E. Bioindication of air pollution effects near a copper smelter in Brazil using mango trees and soil microbiological properties. *Environmental Pollution*. 2003; 126: 313-321.

Kuang YW, Zhou GY, Wen DZ, Liu SZ. Heavy metals in bark of *Pinus massoniana* (Lamb.) as an indicator of atmospheric deposition near a smeltery at Qujiang, China. *Environmental Science and Pollution Research*. 2007; 14: 270-275.

Lachance GR, Claisse F. *Quantitative X-ray fluorescence analysis – Theory and Application*. Wiley, London; 1995.

Loppi S, Nelli L, Ancora S, Bargagli R. Passive monitoring of trace elements by means of tree leaves, epiphytic lichens and bark substrate. *Environmental Monitoring and Assessment*. 1997; 45: 81-88.

Maher BA, Moore C, Matzka J. spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves. *Atmospheric Environment*. 2008; 42: 364-373.

Monaci F, Moni F, Lanciotti E, Grechi D, Bargagli R. Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environmental Pollution*. 2000; 107: 321-327.

Nagata N, Bueno MIMS. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. *Química Nova*. 2001; 4: 531-539.

Nogueira, C. *Avaliação da poluição atmosférica por metais na região metropolitana de São Paulo utilizando a bromélia Tillandsia Usneoides L. como biomonitor* [tese]. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/USP; 2006.

Orecchio S, Gianguzza A, Culotta L. Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by *Pinus* bark: Analytical method and use for environmental pollution monitoring in the Palermo area (Sicily, Italy). *Environmental Research*. 2008; 107: 371-379.

Pacheco AMG, Barros LIC, Freitas MC, Reis MA, Hipólito C, Oliveira OR. An evaluation of olive-tree bark for the biological monitoring of airborne trace-elements at ground level. *Environmental Pollution*. 2002; 120: 79-86.

Pacheco AMG, Freitas MC, Baptista MS, Vasconcelos MTSD, Cabral, JP. Elemental levels in tree bark and epiphytic lichen transplants at a mixed environment in mainland Portugal, and comparisons with *na in situ* lichen. *Environmental Pollution*. 2008; 151: 326-333.

Perelman PE, Castro MA, Navarro LE, Rechi M, Arriaga M, López S, Carretero EM, Faggi A. Multielemental analysis of *Fraxinus pennsylvanica* bark along an urban to periurban gradient in Buenos Aires metropolis. *Revista Museo Argentino de Ciencias Naturales*. 2006; 8(2): 231-236.

Pope CA III, Burnett RT, Thun MJ, Calle EE, Krewski D, Ito K, Thurston GD. Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long-term exposure to fine particulate air pollution. *Journal of the American Medical Association*. 2002; 9: 1132-1141

Pope CA III, Ezzati M, Dockery DW. Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States. *New England Journal of Medicine*. 2009; 360(4): 376-386.

Poikolainen, J. Sulphur and heavy metals concentrations in Scots pine bark in northern Finland and the Kola Peninsula. *Water, air & soil*. 1997; 93: 395-408.

Rousseau R. Detection limit and estimate of uncertainty of analytical XRF results. *The Rigaku Journal*. 2001; 2: 33-47.

Samet JM, Dominici F, Curriero FC, Coursac I, Zeger SL. Fine particulate air pollution and mortality in 20 United States cities, 1987-1994. *New England Journal of Medicine*. 2000; 343(24): 1742-1749.

Santamaria JM, Martín A. Tree bark as a biondicador of air pollution in Navarra, Spain. *Water, Air and Soil Pollution*. 1997; 98: 381-387.

Santitoro A, Aprile GG, Baldantoni D, Bartoli G, Alfani A. Trace element analyses in an epiphytic lichen and its bark substrate to assess suitability for air biomonitoring. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2004; 98: 59-67.

Scapin MA, Salvador, VLR. Caracterização de ligas de monel pela técnica de fluorescência de raios X, *Publicação IPEN 270*. 1989; ISSN 0101.3084.

Schelle, EL. *Multielement Analysis of Tree Bark with Special Reference to Measurement and Mapping of Air Pollution* [tese]. Inglaterra: Universidade de Sheffield; 2004.

Schelle E, Rawlins BG, Lark RM, Webster R, Staton I, McLeod CW. Mapping aerial metal deposition in metropolitan areas from tree bark: A case study in Sheffield, England. *Environmental Pollution*. 2008; 155: 164-173.

Silva MF. *Emissão de metais por veículos automotores e seus efeitos à saúde pública* [dissertação]. São Paulo: Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo; 2007.

Tertian R, Claisse F. *Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis*. London, Heyden; 1982.

Velasco GDN. *Potencial da arborização viária na redução do consume de energia elétrica: definição de três areas na cidade de São Paulo – SP, aplicação de questionários, levantamento de fatores ambientais e estimative de Graus-Hora de calor* [tese]. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP; 2007.

Vives AES, Moreira S, Brienza SMB, Medeiros JGSM, Tomazello Filho M, Araújo OL, Zucchi D, Nascimento Filho VF, Barroso RC. Species arboreal as a bioindicator of the environmental pollution: Analysis by SR-TXRF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 2007; 579: 494–498.

WHO – World Health Organization. *Air Quality Guidelines – Global Update 2005*. Regional Office for Europe. Copenhagen: Denmark, 2006.

Anexo A – Lista de espécies coletadas

Nome científico	Nome popular
<i>Araucaria angustifolia</i>	Pinheiro-do-paraná
<i>Artocarpus heterophyllus</i>	Jaqueira
<i>Caesalpinia peltophoroides</i> Benth	Sibipiruna
<i>Cariniana estrellensis</i>	jequitibá
<i>Cedrela fissilis</i> Vell.	cedro
<i>Chorisia speciosa</i> A. St.-Hill	Paineira
<i>Eucalyptus</i> sp.	Eucalipto
<i>Eugenia uniflora</i> L.	Pitangueira
<i>Ligustrum lucidum</i>	Alfeneiro
<i>Machaerium brasiliense</i> Vogel	Jacarandá
<i>Morus celsa nigra</i>	Amoreira
<i>Parapiptadenia rigida</i> Benth	Angico
<i>Peltophorum dubium</i>	Canafístula
<i>Piptadenia gonoacantha</i>	Pau-jacaré
<i>Schinus terebinthifolia</i> Raddi	Aroeira Pimenteira
<i>Tipuana tipu</i>	Tipuana