



**CENTRO UNIVERSITÁRIO VILA VELHA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA DE  
ECOSSISTEMAS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**BIOMONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR DE REGIÕES DO  
ESPÍRITO SANTO EMPREGANDO FOLHAS DE *Mangifera indica* L.**

**LEONARDO ZAGO DE CASTRO**

**VILA VELHA  
AGOSTO DE 2011**



**CENTRO UNIVERSITÁRIO VILA VELHA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ECOLOGIA DE  
ECOSSISTEMAS**

**BIOMONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR DE REGIÕES DO  
ESPÍRITO SANTO EMPREGANDO FOLHAS DE *Mangifera indica* L.**

Dissertação apresentada ao Centro Universitário de Vila Velha, como pré-requisito do Programa de Pós-graduação em Ecologia de Ecossistemas, para a obtenção do título de Mestre em Ecologia.

**LEONARDO ZAGO DE CASTRO**

Orientadora:  
Profa. Dra. Denise Coutinho Endringer

**VILA VELHA  
AGOSTO DE 2011**

C355b Castro, Leonardo Zago de.

Biomonitoramento da qualidade do ar de regiões do Espírito Santo empregando folhas de *Mangifera indica* L. / Leonardo Zago de Castro. – 2011.

50 f. : il.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Denise Coutinho Endringer.

Dissertação (mestrado Ecologia de Ecossistemas) - Centro Universitário Vila Velha, 2011.  
Inclui bibliografias.

1. Ar - Poluição. 2. Indicadores (Biologia). I. Endringer, Denise Coutinho. II. Centro Universitário Vila Velha. III. Título.

CDD 363.7392



**Dissertação de Mestrado**

**BIOMONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR DE REGIÕES DO  
ESPÍRITO SANTO EMPREGANDO FOLHAS DE *Mangifera indica* L.**

**LEONARDO ZAGO DE CASTRO**

Aprovada em 30 de agosto de 2011,

Banca Examinadora:

---

**Profa. Dra. Cristiane Pereira Zdradek – IFES**

---

**Prof. Dr. Levy de Carvalho Gomes – UVV**

---

**Profa. Dra. Denise Coutinho Endringer – UVV, IFES**

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar toda gratidão a Deus por permitir o início e conclusão desse trabalho.

À minha esposa Mariana, companheira em todos os momentos, assim como minhas filhas queridas Ester e Laura que de alguma forma me incentivaram.

Minha mãe Marise que tem sido uma constante no apoio incondicional às minhas realizações pessoais. Minha irmã Luciana que tanto amo e que também faz parte dessa vitória.

À Prof. Dr<sup>a</sup>. Denise C. Endringer pela confiança, paciência e a enorme colaboração na realização desse trabalho até sua conclusão como orientadora. Sua dedicação, experiência e parceria nas decisões.

À UVV pela concessão de uma bolsa desconto e a UFOP pela indispensável colaboração para o trabalho, assim como Prof. Dr. Paulo F. Dias pelo link com os colaboradores da UFOP que são Prof. Dr. Hermínio A. Nalini Jr., Adriana Tropa e Juliana Guimarães.

À Thais Rocha que foi uma importante colaboradora desde o início desse estudo.

Ao aluno de doutorado Frederico Eutrópio pela eterna prontidão, humildade e empatia na ajuda às análises estatísticas, assim, na mesma forma ao Prof. Dr. Juliano Souza Ribeiro/ IFES Vila Velha com a direção e norteamento das análises quimiométricas.

A todos os professores de mestrado em Ecologia de Ecossistemas e Ciências Farmacêuticas pelo conhecimento transmitido.

Aos colegas de mestrado Leonardo Brioschi Mathias, Pedro Henrique Carneiro, Davi Costa Braga, Aline Gomes, Ronan Moreira, Poliana Freire Ferreira e Graciele Petarle Venturoti que de alguma maneira contribuíram e ajudaram esse trabalho.

*Para fazer-te saber a certeza das palavras da verdade, e assim possas responder palavras de verdade aos que te consultarem?*

*Provérbios 22:21*

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Mapa do Brasil com o Estado do Espírito Santo em destaque mostrando os municípios em que as coletas foram realizadas. 13  
Fonte: Geobases, 2001 e Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, 2005.
- Figura 2** Correlograma processado através da análise dos metais presentes em amostras foliares de *M. indica*, obtidas por ICP. 18
- Figura 3** Apresentação tridimensional da PCA, com relação entre PC 1 x PC 2 X PC 3. 19
- Figura 4** Apresentação bidimensional da PCA, com indicação dos metais de maior contribuição para a separação entre os grupos entre PC 1 e PC 2. 20



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	Detalhamento da temperatura em cada sítio de coleta no ano de 2010.	15
<b>Tabela 2</b>	Locais de coleta das amostras de <i>M. indica</i> no Estado do Espírito Santo agrupados por áreas.	15
<b>Tabela 3</b>	Locais de coleta das amostras de <i>M. indica</i> L. no Estado do Espírito Santo com suas coordenadas e respectivas exsicatas numeradas.	16
<b>Tabela 4</b>	Concentração em $\mu\text{g.g}^{-1}$ média e desvio padrão dos metais encontrados em folhas de <i>M. indica</i> .	22

## LISTA DE ABREVIATURAS

Al - Alumínio

ANVISA – Agencia Nacional de Vigilância Sanitária

APU – Área pouco urbanizada

ARGV - Area rural da Grande Vitoria estudada

As – Arsênio

Ba – Bário

Be – Berílio

Ca – Cálcio

Cd – Cádmiio

Co – Cobalto

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

Cu – Cobre

Cr – Cromo

EEA – European Environment Agency

EMAC – Estação de Monitoramento de Ar em Carapina

EMAI – Estação de Monitoramento de Ar no Ibes

EMAJC – Estação de Monitoramento de Ar em Jardim Camburi

EMAO – Estação de Monitoramento de Ar em Oriente

ES – Estado do Espírito Santo

Fe – Ferro

Geobases – O Sistema Integrado de Bases Geoespaciais do Estado do Espírito Santo

IBGE – Instituto Brasileiro de geografia e estatística

ICP OES – Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

K - Potássio

Li – Lítio

LOPN - Laboratório de Obtenção e Análise de Produtos Naturais

Mg – Magnésio

*M. indica* – *Mangifera indica* L.

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MMS – Ministério da Saúde

Mn – Manganês

Mo – Molibidênio

Na - Sódio

Ni - Níquel

OMS – Organização Mundial de Saúde

Pb – Chumbo

PCA – Análise dos componentes principais da quimiometria

PM – Material particulado

PM<sub>2,5</sub> - Partículas inaláveis menores que 2,5 micrometros

PM<sub>10</sub> – Partículas inaláveis menores que 10 micrometros

PTS – Material particulado

RGV – Região da Grande Vitória

S – Enxofre

SIG – Sistema de informação geográfica

Sr – Estrôncio

Ti – Titânio

UFOP – Universidade Federal de Ouro Preto

UVV – Centro Universitário Vila Velha

V – Vanádio

VIT - Área de Vitória estudada

VV - Área de Vila Velha estudada

Y – Ítrio

Zn – Zinco

## SUMÁRIO

RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>3</b>
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>6</b>
2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	6
2.2 METAIS: PAPEL FISIOLÓGICO E COMO CONTAMINANTES..	7
2.3 BIOMONITORAMENTO DO AR EMPREGANDO VEGETAIS: <i>Mangífera indica L.</i> .....	9
2.4 QUIMIOMETRIA.....	11
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>13</b>
3.1 ZONA DE ESTUDO.....	13
3.2 COLETA DA AMOSTRA.....	14
3.3 PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE DE METAIS.....	16
3.4 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA.....	17
<b>4. RESULTADOS.....</b>	<b>18</b>
<b>5. DISCUSSÃO.....</b>	<b>23</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>28</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>29</b>
<b>8. APÊNDICE.....</b>	<b>38</b>

## RESUMO

**CASTRO, L. Z. et al.**, BIOMONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR DE REGIÕES DO ESPÍRITO SANTO EMPREGANDO FOLHAS DE *Mangifera indica*. Orientador: Denise Coutinho Endringer.

Metais são os poluentes mais nocivos na atmosfera. No entanto, eles não são quantificados separadamente pelo controle oficial de monitoramento de ar. Um método complementar para controlar a qualidade do ar é o emprego de bioindicadores. Biomonitoramento da qualidade do ar na região metropolitana de Vitória, Guarapari e Bom Jesus da Lapa foi realizado através da análise de folhas de doze amostras mangueira (*Mangifera indica* L.) de quatro locais de diferentes atividades antrópicas, a cada três meses durante 2010. Foram quantificados 26 elementos em cada amostra: Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, S, Sr, Fe, P, Y, Li, Mn, Mg, Mo, Ni, K, Na, Ti, V, Y e Zn. A análise foi realizada utilizando um espectrômetro de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Um total de 15 elementos (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, S, Zn, Sr, Fe, Mn, Mg, Ni, K, Na e Ti) foram detectados em *M. indica*. Todos os metais, exceto K, mostraram uma alta concentração em comparação com os valores encontrados para níveis próximos ao fisiológico, Fe:  $1009,0 \pm 312,00$  vs  $46,6 \pm 0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$ , Mg  $237,25 \pm 102,00$  vs  $3,24 \pm 0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$ , por exemplo. O K apresentou correlação negativa com todos os outros metais detectados. Este achado poderia destacar de potássio como um metal para indicar uma área de baixa poluição. Os dados desta investigação demonstram que folhas de *M. indica* é um biomonitor eficiente para a presença de metais pesados.

**Palavras chaves:** bioindicador, biomonitoramento, metais, poluição atmosférica.

## ABSTRACT

**CASTRO, L. Z. et al.**, Biomonitoring air quality in regions of the Espírito Santo employing *Mangifera indica*. Orientador: Denise Coutinho Endringer.

Metals are the most harmful atmospheric pollutants. However, they are not separately quantified by the official air monitoring control. A complementary method to control the air quality is the use of bioindicators. Biomonitoring of the air quality in the metropolitan area of Vitória, Guarapari and Bom Jesus da Lapa was conducted by analyzing samples of twelve mango tree (*Mangifera indica* L.) leaves from four sites of different anthropogenic activities, every three months during 2010. 26 elements were quantified in each sample: Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, S, Sr, Fe, P, Y, Li, Mn, Mg, Mo, Ni, K, Na, Ti, V, Y and Zn. The analysis was performed using an Optical Emission Spectrometer Inductively Coupled Plasma (ICP OES). A total of 15 elements (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, S, Zn, Sr, Fe, Mn, Mg, Ni, K, Na and Ti) were detected in *M. indica*. All metals, except K, showed a high concentration as compared with the reference values, Fe:  $1009.0 \pm 312.00$  vs  $46.6 \pm 0.01 \mu\text{g.g}^{-1}$ , Mg  $237.25 \pm 102.00$  vs.  $3.24 \pm 0.01 \mu\text{g.g}^{-1}$ , for example. The K showed a negative correlation with all other detected metals. This finding could highlight potassium as a metal to indicate a low pollution area. The data of this investigation demonstrate that leaves of *M. indica* are an effective biomonitor for the presence of heavy metals.

**Keywords:** Biomonitoring, bioindicator, air pollution, metals.

## 1. INTRODUÇÃO

A problemática da poluição ambiental vem sendo discutida mundialmente, principalmente em função do seu impacto sobre os ecossistemas e a saúde humana e animal (WHO 2000, EEA 2011, EL-ARABY et al 2011, IEMA 2011, LÓPEZ et al 2011, NASCIMENTO 2011, PEREIRA et al 2011). A industrialização próxima aos grandes centros urbanos em conjunto com o aumento populacional têm proporcionado o progresso econômico e tecnológico, porém, em contrapartida, têm provocado impactos no meio ambiente com a emissão de poluentes a partir de fontes estacionárias e móveis (WHO 2000, MORSELLI et al 2006, EEA 2011, EL-ARABY et al 2011, IEMA 2011, ONDRÁČEK et al 2011).

Diversos estudos sobre o monitoramento da qualidade do ar têm sido realizados, buscando mapear pontos críticos de poluição ambiental, e também estimar o seu impacto sobre a saúde humana (WHO 2000, SZCZEPANIAK and BIZIUK 2003, NEIDELL 2004, MORSELLI et al 2006, WANNAZ and PIGNATA 2006, NAMDEO and STRINGER 2008, BHATTACHARYYA and SHAPIRO 2010, EEA 2011, LÓPEZ et al 2011, NASCIMENTO 2011).

A qualidade do ar de uma região é multifatorial, abrangendo a emissão de poluentes de diversas fontes, as condições meteorológicas e as características do terreno (WHO 2000, EEA 2011, IEMA 2011). Os poluentes que são rotineiramente monitorados são material particulado total (PM), material particulado menor que 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), material particulado menor que 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ), monóxido de carbono (CO) e substâncias orgânicas voláteis (COV) (BRASIL 1990, WHO 2000, EEA 2011, IEMA 2011). O indicador PM é considerado o mais nocivo para a saúde humana e animal, pois estes penetram regiões sensíveis do organismo por meio do sistema respiratório (EEA 2011, IEMA 2011, NASCIMENTO 2011). PM é uma mistura complexa, compreendendo poluentes primário e secundário, sendo os primários aqueles que são lançados diretamente na atmosfera (metais, silicosos) e os secundários são aqueles formados na atmosfera por meio de oxidações ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , CO) (EEA 2011). O monitoramento de PM envolve somente a quantificação total dos poluentes primários (IEMA 2011, EEA 2011).

Os metais são poluentes que têm aumentado seus níveis atmosféricos em todo o mundo (NAMDEO and STRINGER 2008, IEMA 2011, EEA 2011). São oriundos das mais variadas fontes, tais como, indústrias mecânicas, metalúrgicas, veículos automotores dentre outras (NEIDELL 2004, WANNAZ and PIGNATA 2006, NAMDEO and STRINGER 2008). Os metais podem ser depositados no solo e na água e são persistentes no meio ambiente, podendo bioacumular na cadeia alimentar, já que não são metabolizados (WHYTE et al. 2009, EEA 2011).

Por isso, o emprego de vegetais como biomonitores tem se tornado uma importante ferramenta na análise da qualidade do ar (PEDROSO and ALVES 2008; BALASOORIYA et al 2009; MOTA FILHO et al 2007; KLUMPP et al. 2003; SZCZEPANIAK and BIZIUK 2003, KLUMPP et al 1994,). O uso de bioindicadores não substitui as análises feitas das concentrações de poluentes do ar pelos métodos físico-químicos atuais, mas sinaliza e evidencia a influência da poluição nos organismos vivos fomentando informações complementares as análises (WANNAZ and PIGNATA 2006).

O uso de biomonitores fornece resultados tanto qualitativos como quantitativos de elementos estranhos ao ambiente estudado (WANNAZ and PIGNATA 2006). As briófitas, por exemplo, são usadas em larga escala para esse tipo de estudo, sendo submetidas à quantificação do teor destes contaminantes na espécie ou alterações fisio-morfológicas dos mesmos, ou ainda modificação metabólica (MOTA FILHO et al. 2007). Líquens, associações simbióticas de mutualismo entre fungos e algas (NASH III 1996), são também bastante usados no biomonitoramento da qualidade do ar (PACHECO and FREITAS 2003, MAYER et al 2009). Estes têm alta afinidade com o ambiente em que vivem, indicando desde a umidade do ar, acidez do substrato rochoso e pH, além de demonstrarem alta sensibilidade a inúmeros tipos de poluentes (NASH III, 1996, MAYER et al 2009). Porém, algumas limitações para o uso de líquens e briófitas incluem diferenças na morfologia, ecofisiologia, e habitat, que pode se traduzir em diferentes dinâmicas de bioacumulação (PACHECO and FREITAS 2003). Soma-se ainda a necessidade de pesquisadores altamente treinados para identificar ou diferenciar entre espécies próximas (PACHECO and FREITAS, 2003). Outro agravante é a lenta regeneração das comunidades de líquens, o que torna a amostragem intensiva um risco à extinção dessas comunidades (KLUMPP et al. 2003, PACHECO and FREITAS 2003).



O emprego de Angiospermas e Gimnospermas tem sido relatado como uma alternativa ao emprego de briófitas e líquens no biomonitoramento da qualidade do ar (BALASOORIYA et al. 2009, MAIOLI et al. 2008, MAZZONI-VIVEIROS and TRUFEN 2004, KLUMPP et al. 2003, TOMAŠEVIĆ et al. 2011). A determinação de metais em superfície foliar de plantas superiores é comparável aos níveis de poluição local quando medidos por outros meios, indicando ser viável o emprego desses vegetais como biomonitores da poluição atmosférica (TOMAŠEVIĆ et al. 2011).

A *Mangifera indica* L., mangueira, é considerada uma espécie promissora no que tange o biomonitoramento da qualidade do ar uma vez que está distribuída em países tropicais e subtropicais (CHAPEKAR 2000) e conjuga a possibilidade de possível detecção em alterações morfológicas, bioquímicas, fisiopatológicas e ainda a elevada concentração foliar de poluentes (LIMA et al. 2000). Tem sido estudada para esse fim desde a década de 1980 (FAROOQ and BEG, 1988) e chegou a ser bastante utilizada em estudos na Índia já na década de 2000 (CHAPEKAR 2000).

Alguns metais apresentam elevado grau de toxicidade (ATSDR, 2009) e por serem vários deles relatados como oriundos exclusivamente de resíduos industriais e urbanos, insumos agrícolas e produtos corretivos e nutricionais da agropecuária (MALAVOLTA 1994, EEA 2011). Por isso, este estudo objetivou empregar folhas de *M. indica* como bioindicador de poluição atmosférica, por meio da quantificação do teor de alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), enxofre (S), estrôncio (Sr), ferro (Fe), ítrio (Y), lítio (Li), manganês (Mn), molibidênio (Mo), níquel (Ni), titânio (Ti), vanádio (V) e zinco (Zn).

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Variações diárias de poluição afetam a saúde humana, mesmo em níveis considerados baixo, provocando desde enfermidades cardíacas e pulmonares, a até mesmo o óbito (WHO 2000, BHATTACHARYYA and SHAPIRO 2010, BRUNEKREEF 2010, EEA 2011, LÓPEZ et al 2011, NASCIMENTO 2011). A sobrevivência de indivíduos que residem em áreas muito poluídas, comparado com pessoas de comunidades com baixo índice de poluição, foi relatada como reduzida de um ano ou mais num período de 14 anos (BRUNEKREEF 2010).

Uma grande preocupação atual no que tange a contaminação dos ecossistemas por metais é o fato da transferência desses ao longo da cadeia alimentar (MERLINO et al. 2010). Recentemente, foi observado elevada concentração de Ba em folhas de milho numa lavoura adubada com lodo de esgoto (MERLINO et al. 2010), evidenciando a bioacumulação que pode chegar até ao topo da cadeia trófica.

Na última década, estudos sobre o monitoramento da qualidade do ar têm sido divulgados com o intuito de mapear pontos críticos de poluição ambiental, e também estimar o seu impacto sobre a saúde humana (WHO 2000, SZCZEPANIAK and BIZIUK 2003, NEIDELL 2004, MORSELLI et al 2006, WANNAZ and PIGNATA 2006, NAMDEO and STRINGER 2008, BHATTACHARYYA and SHAPIRO 2010, EEA 2011, LÓPEZ et al 2011, NASCIMENTO 2011).

Na Europa, a Agência Europeia do Meio Ambiente (EEA- *European Environment Agency*) é o órgão que regulamenta os índices de qualidade do ar (EEA 2011). No Brasil, essa regulamentação é realizada pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) (BRASIL 1990). E no Espírito Santo, o monitoramento da qualidade do ar, seguindo as orientações do CONAMA, é realizado pelo IEMA (Instituto Estadual do Meio Ambiente) (IEMA 2010). A avaliação da qualidade do ar é realizada por meio da rede de monitoramento da qualidade do ar (IEMA 2011). Esta rede constitui um instrumento útil para a segurança da saúde humana e do ambiente, e permite analisar o benefício de ações de saneamento e predispor intervenções específicas no caso de acontecer superação dos níveis do limiar estabelecido pela legislação

(MOREIRA and TIRABASSI 2004, EEA 2011, IEMA 2011). Esse monitoramento analítico deve ser realizado diariamente, e tem se notado que as concentrações dos poluentes encontram-se cada vez mais altas, principalmente pelo aumento do tráfego de automóveis e pelo fato das emissões ocorrerem em pequenas áreas, limitadas pela grande densidade populacional (KLUMPP et al 2001, BHATTACHARYYA and SHAPIRO 2010, IEMA 2011).

## 2.2 METAIS: PAPEL FISIOLÓGICO E COMO CONTAMINANTES

Muitos metais são essenciais para o crescimento de todos os tipos de organismos, desde as bactérias a até mesmo o ser humano, mas eles são requeridos em baixas concentrações e podem danificar sistemas biológicos quando em elevadas concentrações, o Zn, Cu e Mn (AZEVEDO 2008; LICATA et al. 2010, WU et al 2011). Porém, para os metais Cd, Pb, Hg se desconhecem até o momento as suas funções biológicas e estes compõem o conjunto de metais considerados de alta periculosidade, sendo chamados de "trio tóxicos" (BENAVIDES et al. 2005, ZHU et al 2003, ZHAO et al 2005, WU et al 2011).

Como mencionado anteriormente alguns metais apresentam elevado grau de toxicidade (ATSDR, 2009) quando em elevadas doses tais como Al, Fe, Cu, Zn, Ba e outros mesmo em doses reduzidas (Cr, Cd, Pb) (ATSDR 2009, BENAVIDES et al 2005, ZHU et a. 2003, ZHAO et al 2005, WU et al 2011).

O Al que se dispõe abundantemente em todo o globo terrestre sob a forma de bauxita é encontrado abundantemente no Brasil na região da Zona da Mata no Estado de Minas Gerais (KURUSU 2009) e é altamente tóxico pela sua afinidade com cérebro, nervos e ossos, dentre outros órgãos. Clinicamente, observam-se alterações ósseas, renais, fraqueza, anorexia, paralização de membros inferiores e esclerose cerebral. Compete diretamente com cálcio em seus receptores, podendo gerar um desequilíbrio homeostático (SARDETO 2006). Em seu processo de industrialização há grandes emissões de efluentes o que gera um impacto severo ao meio ambiente (KURUSU 2009).

O Fe é um importante micronutriente nos seres vivos e é a principal substância da hemoglobina e algumas enzimas. A intoxicação por ferro ocasiona alterações

celulares diversas, ação cáustica nas mucosas gastrointestinais, vasodilatação e aumento da permeabilidade capilar, assim como acidez metabólica (BERBER 2007). Extraído da natureza sob a forma de minério de ferro pode causar alterações e danos físicos e fisiológicos aos organismos como aumento da temperatura, dificuldade fotossintética, interferência na cadeia alimentar dentre outros (NASSAR and YONESHIGUE-VALENTIN 2006).

O metal de Cu em baixa concentração é primordial para o desenvolvimento de plantas, entretanto, o excesso desse metal favorece um potencial quadro de intoxicação (MARSCHNER 1995, SHIKANAI et al 2003). Em humanos há semelhança na afirmativa anterior, uma vez que o cobre participa como co-fator enzimático e seu excesso no organismo causa vômito azul esverdeado ocasionado pela irritação gástrica, úlceras e hemorragias das mucosas gastrointestinais, necrose hepática, hipotensão e taquicardia, além de transtornos do sistema nervoso central (NELSON 2002, TURNLUND et al 1998). Yruela (2005) afirma que em concentrações tóxicas o Cu pode interferir no crescimento do organismo reduzindo sua biomassa e ainda em processo de fotossíntese das plantas, assim como na respiração celular.

As fontes antrópicas de Zn, tais como queima de combustíveis, fertilizantes e pesticidas, liberam esse metal para o meio e o torna passível de bioacumular nos ecossistemas gerando toxicidade, apesar de ser um micronutriente, afetando o metabolismo e crescimento de organismos vegetais e contaminando o solo, lençóis freáticos e cursos de água (SOUZA et al 2003, MALAVOLTA 1994). Essas contaminações aumentam proporcionalmente ao aumento demográfico e a industrialização.

As formas químicas domésticas e industriais do Ba se resumem principalmente a carbonatos, nitratos, hidróxido, sulfatos e cloretos e podem ser rapidamente absorvido pela corrente sanguínea e se depositar nos ossos por possuírem forte ação antagonista de cálcio no organismo (GONÇALVES et al 2009). No solo, ele pode reagir com outros metais diminuindo sua mobilidade, sendo encontrado numa camada superficial, assim como Cr e Pb (MERLINO et al 2010). Quando o Ba solúvel se conjuga com sulfatos e carbonatos forma, assim, sais insolúveis que aumentam sua adsorção no solo diminuindo sua mobilidade (MERLINO et al 2010).

Encontrado naturalmente nas rochas e nos solos, o Cr possui algumas variações de estado oxidativo como (VI) que é mais nocivo que os compostos oxidativos (III) (BASSI et al., 1990). São irritantes e corrosivos das vias aéreas, pele e mucosas e causam ulcerações que possivelmente evoluem para perfuração do septo nasal. Intoxicações mais severas ocorrem quando há adsorção de Cr pelo intestino (MERLINO et al. 2010).

Cd não é essencial para vegetais, animais e humano e sua presença em organismos vivos é indesejável e prejudicial (SMIRJDKOVA et al 2005). Níveis elevados de Cd na água, ar e solo aumentam a sua absorção por parte destes organismos e também altera a absorção de outros metais (SMIRJDKOVA et al 2005, WU et al 2011). A absorção de Cd pelos vegetais é 90 % oriunda do solo e cerca de 10 % do ar (SMIRJDKOVA et al 2005).

O Pb possui como principais fontes as obras de fundição, combustível não certificado e sua transferência para o meio ambiente se dá por ação antrópica (98%) lançando-o no ar, águas e solo (SMIRJDKOVA et al 2005). Os efeitos tóxicos de chumbo ocorrem mesmo em reduzidas concentrações (MRUGESH et al 2011).

### 2.3 BIOMONITORAMENTO DO AR EMPREGANDO VEGETAIS: *Mangifera indica* L.

No Brasil, quando comparado à Europa, ainda é reduzido o número de trabalhos que empregam biomonitoramento para avaliar a qualidade do ar. A avaliação dos níveis de poluição do ar em Vitória, capital do Estado do Espírito Santo, em comparação com a legislação brasileira e as recomendações da Organização Mundial da Saúde (OMS) demonstrou que os níveis de poluição do ar estavam relativamente abaixo do permitido pela legislação brasileira e recomendado pela OMS (CASTRO et al. 2007), e que os teores de PM, PM<sub>10</sub> e de NO<sub>2</sub> ultrapassam o padrão de qualidade anuais (CASTRO et al 2007). Por outro lado, os autores correlacionaram à poluição atmosférica com o aparecimento de asma, por meio estudo epidemiológico (CASTRO et al 2007). A análise da distribuição espacial de casos da asma atendidos em serviços ambulatoriais de saúde local leva a um entendimento da descritiva do estudo epidemiológico realizado com registros diários sobre a poluição

atmosférica em atendimento ambulatorial para o tratamento de doenças respiratórias entre 2001 e 2003, para crianças menores de seis anos de idade (CASTRO et al 2007). O sistema de informação geográfica (SIG) foi utilizado para identificar a distribuição de asma na municipalidade. As três regiões com as maiores taxas de incidência de asma no tratamento ambulatorial foram observados em São José, Jabour e Morro do Quadro no município de Vitória (CASTRO et al 2007).

Por isso, o emprego de vegetais como biomonitores tem se tornado uma importante ferramenta na análise da qualidade do ar (PEDROSO and ALVES 2008; BALASOORIYA et al 2009, MOTA FILHO et al 2007, KLUMPP et al. 2003; SZCZEPANIAK and BIZIUK 2003). O uso de bioindicador não substitui as análises feitas das concentrações de poluentes do ar pelos métodos físico-químicos atuais, mas sinaliza e evidencia a influência da poluição nos organismos vivos fomentando informações complementares as análises (WANNAZ and PIGNATA 2006).

Líquens e briófitas são amplamente empregados no biomonitoramento da qualidade do ar (WOLTERBEEK 2002), assim como os vegetais superiores (TOMAŠEVIĆ et al. 2011).

No biomonitoramento são analisados os parâmetros fisiológicos, fluorescência e teor de clorofila, taxa de troca gasosa, quantidade de metais, dentre outros (BALASOORIYA et al 2009). Há ainda, observação morfo-anatômica da amostra, onde se inclui como exemplo a análise de danos foliares e de seus constituintes químicos (KLUMPP et al 1994, KLUMPP et al. 2003, BALASOORIYA et al 2009).

O ar contaminado por gases poluentes trás para vegetais superiores alterações foliares, no crescimento e no metabolismo secundário (MAIOLI et al, 2008; BUSSOTI and FERRETI, 1998) fato esse promovido pela absorção desses gases durante os processos de respiração e fotossíntese (MAIOLI et al 2008). O estresse metabólico pode ser estimado pelo teor de polifenóis produzidos pelos vegetais, por serem essas moléculas, agentes antioxidantes (JEZIERSKI et al 2002). Desse modo, determinações dos teores de polifenóis podem ser associadas à presença de poluentes atmosféricos, sendo de fato, importante indicador desses poluentes (JEZIERSKI et al 2002, GORINSTEIN et al 2003).

Atualmente a técnica utilizada para aferição da concentração, não só de metais, mas também de microelementos em matéria vegetal é a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) virtude de sua capacidade de análise simultânea de vários elementos com excelente confiabilidade e sensibilidade (WANG et al 2004)

A mangueira (*Mangifera indica* L.) tem sido amplamente empregada em estudos sobre o impacto da poluição atmosférica industrial em toda a Índia (CHAPEKAR, 2000) e foi indicada como promissor bioindicador para a comparação de níveis de poluição atmosférica em diferentes locais do mundo, devido a sua ampla distribuição geográfica (KLUMPP et al 2003, CHAPEKAR 2000). Investigações perto de duas usinas termelétricas comprovaram a alta capacidade de acumulação de metais dessa espécie (AGRAWAL and SINGH 2000, SINGH et al 1994). Por ser um vegetal superior conjuga a possibilidade de possível detecção em alterações morfológicas, bioquímicas, fisiopatológicas e ainda a elevada concentração foliar de poluentes (LIMA et al 2000).

O estudo de metais em *M. indica* poderá ser uma alternativa viável para biomonitoramento da qualidade do ar, principalmente quando se aplica aos dados obtidos nas análises das amostras coletadas ferramentas quimiométricas que permitem explorar os resultados por meio de análises químicas, a fim de se verificar a existência de similaridades entre as amostras que, por sua vez, correspondem às semelhanças na composição química (CORREIA and FERREIRA 2007). O emprego da quimiometria facilita a interpretação dos resultados (CORREIA and FERREIRA 2007), evidenciando as diferenças e as tendências de separação dos dados (FERREIRA et al 1999).

## 2.4 QUIMIOMETRIA

Para a análise de matrizes com muitas variáveis numa única amostra é recomendado o uso da quimiometria, pois a mesma utiliza métodos matemáticos e estatísticos para expressar o máximo de informação química através da análise dos dados obtidos (FERREIRA et al 1999). Essa mesma técnica é indicada para a análise de cromatogramas de matrizes complexas, previamente tratados, podendo

extrair informações que, utilizando-se espectroscopia convencional, não seriam detectados (RIBEIRO et al 2010).

Os dados experimentais (cromatogramas, espectros, concentrações) utilizados para esse tipo de análise necessitam ser organizados em forma de matriz de dados ( $I \times J$ ), contendo  $I$  linhas e  $J$  colunas. Sendo que cada  $I$  representa o cromatograma de uma amostra com  $J$  variáveis (RIBEIRO, 2010), é necessário o emprego da normalização dos dados para, remover variações sistemáticas em geral associadas com o tamanho da amostra, favorecendo assim uma análise linear equiparada (RIBEIRO et al. 2010).

Na quimiometria, avalia-se a influência das variáveis existentes na informação que se deseja extrair do conjunto de dados, sendo possível observar as correlações entre eles de forma rápida, eficaz e otimizada, pois permite a visualização e estudo de variáveis antes imperceptíveis. Essa técnica utiliza métodos multivariados permitindo o estudo de várias espécies simultaneamente (FERREIRA et al 1999; RIBEIRO, 2010).

Um dos parâmetros quimiométricos amplamente difundidos é a análise de componentes principais (PCA – *principal component analysis*) que é um método de projeção de dados que objetiva reduzir a dimensão dos mesmos de forma que a informação se torne mais significativa e com um número menor de variáveis expostas (FERREIRA et al., 1999). Esses novos dados gerados, denominados componentes principais (PCs – *principal components*), quando projetados em novo sistema de eixos com dimensão reduzida, o qual deixa as informações predominantes mais coerentes, evitando a exposição de dados redundantes (RIBEIRO 2010).

Assim nas análises quimiométricas, com a aplicação de algoritmos é possível a elaboração de gráficos que representem a maior quantidade possível de informações contidas em um conjunto de dados analíticos, como o correlograma e análise de PCA (CORREIA and FERREIRA 2007).



### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 ZONA DE ESTUDO

Foram selecionados 12 pontos no Estado do Espírito Santo, Brasil, distribuídos em sete municípios, sendo eles: Serra, Cariacica, Viana, Vitória, Vila Velha, Guarapari e Bom Jesus do Norte (Figura 1).

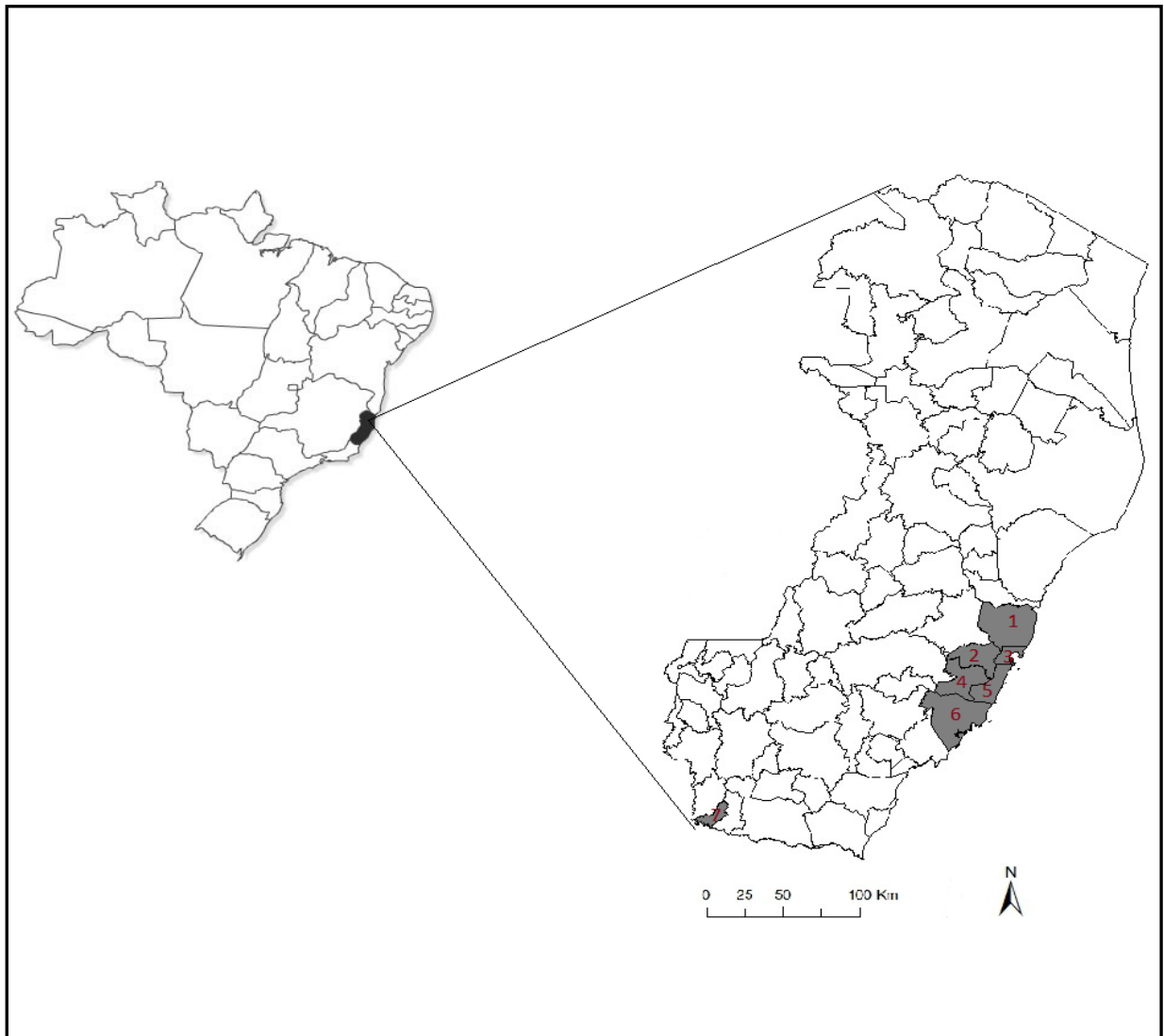


Figura 1. Mapa do Brasil, com o Estado do Espírito Santo em destaque, mostrando os municípios que as coletas foram realizadas: 1-Serra; 2-Cariacica; 3-Vitória; 4-Viana; 5-Vila Velha; 6-Guarapari; 7-Bom Jesus do Norte. Fonte: Geobases, 2001 e IBGE, 2005.

### 3.2 COLETA DA AMOSTRA

Foram coletadas amostras de 12 pontos, em quatro coletas com intervalos trimestrais, totalizando um ano de monitoramento. As coletas ocorreram sempre no período vespertino nos meses de janeiro, abril, julho e outubro do ano de 2010. As coletas de janeiro e outubro de 2010 foram agrupadas como período chuvoso (MINUZZI 2007, BRAGANÇA 2010, BLAIN, PEZZOPANE and BONOMO 2010), e coletas dos meses de abril e julho de 2010 como sendo período seco ou pouco chuvoso (MINUZZI 2007). Tais condições das regiões estudadas enquadram-nas como sub-seco, tropical úmido, que de acordo com o Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) apresenta temperaturas médias de 35°C, umidade relativa média do ar em 75% e que de conforme a classificação de Köppen pode ser do tipo AW, ou seja, baixo índice de chuvas no inverno e constante chuva no verão (SANTOS, GRIFFO and SILVA 2010, BLAIN, PEZZOPANE and BONOMO 2010).

Em cada ponto de coleta, foram retiradas, manualmente, 100 folhas de galhos externos de árvores de *M. indica*, distantes 1,70 e 2,20 metros do chão, evitando a retirada de folhas muito jovens e velhas, conforme descrito por Klumpp et al. (2003). Essas foram armazenadas em sacos de papel, separados conforme o local de coleta e identificadas como Guarapari (GP), Guaranhuns (GA), Barra do Jucu (BJU), Ibes, Maruípe (MA), Goiabeiras (GO), Jucutuquara (JU), Serra (S), Cariacica (C), Viana (V), Bom Jesus do norte Chácara (BJCH), Bom Jesus do Norte Centro (BJCE). As amostras foram submetidas à secagem, à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. Os 12 pontos foram agrupados em regiões, sendo **AR** (Área pouco industrializada): BJCH e BJCE; **ARGV** (Area menos urbanizada da Grande Vitoria): GP, V, C, BJU; **VV** (área de Vila Velha): GA e Ibes e **VIT** (área de Vitória): S, MA, GO e JU). Estas siglas foram utilizadas para todos os procedimentos do trabalho. Em cada coleta a temperatura foi registrada conforme apresentação da Tabela 1.

Tabela 1. Detalhamento da temperatura em cada sítio de coleta no ano de 2010

Local de coleta	Janeiro		Abril		Julho		Outubro	
	Data	Temp.	Data	Temp.	Data	Temp.	Data	Temp.
GO	19	28°C	07	27°C	13	31°C	29	29°C
MA	20	27°C	07	27°C	13	31°C	29	29°C
JU	29	34°C	09	29°C	20	27°C	29	29°C
GA	14	35°C	30	27°C	23	23°C	29	29°C
BJU	17	35°C	18	28°C	14	28°C	29	33°C
IBES	26	33°C	17	29°C	20	29°C	29	33°C
GP	17	33°C	10	27°C	14	27°C	30	33°C
C	13	34°C	24	33°C	14	26°C	31	29°C
S	22	36°C	25	30°C	13	29°C	29	28°C
V	28	34°C	29	27°C	23	26°C	28	29°C
BJCE	30	35°C	10	27°C	30	29°C	30	38°C
BJCH	30	35°C	10	27°C	30	29°C	30	38°C

Fonte: CPTEC/INPE, 2010.

Em cada ponto de coleta foram retirados ramos em estágio reprodutivo para herborização. Exsiccatas foram preparadas e tombadas no herbário do Centro Universitário Vila Velha (UVVES) (Tabela 3), posteriormente os locais de coletas foram agrupados por área (Tabela 2).

Tabela 2. Locais de coleta das amostras de *M. indica* no Estado do Espírito Santo agrupados por áreas.

Áreas	Pontos Agrupados			
AR	BJCE	BJCH		
ARGV	BJU	C	GP	V
VIT	GO	JU	MA	S
VV	GA	IBES		

Tabela 3. Locais de coleta das amostras de *M. indica* L. no Estado do Espírito Santo com suas coordenadas e respectivas exsicatas numeradas.

Sigla	Local	Coordenadas	Exsicata (UUVES)
S	Nova Carapina (Serra)	20° 09'35.4" S 40° 16'14.5" O	2151
GO	Goiabeiras (Vitória)	20° 16'43.54" S 40° 18'07.82" O	2152
JU	Jucutuquara (Vitória)	20° 18'38.89" S 40° 19'07.50" O	2153
MA	Maruípe (Vitória)	20° 17'57.41" S 40° 18'58.21" O	2154
IBES	Ibes (Vila Velha)	20° 20'59.47" S 40° 19'07.85" O	2155
GA	Guaranhuns (Vila Velha)	20° 22'49.17" S 40° 19'22.85" O	2156
BJU	Barra do Jucu (Vila Velha)	20° 25'19.38" S 40° 19'38.15" O	2157
C	Roças Velhas (Cariacica)	20° 17'10.5" S 40° 26'23.4" O	2158
V	Areinha (Viana)	20° 22'20.2" S 40° 25'40.5" O	2159
GP	Maxinda (Guarapari)	20° 39'01.39" S 40° 31'24.94" O	2160
BJCE	Centro (Bom Jesus do Norte)	21° 07'46.17" S 41° 40'40.86" O	2161
BJCH	Chácara (Bom Jesus do Norte)	21° 07'15.17" S 41° 40'15.84" O	2162

### 3.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE DE METAIS

As amostras analisadas não foram lavadas para que o material depositado sobre as folhas fosse também analisado no intuito de se avaliar na íntegra a poluição atmosférica dos metais, ou seja, aquilo que foi absorvido pela planta em conjunto com o que se deposita sobre as folhas, conforme descrevem Klumpp et al. (2003). Em seguida, foram trituradas manualmente, homogeneizadas e quarteadas até obtenção de alíquota de 300 mg. As alíquotas foram digeridas com 6,0 mL de ácido

nítrico 65% e 2,3 mL de ácido clorídrico ( $\text{HNO}_3$ : HCl, 8:3), a 80 °C, até que a solução se tornasse transparente, sendo então o líquido evaporado (CARVALHO et al 2000). Os resíduos obtidos foram transferidos para balão volumétrico de 25 mL e o volume completado com solução de ácido nítrico a 2 M. A análise foi realizada em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), marca Spectro Ciros, modelo CCD. As amostras foram analisadas quanto à presença de 26 metais e as concentrações dos elementos metálicos foram expressas em  $\mu\text{g.g}^{-1}$  para: alumínio (Al), arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), Cálcio (Ca), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), cromo (Cr), enxofre (S), estrôncio (Sr), ferro (Fe), fósforo (P), ítrio (Y), lítio (Li), manganês (Mn), magnésio (Mg), molibidênio (Mo), níquel (Ni), potássio (K), sódio (Na), titânio (Ti), vanádio (V) ítrio (Y) e zinco (Zn) sendo, porém, os elementos As, Be, Cd, Pb, Co, P, Y, Li e Mo e V apresentando concentrações abaixo do limite de detecção (Apêndice), não sendo portanto, quantificados.

### 3.4 ANÁLISE QUIMIOMÉTRICA

Todos os dados de concentração de metais foram organizados na forma de matrizes  $\mathbf{X}$  ( $I \times J$ ) contendo  $I$  linhas (amostras) e  $J$  colunas (variáveis), nas quais cada replicata foi considerada como uma amostra (RIBEIRO et al. 2010). As  $J$  variáveis, neste caso, foram os metais (concentração em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) obtidas em ICP OES. Para o processamento dos dados empregou-se o software Matlab 6.5 (The MathWorks, Co., Natick, MA, USA) e o pacote computacional PLS\_Toolbox (Eigenvector Research, Inc. – PLS\_Toolbox version 3.02.) (ALESSANDRINI et al 2008). Os dados foram submetidos à pré- tratamento, sendo normalizados pela norma dois e alinhados com o algoritmo Correlation Optimized Warping ( $N=30$ ,  $s=5$ ) (RIBEIRO et al 2010). Foram selecionados como método exploratório um correlograma e dois gráficos para a Análise de Componentes Principais (PCA) que apresentaram melhor visualização espacial.

## 4. RESULTADOS

Foram analisados por quimiometria os resultados das amostras quanto a concentração dos metais Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, S, Sr, Ti e Zn. Utilizando os dados do Apêndice para criar uma tendência de discriminação das amostras foi realizada uma análise dos componentes principais (PCA) em que tais dados foram previamente auto-escalonados (GEMPERLINE 2006) gerando um correlograma (Figura 2).

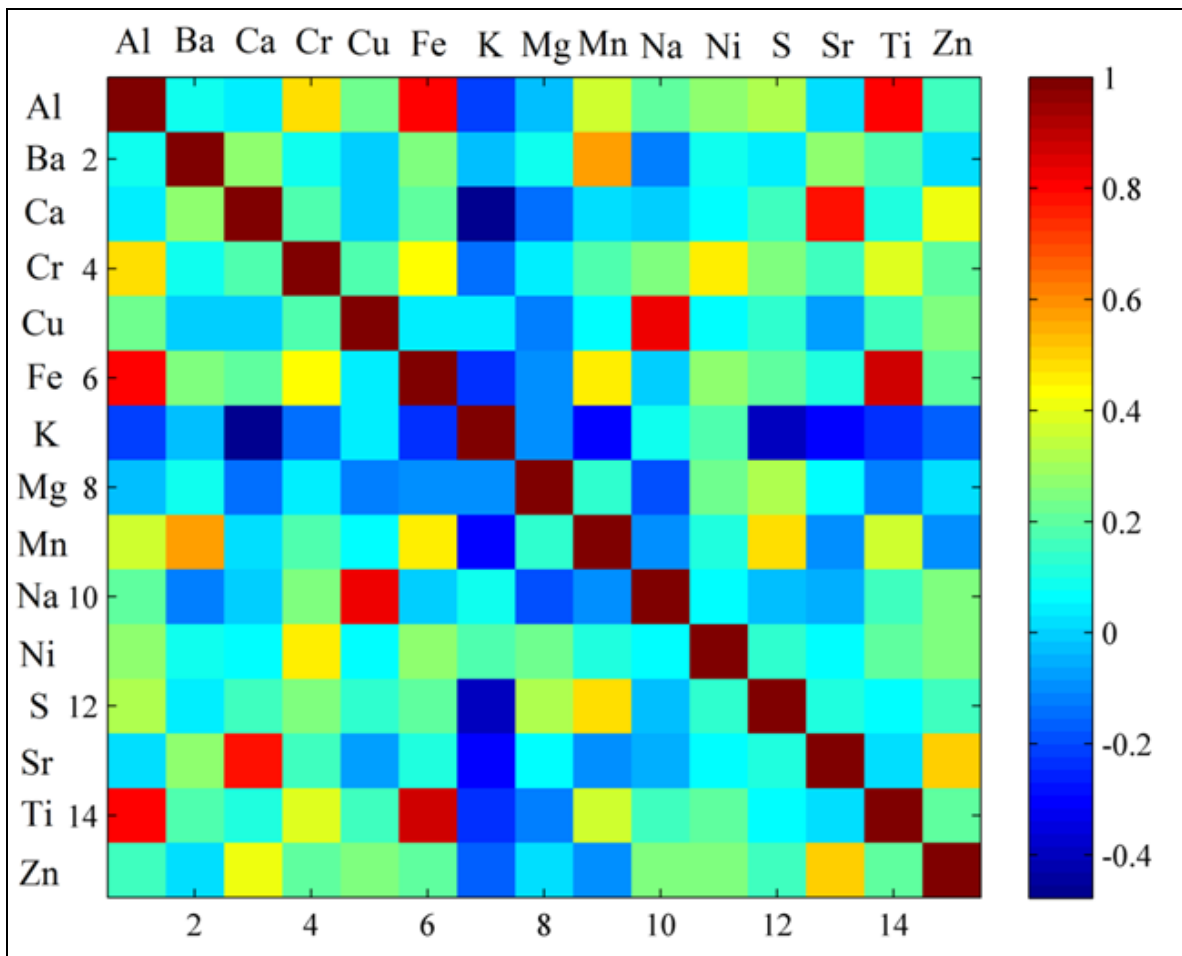


Figura 2. Correlograma processado através da análise dos metais presentes em amostras foliares de *M. indica*, obtidas por ICP.

Observa-se que os elementos Al e Fe; Al e Ti; Ca e Sr; Cu e Na; Fe e Ti; e Ti e Zn apresentam entre si uma elevada correlação evidenciado pela coloração vermelha (correlação de 0,8) (Figura 2). Os elementos Ba e Mn nas folhas apresentam correlação em torno de 0,6 (Figura 2). Por outro lado, os elementos K (0 a -0,2,) e Mg (0,2 a -0,2) apresentam correlação negativa com todos metais analisados (Figura 2).

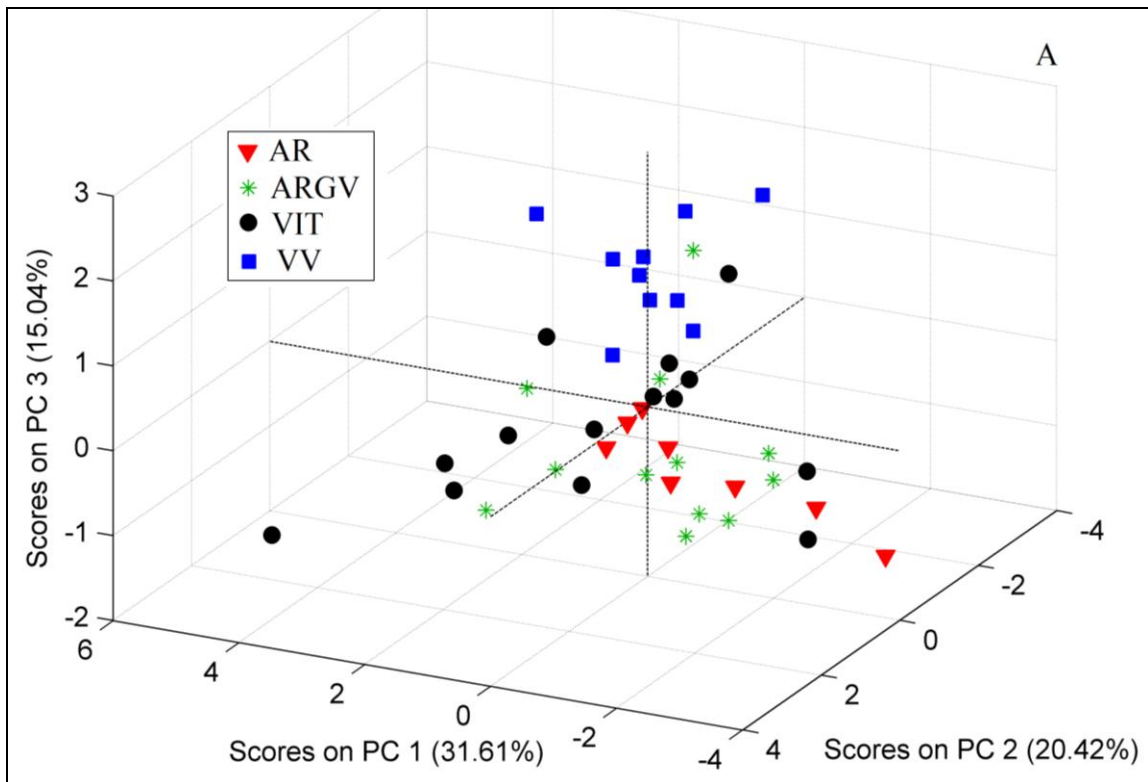


Figura 3. Apresentação tridimensional da PCA, com relação entre PC 1 x PC 2 X PC 3.

A PCA apresenta para PC 1, PC 2 e PC 3, 31,6%, 20,4% e 15,0% respectivamente, das informações correlacionados a cada dimensionamento de conjunto de concentrações em cada ponto (Figura 3). Em PC 1 estão elementos com a maior correlação encontrada, entre os quais destacamos Ba, Mn, Ca, S, Ni, Ti e Fe, corroborando com os resultados obtidos pela análise do correlograma (Figura 4).

A área de estudo descrita como VV (quadrado azul) apresenta uma tendência de separação da região de pouca urbanização (AR, triângulo vermelho), indicando que áreas APU e VV estão totalmente separadas entre si o que evidencia uma área mais poluída em VV a menos impactada em AR (Figuras 3 e 4). Esta análise evidencia que nem todas as variáveis são importantes para se identificar uma separação entre as áreas estudadas.

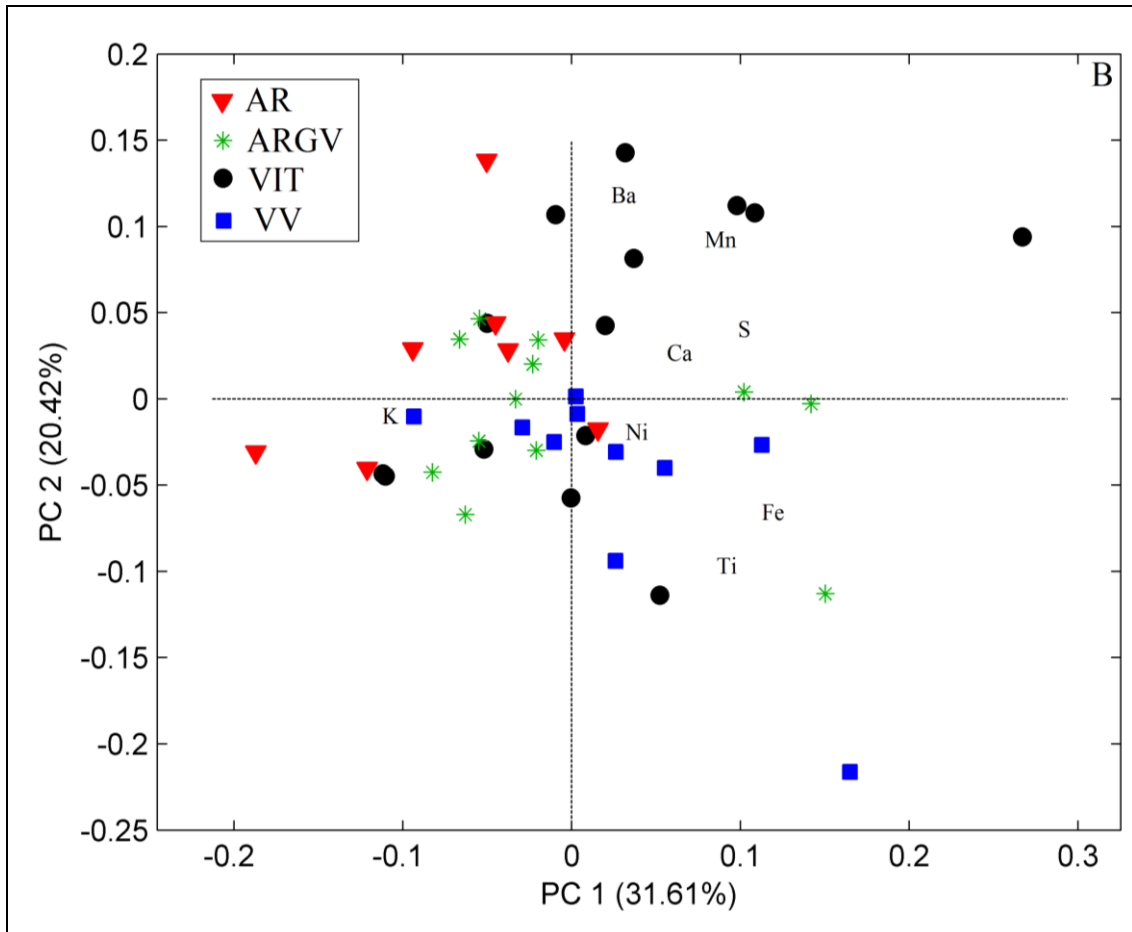


Figura 4. Apresentação bidimensional da PCA, com indicação dos metais de maior contribuição para a separação entre os grupos entre PC 1 e PC 2.

Analisando PC 1 há uma tendência em separação de ARGV (Figuras 3 e 4). É possível identificar três amostras distantes que possivelmente devem acusar erro de coleta, operacional ou laboratorial, mas nada que desabone a compreensão da tendência de separação das áreas menos industrializada e pouco urbanizada. O grupo de amostras classificados como VIT apresentaram-se dispersos na PCA, não sendo possível inferir sobre níveis de poluição diferenciados dos demais grupos (Figuras 3 e 4).

Para o elemento K ficou evidenciado uma forte correlação negativa desse metal para com todos os outros (Figura 2). Há uma tendência desse metal para as áreas APU e ARGV quando analisados por PC 1 (Figura 4). Não foi observada nenhuma diferença ou tendência de separação entre o período seco e chuvoso para nenhuma das amostras analisadas, por isso a PCA não foi apresentada).



Os 15 metais analisados apresentaram concentrações elevadas (Tabela 5). Como observado na análise da PCA, alguns metais apresentaram variação da concentração entre os locais analisados, tais como Mn, Ti, Ba, Ca (Tabela 5). O emprego de *M. indica* identificou a presença de um total de 15 elementos (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, S, Zn, Sr, Fe, Mn, Mg, Ni, K, Na e Ti) (Tabela 5). Observou-se que para o mesmo local, não foram observados variações na acumulação destes metais (Tabela 4).

Na primeira coleta em janeiro todas as análises mostraram maior concentração de todos os metais analisados nas áreas urbanas. Já na segunda coleta os metais Cr, Sr e Ti apresentaram maior quantidade nas análises em área pouco urbanizada. A terceira coleta revelou maior concentração na área pouco urbanizada para Ba e Cr. Na última coleta Al e S estavam em maior concentração na área menos industrializada e pouco urbanizada.

Tabela 4. Concentração em  $\mu\text{g.g}^{-1}$  média e desvio padrão dos metais encontrados em folhas de *M. indica*.

Grupo Metal	AR		ARGV		VIT		VV	
	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso	Seco	Chuvoso
Al	356,2 ± 117,0	235,8 ± 169,2	291,8 ± 112	684,7 ± 463	395,5 ± 192,2	375,8 ± 198,1	403,3 ± 221,3	418,6 ± 339,2
Ba	149,9 ± 164,1	142,7 ± 34,1	74,0 ± 54,5	62,7 ± 53	117,4 ± 90,7	107,0 ± 69,6	30,7 ± 17	52,2 ± 31,3
Ca	18648,5 ± 9691,2	22439,2 ± 3563,6	13644,7 ± 7918,9	14678,1 ± 8353,5	22255,7 ± 8660,2	21184,1 ± 8066,6	27453,8 ± 4331,5	31510,4 ± 5677,7
Cr	22,6 ± 3,1	14,0 ± 14,0	18,35 ± 4,5	18 ± 11,5	20,1 ± 3,1	16,1 ± 12,2	18,5 ± 10,3	15,7 ± 11,8
Cu	14,0 ± 8,1	7,4 ± 1,1	10,2 ± 5,2	8,4 ± 1,6	13,4 ± 7,0	11,1 ± 5,2	14,7 ± 12,1	6,1 ± 3,5
Fe	318,9 ± 188,4	285,5 ± 160,4	319,1 ± 160,2	904,6 ± 868,6	522,0 ± 145,8	626,8 ± 533,9	618,8 ± 363,0	1009,0 ± 959,8
K	9716,2 ± 3111,3	7491 ± 1320,6	5765,7 ± 1201,4	6165,5 ± 1580,9	5098,4 ± 1543,7	5823 ± 3070,2	4173,4 ± 878,4	3285 ± 1108
Mg	3107 ± 801,7	3490,5 ± 289,7	3497 ± 1309,2	3744,1 ± 590,3	3024,8 ± 1121	3209,2 ± 477,8	3071,8 ± 742,4	3131,2 ± 710,1
Mn	98,2 ± 56,1	138,2 ± 71,5	183,4 ± 39,3	194,9 ± 113,6	194,0 ± 170,2	237,7 ± 246,3	51,8 ± 18,3	67,1 ± 25,9
Na	5987,5 ± 5084,5	916,5 ± 138,7	2488 ± 2910,9	1328,1 ± 380,7	4643,4 ± 3858,8	1551,4 ± 502,9	5209 ± 5246,2	1620,8 ± 647,9
Ni	10,1 ± 1,8	11,4 ± 0,6	8,5 ± 1,2	10,4 ± 0,5	8,5 ± 1,7	10,1 ± 1,2	8,1 ± 4,4	10,6 ± 0,8
S	1299,7 ± 210,6	1521,5 ± 55,8	1916,2 ± 363,8	2102,8 ± 564,5	1846,1 ± 552,3	2115,2 ± 593,9	1633,8 ± 362,9	1625,4 ± 305,7
Sr	68,8 ± 25,5	78,7 ± 15,2	68,1 ± 11,1	64,0 ± 20,4	68,5 ± 27,5	57,0 ± 19,9	75,7 ± 13,5	90,0 ± 36,50
Ti	8,1 ± 7,0	4,5 ± 3,7	3,9 ± 3,7	15,3 ± 12,5	11,3 ± 14,7	8,8 ± 6,9	11,8 ± 11,6	17,2 ± 20,7
Zn	41,5 ± 19,6	32,3 ± 5,4	28,8 ± 12,1	38,7 ± 12,8	47,9 ± 14	46,4 ± 16,5	39,8 ± 21	82,7 ± 67,8

## 5. DISCUSSÃO

O emprego de *M. indica* indicou a presença de um total de 15 elementos (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, S, Zn, Sr, Fe, Mn, Mg, Ni, K, Na e Ti) (Tabela 4). Estudo realizado na Nigéria (AJASA et al 2004), utilizando exemplares de *M. indica* encontrou concentrações de Zn ( $3,24 \pm 0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), de Cu ( $3,07 \pm 0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), de Fe ( $46,6 \pm 0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) e de Mg ( $3,24 \pm 0,01 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) inferiores às concentrações observadas no presente trabalho, respectivamente Zn (28,0 a  $82,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), Cu (6,1 a  $14,7 \mu\text{g.g}^{-1}$ ), Fe (285 a  $1009 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) e Mg (3024 a  $3744 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) (Tabela 5).

Os metais Zn, Mn, Fe e Cu são classificados como micronutrientes vegetais, quando a concentração destes são inferiores a  $15 \mu\text{g.g}^{-1}$ ,  $40-60 \mu\text{g.g}^{-1}$ ,  $20-70 \mu\text{g.g}^{-1}$  e  $2,5-3,0 \mu\text{g.g}^{-1}$ , respectivamente (RADEMACHER 2003). As concentrações encontradas, no presente estudo, para estes metais indicam contaminação atmosférica que a planta foi submetida, ou mesmo do solo, uma vez que alguns metais podem ser transportados das folhas para as raízes. Entretanto os limites para estes metais ainda não foram estabelecidos pela OMS (EEA 2011).

A concentração de Zn observada em espécies de líquens e musgos em locais com elevada contaminação atmosférica ( $38,9 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) (HARMENS et al 2007) estão próximos dos valores encontrados no presente trabalho (41 a  $87 \mu\text{g.g}^{-1}$ ) (Tabela 4), indicando que o emprego da *M. indica* como bioindicador da qualidade do ar é viável.

Os estudos com plantas superiores, líquens e musgos apresentam concentrações normais de Fe variando entre  $36-241 \mu\text{g.g}^{-1}$  (AJASA et al 2004) não sendo citado se as amostras coletadas estão sobre influencia de poluentes. Esses valores distam dos valores apresentados por Rademacher (2003) no qual informa que valores normais de Fe em plantas são os inferiores a  $20-70 \mu\text{g.g}^{-1}$ . O mesmo foi detectado para os valores Zn, Mg e Cu que para Ajasa et al (2004) apresentou valores de referencia para esses metais acima do encontrado por Rademacher (2003).

Os dados observados no presente trabalho, por sua vez, são superiores aos encontrados por Ajasa et al (2004) e Rademacher (2003), indicando ser a região

estudada no ES de elevada poluição podendo ser em função da contaminação veicular e da proximidade com as siderúrgicas instaladas no município de Vitória e Serra.

Relatos feitos pela OMS (1990) e Carvalho et al (2000) demonstraram que siderúrgicas são as principais emissoras desses elementos metálicos porque utilizam matérias-primas contendo Fe e outros metais para a produção do aço, que com a influência do vento predominantemente NE na área em estudo emitem tais poluentes na atmosfera. Aliado a essa informação inserem-se os metais Ni, Cr e Mn oriundos das mesmas fontes poluidoras.

O sistema de freios de veículos automotores, principalmente de veículos como ônibus e caminhões, libera Cu para a atmosfera (MAGALHÃES et al 2010), sendo observado em todas as áreas estudadas (Tabela 4). Nessas áreas circulam todo tipo de automóveis, inclusive os pequenos, de passeio, que contribuem para o aumento do Cu na atmosfera ainda que em menor quantidade.

De acordo com Steven et al (1997) Fe, Mg, Zn, Cu e Ca estão presentes na composição natural de combustíveis e aditivos para gasolina e óleo do motor. Esses metais evitam a oxidação e auxiliam na lubrificação das partes internas do motor e são liberados para a atmosfera através dos gases emitidos pelo funcionamento desses veículos.

A origem da contaminação atmosférica nas regiões estudadas pode ser de fontes poluidoras multifatoriais, como veículos automotores (MAGALHÃES et al 2010), siderúrgicas, metalúrgicas, indústrias diversas (CARVALHO et al 2000), atividades domésticas, atividades agropecuárias e queimada de pastos e lavouras (WANNAZ and PIGNATA 2006).

Uma forte tendência encontrada nos dados para Ba foi observada numa comparação entre AR e VV, e entre VIT e VV em todas as coletas. Esperava-se que a maior concentração desse metal fosse evidenciada apenas em áreas urbanas pela ação antrópica em indústrias de cerâmica, lubrificantes, produção de vidros, lâmpadas, tijolos, baterias de automóveis e velas de ignição, mas uma alta concentração também foi evidenciada em AR, possivelmente pela contaminação

dos solos por veículos automotores e defensivos agrícolas em sinergia com a influência dos ventos que carregam esses metais por longas distâncias (GONÇALVES et al 2009) e ainda pela influência das indústrias de tijolos da região estudada (PIGNATI et al 2007).

É fato que algumas das áreas menos industrializada e pouco urbanizada estudadas se encontram próximas de áreas urbanas, das quais se concentram residências, indústrias das mais variadas atividades e ainda contamos com uma forte incidência de ventos cujo sentido de direção é de leste (E) a nordeste (NE) (LEÃO 2005) na maior parte do ano que possivelmente pode conduzir esses metais das regiões mineradoras e dos portos para as áreas do presente estudo, assim como pela emissão dos veículos automotores (BALASOORIYA et al 2009, MAGALHÃES et al 2010, CARVALHO et al 2000). Há ainda a possibilidade de ressuspensão de todo o material particulado, como relatado por Carvalho et al. (2000), em função dos ventos predominantemente NE que ocasiona elevação da concentração deste material no ar uma vez que as empresas com atividades mineradoras, de siderurgia e metalurgia estarão na direção destes ventos em relação aos pontos analisados na ARGV.

A análise de folhas de *M. indica* coletadas em diferentes regiões do ES foi capaz de indicar a poluição do ar e poderá ser usado como um somativo ao monitoramento realizado no Estado do Espírito Santo pelo IEMA. Evidencia-se a importância de se desmembrar a análise de material particulado e partículas inaláveis aos diversos metais nele existente agregando assim mais informações aos resultados. Houve uma forte tendência positiva na análise da concentração de Mn com os metais Al, Ba, Fe e Ti (Figura 2). Observa-se uma tendência acentuada entre as áreas VIT e VV (Figura 4). Entende-se que a proximidade com portos e indústrias seja a causa mais provável para tal resultado (CARVALHO et al 2000, BALASOORIYA et al. 2009).

Bigal et al (2008) avaliaram o potencial de membrana em briófitas expostas a meios poluídos o qual demonstrou que o tempo de exposição ao meio poluído é importante para perda gradativa desse potencial, porém o trabalho citado não obteve resultados significativos correlacionando a perda de K com o efeito demonstrado.

Segundo Oliveira (1995) a presença de K promove o fechamento dos estômatos, sendo essa afirmação verdadeira pode-se explicar a correlação negativa entre K e os outros metais estudados (Figura 4) nesse estudo, pois as áreas menos industrializadas e pouco urbanizadas apresentaram maior concentração de K havendo, portanto, uma baixa taxa de absorção e bioacumulação nestes.

Existe ainda a necessidade da verificação dos constituintes do solo concomitantemente à análise dos metais presentes nas folhas de *M. indica* para se excluir a hipótese de contaminação das amostras pela absorção dos metais advindos do solo, uma vez que de acordo com Merlino et al (2010) esses metais tem reduzida taxa de transporte nos tecidos condutores. Entretanto, a composição do solo do Estado do Espírito Santo apresenta níveis de metais abaixo ou na média dos valores de referência da qualidade mundial (PAYE et al 2010), o que sugere o entendimento de que não há uma influência direta do solo na complementação dos valores de metais nos resultados.

As análises revelaram a presença de 15 elementos (Al, Ba, Ca, Cr, Cu, S, Zn, Sr, Fe, Mn, Mg, Ni, K, Na e Ti) sendo que deles nove são certamente oriundos do meio poluído em que a planta está inserida. Contudo a inexistência de valores de referência para PM e metais para o ar dificulta o emprego de metodologias que necessitem desses dados para demonstrar sua influencia no ecossistema.

Assim o uso da *M. indica* se faz importante para uma análise em longo prazo em que se determina o biomonitoramento da qualidade de um ecossistema como um todo e é instrumento viável para ser empregado no biomonitoramento da qualidade do ar, pois foi possível detectar níveis de contaminação atmosférica através dela.

De posse dos resultados apresentados pode-se averiguar que o uso de ferramentas tais como a quimiometria e suas derivadas (análise de PCA) são ferramentas que somam no que tange a análise de dados complexos e que podem auxiliar as agencias reguladoras na avaliação de constituintes químicos presentes no ar do Estado do Espírito Santo.

Sugere-se, então, o uso de exemplares vegetais em diversos locais para estudos posteriores, para se obter informações refinadas sobre a sensibilidade do

ecossistema frente ao contaminante metálico, uma vez que a *M. indica* tem a funcionalidade de comparação mundial ante a sua ampla distribuição geográfica e a apresenta baixa sensibilidade às alterações desse contaminante (KLUMPP et al 2003, CHAPEKAR, 2000).

## 6. CONCLUSÕES

Pelos resultados demonstrados no presente estudo pode-se afirmar que o uso da *M. indica* como bioindicador foi eficaz e pode auxiliar órgãos governamentais competentes nas análises rotineiras de material particulado e conseguinte metais presentes na poluição.



## 7. REFERÊNCIAS

As citações e referências bibliográficas da dissertação foram realizadas seguindo as normas do ENVIRONMENTAL MONITORING AND ASSESSMENT disponíveis no site: <http://www.springer.com/environment/monitoring++environmental+analysis/journal/10661>

- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (2009). Priority list of hazardous substances, Buford, Hwy, NE, Atlanta, GA, United States of America. [www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html](http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/07list.html). Acessado: Mai, 22, 2011,.
- Agrawal, M. & J. Singh. (2000) Impact of coal power plant emission on the foliar elemental concentrations in plants in a low rainfall tropical region. *Environmental Monitoring and Assessment*. 60, 261-282.
- Ajasa, A. M. O., Bello, M. O., Ibrahim, A. O., Ogunwande, I. A. & Olawore, N. O (2004) Heavy trace metals and macronutrients status in herbal plants of Nigeria. *Food Chemistry* 85, 67–71
- Alessandrini L., Romani, S., Pinnavaia, G. & Rosa, M.D. (2008) Near infrared spectroscopy: an analytical tool to predict coffee roasting degree. *Anal. Chim. Acta*. 625(1),95-102.
- Azevedo, M.M. (2008) Toxicity of metals in aquatic hyphomycetes: cellular targets and defense mechanisms. *Doctoral Thesis*. Library at the University of Minho, Portugal.
- Balasoorya, B.L.W.K., Sansão, R., Mbikwa, F., Vitharana, U.W.A., Boeckxb, P. & VAN, M.. (2009) Biomonitoring of urban habitat quality by anatomical and chemical leaf characteristics. *Environmental and Experimental Botany*. 65, 386–394.
- Bassi M., Corradi M.G. & Realini. M. (1990) Effects os chromium (VI) on two fresh water plants, *Lemna minor* and *Pistia stratiotes*. Morphological observations. *Cytobios* 62: 27-38.
- Benavides, M. P., Gallego S. M. & Tomaro, M. L. (2005) Cadmium toxicity in plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*,17 (1), 21–34.

- Berber M., G., Araújo, L. M., Oliveira, C. F., Troster, E. J. & Vaz, F. A. C. (2007) Refractory shock and death by iron poisoning. *Rev. Paul. Pediatr.* [online] 25 (4), 385-388, doi: 10.1590/S0103-05822007000400016.
- Bhattacharyya N., Shapiro, N. L. (2010). Air quality improvement and the prevalence of frequent ear infection in children. *Otolaryngol Head Neck Surg.*, 142 (2), 242-246.
- Signal, K. L., Ashmore, M. R., Headley, A. D. (2008). Effects of air pollution from road transport on growth and physiology of six transplanted bryophyte species. *Environmental Pollution*. 156 (2), 332-340, doi:10.1016/j.envpol.2008.02.011.
- Blain, G.C., Pezzopane, J.R.M. & Bonomo, R. (2010) Índice padronizado de precipitação aplicado às condições de seca no Estado do Espírito Santo. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 14 (10), 1067-1073.
- Braganca R., Reis, E.F.R., Garcia, G.O. & Pezzopane, J.E.M. (2010) Estudo comparativo da estimativa da evapotranspiração de referência no período chuvoso para três localidades no estado do espírito santo. *Idesia* [online]. 28 (2), 21-29.
- Brasil (1990) Decreto nº 99.274, de 6 de junho de 1990, dispõem, respectivamente sobre a criação de Estações Ecológicas e Áreas de Proteção Ambiental e sobre a Política Nacional do Meio Ambiente. Diário Oficial [da República Federativa do Brasil], Brasília, DF.
- Brunekreef B. (2010) Air Pollution and Human Health: From Local to Global Issues. *Procedia Social and Behavioral Sciences*, 41, 6661–6669.
- Busotti, F. & Ferreti, M. (1998) Air pollution, forest condition and forest decline in Southern Europe: An overview. *Environ. Pollut.*, 101 (1), 49-65, doi:10.1016/S0269-7491(98)00039-6.
- Carvalho, F.G., Jablonski, A.T. & Calesso E. (2000) Study of total suspended particles and the associated metals in urban areas. *Quím. Nova*. 23 (5), 614-617.
- Castro, H.A., Cunha, M.F., Mendonça, G. A. S., Junger, W. L., Cunha-Cruz, J. & Leon, A.P. (2009) Effect of air pollution on lung function in schoolchildren in Rio de Janeiro, Brazil. *Rev Saúde Pública*, 43 (1), 26-34.
- Chapekar, S.B. (2000) Phytomonitoring in industrial areas. In: Agrawal, S.B., Agrawal, M. (Eds.), *Environmental Pollution and Plant Responses*. Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 329–342.
- Centro de Previsão de Tempo e estudos Climáticos (CPTEC/ INPE) (2010) <http://clima1.cptec.inpe.br/> Acessado em 10 Janeiro 2010.

- Correia, P. R. M. & Ferreira, M. M. C. (2007) Non-supervised pattern recognition methods: exploring chemometrical procedures for evaluating analytical data. *Quim. Nova*, 30 (2), 481-487.
- EEA. European Environment Agency. *European Union emission inventory report 1990–2009 under the UNECE Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP)*. Luxembourg: EEA, 2011.
- El-Araby, E.H., El-Wahab, M. A., Diab, H.M., El-Desouky, T.M. & Mohsen, M. (2011). Assessment of Atmospheric heavy metal deposition in North Egypt aerosols using neutron activation analysis and optical emission inductively coupled plasma. *Applied Radiation and Isotopes*, 69(10), 1506-1511.
- Farroq, M., Beg, M. U. (1988) Sulfur dioxide resistance of Indian trees. II: Experimental evaluation of metabolic profile. *Water, air and soil pollution*, 40 (3-4), 317-332
- Ferreira, M. M. C., Antunes, A. M., Melgo, M. S. & Volpe, P. L. O. (1999) Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. *Quim Nova*, 22 (5), 724-731.
- Gemperline, P. *Practical Guide to Chemometrics*. 2. ed. Boca Raton: Taylor and Francis, 2006. 520 p.
- Gonçalves, A.M., Fernandes, K. G., Ramos, L. A. Cavalheiro, E. T. G. & Nóbreg L. A. (2009) Determination and fractionation of barium in Brazil nuts. 2009. *J. Braz. Chem. Soc.* [online]. 20 (4), 760-769.
- Gorinstein, S., Moncheva, S., Katrich, E., Toledo, F., Arancibia, P., Goshev, I. & Trakhtenberg, S. (2003) Antioxidants in the black mussel (*Mytilus Galloprovincialis*) as an indicator of black sea coastal pollution. *Marine Pollution Bulletin*, 46 (10), 1317-1325, doi:10.1016/S0025-326X(03)00239-X.
- Harmens, H., Norris, D. A., Koerber, G. R., Steinnes, E., Buse, A. & Rühling, A. (2007). Temporal trends in the concentration of arsenic, chromium, copper, iron, nickel, vanadium and zinc in mosses across Europe between 1990 and 2000. *Atmospheric Environment*, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.03.062
- Instituto Estadual do Meio Ambiente (IEMA). (2010). [www.meioambiente.es.gov.br](http://www.meioambiente.es.gov.br) acessado em 31 Julho 2010.
- Instituto Estadual do Meio Ambiente (IEMA). (2011), [www.meioambiente.es.gov.br](http://www.meioambiente.es.gov.br) Acessado em 10 Janeiro 2011
- Jeziarski, A., Czechowski, F., Jerzykiewicz, M., Golonka, I., Drozd, J., Bylinska, E., Chene, Y. & Seaward, M. R. D. (2002) Quantitative EPR study on free radicals in

- the natural polyphenols interacting with metal ions and other environmental pollutants *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* Part A 58 (6), 1293–1300, doi:10.1016/S1386-1425(01)00718-1.
- Klumpp, A. 2001. Utilização de bioindicadores de poluição em condições temperadas e tropicais. In *Indicadores ambientais temas atuais* (H.L. Martos, N.B. Mais & W. Barrella, eds.). PUC São Paulo, São Paulo.
- Klumpp, A., Hintemanna, T., Limac, J. S. & Kandelerb, E. (2003). Bioindication of air pollution effects near a copper smelter in Brazil using mango trees and soil microbiological properties. *Environmental Pollution* 126(3), 313–321.
- Klumpp, A., Klumpp, G. & Domingos, M. (1994). Plants as bioindicators of air pollution at the Serra do Mar near the industrial complexo of Cubatão, Brazil. *Environmental pollution*, 85, 109-116.
- Kurusu, R. S., Chaves, A.P., Andrade, C.F., Abreu, C.A.V. (2009) Concentration of bauxite fines via froth flotation. *Rem: Rev. Esc. Minas* [online], 62 (3), 271-276, doi:10.1590/S0370-44672009000300003.
- Leão, C. (2005) Variação espacial e temporal das cúspides da praia de Camburi, Vitória - ES. Monografia de conclusão de curso em oceanografia. Biblioteca da UFES.
- Licata, P., Naccari, F., Lo Turco, V., Rando, R., Di Bella, G. & Dugo, G. (2010) Levels of Cd (II), Mn (II), Pb (II), Cu (II), and Zn (II) in common buzzard (*Buteo buteo*) from Sicily (Italy) by derivative stripping potentiometry. *International Journal of Ecology*, doi:10.1155/2010/541948.
- Lima, J.S., Fernandes, E.B., Fawcet, W.N. (2000) *Mangifera indica* and *Phaseolus vulgaris* in bioindication of air pollution in Bahia, Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 46, 275–279.
- López M.L., Ceppi, S., Palancar, G. G., Olcese, L. E., Tirao, G. & Toselli, B. M. (2011). Elemental concentration and source identification of PM10 and PM2.5 by SR-XRF in Córdoba City, Argentina. *Atmospheric Environment*, 45 (31), 5450-5457.
- Maioli, O.L.G., Santos, J.M., Reis Junior, N.C. & Cassini, S.T.A. (2008) Foliar analyses of biochemical parameters of *Licania tomentosa* (Benth.) and *Bauhinia forficata* (Link.) species for air quality assessment. *Quim. Nova*, 31 (8), 1925-1932.
- Magalhaes, L.C., Nalini Junior, H. A., Lima, A. C. & Coutrim, M. X. (2010) Determination of trace metals in suspended particulate matter (spm) in Ouro

Preto City, Minas Gerais. *Quim. Nova*, doi: 10.1590/S0100-40422010000300005.

- Malavolta, E.(1994) Micronutrientes e metais pesados: mitos,mistificação e fatos. São Paulo, *Produquímica*, 140p.
- Marschner, H. (1995) *Mineral nutrition of higher plants*. Academic Press, London.
- Mayer, A.L., Vihermaa, L., Nieminen, N., Luomi, A., Posch, M. (2009) Epiphytic macrolichen community correlates with modeled air pollutants and forest Conditions. *Ecological indicators* 9, 992-1000.
- Mazzoni-Viveiros, S.C. & Trufem, S.F.B. (2004) Efeitos da poluição aérea e edáfica no sistema radicular de *Tibouchinapulchra*Cogn. (Melastomataceae) em área de Mata Atlântica: associações micorrízicas e morfologia. *Revista Brasil. Bot.*, 27 (2), 337-348.
- Merlino, L. C. S., Melo, W. J., Macedo, F. G., Guedes, A. C. T. P., Ribeiro, M. H., Melo, V. P. & Melo, G. M. P.(2010). Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto.*Rev. Bras. Ciênc. Solo* [online]. Vol.34, n.6, pp. 2031-2039, doi:10.1590/S0100-06832010000600027
- Minuzzi, R. B., Sedyama, G.C., Barbosa, E.M. & Melo Junior J.C.F. (2007) Climatologia do comportamento do período chuvoso da região sudeste do Brasil. *Rev. bras. meteorol.*[online]. 22 (n.3), 338-344. doi: 10.1590/S0102-77862007000300007.
- Moreira,D., Tirabassi, T. (2004) Modelo matemático de dispersão de poluentes na atmosfera: um instrumento técnico para a gestão ambiental. *Ambiente & sociedade*, 7 (2), 159-172.
- Morselli L., Brusori, B., Passarini, F., Bernardi, E., Francaviglia, R., Gataleta, L., Marchionni, M., Aromolo, R., Benedetti, A. & Olivier, P. (2004). Heavy metals monitoring at a Mediterranean natural ecosystem of Central Italy. Trends in different environmental matrixes. *Environment International*, 30 (2), 173-181, doi:10.1016/S0160-4120(03)00170.
- Mota Filho, F.O., Pereira, E.C., Lima, E.S, Silva, N.H. & Figueiredo, R.C.B. (2007) Influência de poluentes atmosféricos em Belo Jardim (PE) utilizando *Cladoniaverticillaris* (líquen) como biomonitor. *Química Nova*, 30 (5), doi: 10.1590/S0100-40422007000500004
- Mrugesh, T., Dipa, L. & Manishika, G. (2011) Effect of lead on human erythrocytes: an in vitro study. *Acta Pol Pharm.* 68 (5), 653-656.

- Namdeo, A., Stringer, C. (2008). Investigating the relationship between air pollution, health and social deprivation in Leeds, UK. *Environmental International*, 34, 585-591.
- Nascimento, L.F.C. (2011). Air pollution and cardiovascular hospital admissions in a medium-sized city in São Paulo State, Brazil. *Braz J Med Biol Res*, 44 (7), 720-724.
- Nassar, C. A. G., Yoneshigue-Valentin, Y. (2006) Iron ore particles on four seaweed species from Camburi Beach (Espírito Santo state, Brazil). *Braz. j. Oceanografia*. 54 (2-3), 155-159.
- Nash III, T. H. (1996) Lichen Biology – Introduction, In *Lichen Biology*, Nash III, T. H., Cambridge University Press, Cambridge.
- Neidell, M.J. (2004) Air pollution, health, and socio-economic status: the effect of outdoor air quality on childhood asthma. *Journal of Health Economics*. Chicago, 23, 1209-1236.
- Nelson, L. S. (2002) *Toxicologic Emergencies*. 7th edition. New York, New York, USA.
- Oliveira, A. C.(1995). Ionic channels in plants: potassium transport. *Cienc. Rural*, 25 (1), 173-176.
- Ondráček J., Schwarza, J., Ždímalá, V., Andělováa, L., Vodičkaa, P., Bízekb, V., Tsaic, C.J., Chenc, S.C., Smolíka, J. (2011) Contribution of the road traffic to air pollution in the Prague city (busy speedway and suburban crossroads) *Atmospheric Environment*, 45 (29), 5090-5100, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.06.036
- Pacheco, A. M. G. & Freitas, M.C. (2003) Are lower epiphytes really that better than higher plants for indicating airborne contaminants? *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 259, 27–33. doi: 10.1023/B:JRNC.0000015801.51346.b7.
- Paye, H.S., Mello, J. W. V., Abrahão, W. A.P., Fernandes Filho, E. I., Dias, L. C. P., Castro, M. L. O., MeloS. B. & França, M. M. (2010). Reference quality values for heavy metals in soils from Espírito Santo State, Brazil. *Revista Brasileira de Ciências do Solo*. 34 (6), doi:10.1590/S0100-06832010000600028.
- Pedroso, A.N.V., Alves, E.S. (2008) Comparative leaf anatomy of *Nicotiana tabacum* L. (Solanaceae) cultivars sensitive and tolerant to ozone. *Acta Botanica Brasílica*. 22, n.1, doi: 10.1590/S0102-33062008000100003.

- Pereira, F.A.C., Lemos, M., Mauad, T., Assunção, J. V., Saldiva, P. H. N. (2011) Urban, traffic- related particles and lung tumors in urethane treated mice. *Clinics*, vol.66, no.6, p.1051-1054, doi:10.1590/S1807-59322011000600022.
- Pignati, W. A., Machado, J.M.H. & Cabral, J.F. (2007). Major rural accident: the pesticide “rain” case in Lucas do Rio Verde city – MT. *Ciênc. saúde coletiva* [online].12 (1), 105-114,doi: 10.1590/S1413-81232007000100014.
- Rademacher, P. (2003). Atmospheric Heavy Metals and Forest Ecosystems. *Federal Research Centre for Forestry and Forest Products*. 1-19.
- Ribeiro, J. S., Augusto, F., Ferreira, M.M.C. & Salva, T.J.G. (2010) Uso de perfis cromatográficos de voláteis de cafés arábicas torrados para a diferenciação das amostras segundo o sabor, o aroma e a qualidade global da bebida *Quim. Nova*, Vol. 33 (9) 1897-1904.
- Ribeiro, J. S. (2010) Prediction of different sensory attributes related to Brazilian arabica coffee quality using distinct Analytical methods and chemometric tools. Doctoral Thesis. State University of Campinas, Institute of Chemistry.
- Santos, L.G.R., Griffó, C.L.S. & Silva, A.G. (2010) Structure of a shrubby-herbaceous vegetation from a rock outcrop at Vitória Island, Espírito Santo, southeastern Brazil. *Natureza on line* 8 (1), 14-23.
- Sardeto, E.A., Costa, F. D. A., Costa, I. S. E. A., Roderjan, J. G., Discher, E., Schneider, R.A., Gomes, C. H. G., Colattusso, C., PrécomaD., Dumschl,A., Lopes, S. V. & Lea,j. (2006) Efficacy of AlCl<sub>3</sub> and ethanol in the prevention of calcification of fragments of porcine aortic wall fixed in GDA. *Rev Bras Cir Cardiovasc* [online]. 21 (4), 409-417, doi: 10.1590/S0102-76382006000400011.
- Shikanai, T., Müller-Moulé, P., Munekage, Y., Niyogi, K.K. & Pilon M. (2003) PPA1, a P-type ATPase of *Arabidopsis*, functions in copper transport in chloroplasts. *PlantCell* 15, 1333-1346.
- Singh, J., Agrawal, M. & Narayan, D. (1994) Relative susceptibility of two species of tropical fruit trees to thermal power plant emission. *Tropical Ecology* 35, 83-96.
- Smirjtkova, S., Ondrasovicova, O., Kaskova, A. & Laktiova, K. (2005) The effect of cadmium and lead pollution on human and animal health *Folia Veterinaria*, 49 (3) Supplementum S31-S32.
- Souza, C. M., Teixeira, I. R., Borem, A., Silva, G.F. (2003) Variação dos valores de pH e dos teores de carbono orgânico, cobre, manganês, zinco e ferro em profundidade em argissolo vermelho-amarelo, sob diferentes sistemas de preparo de solo. *Bragantia Campinas*, 62 (1), 119-126.

- Steven, H. C., Mulawa, P. A., Ball, J., Donase, C., Weibel, A., Sagebiel, J. C., Knap, K. D. & Snow, R. (1997) *Environ. Sci. Technol.*, 31 (12),3405–3412, doi: 10.1021/es9700257.
- Szczepaniak, K., Biziuk, M. (2003) Aspects of the biomonitoring studies using mosses and lichens as indicators of metal pollution. *Environmental Research*, 93, 221–230.
- Tomašević M., Aničić, M., Jovanović, L.J., Perić-Grujić, A., Ristić, M. (2011) Deciduous tree leaves in trace elements biomonitoring: A contribution to methodology. *Ecological Indicators*, 11 (6), 1689-1695.
- Turnlund, J, Keyes, W., Peiffer, G. & Scott, K. (1998) Copper absorption, excretion, and retention by young men consuming low dietary copper determined using stable isotope  $^{66}\text{Cu}$ . *Am J Clin Nutr*, 67, 1219-1225.
- Wang, J., Nakazato,T., Sakanishi, K., Yamada,O., Tao,H. & Saito, I. (2004) Microwave digestion with  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 514, 115-124, doi:10.1016/j.aca.2004.03.040.
- Wannaz, E.D., Pignata, M.L. (2006) Calibration of four Species of *Tillandsia* as air pollution biomonitors. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 53: 185-209.
- Whyte, A.L., Hook, G. R., Greening, G. E., Gibbs-Smith, E., Gardner, J. P. (2009). Human dietary exposure to heavy metals via the consumption of greenshell mussels (*Pernacanaliculus* Gmelin 1791) from the Bay of Islands, northern New Zealand. *Science of the Total Environment*, 407, 4348-4355.
- WHO - World Health Organization (2000) *Air Quality Guidelines for Europe*, 2.ed. Copenhagen: WHO regional publications. European series, No. 91.
- Wolterbeek, B. (2002) Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution*, 120, 11-21.
- Wu, F., Yang,W., Zhang,J. & Zhou,L.Q. Growth Responses and Metal Accumulation in an Ornamental Plant (*Osmanthus fragrans* var. *thunbergii*) Submitted to Different Cd Levels *ISRN Ecology*, doi:10.5402/2011/738138
- Yruela, I. 2005. Copper in plants. *Braz. J. Plant Physiol.* [online]. 17 (1), 145-156, doi: 10.1590/S1677-04202005000100011.
- Zhao, Z. Q., Zhu, Y. G. & Cai, Y. L. (2005) Effects of zinc on cadmium uptake by spring wheat (*Triticum aestivum*, L.): long-time hydroponic study and short-time  $^{109}\text{Cd}$  tracing study. *Journal of Zhejiang University*, 6 (7), 643–648.



Zhu, Y. G., Zhao, Z. Q., Li, H. Y., Smith, S. E. & Smith, F. A. (2003) Effect of zinc-cadmium interactions on the uptake of zinc and cadmium by winter wheat (*Triticum aestivum*) grown in pot culture. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 71 (6), 1289–1296.



<b>V2</b>	15	290	18,1	10970	25,91	9,54	289,1	7695	2798	82,9	1198	10,64	1484	39,22	7,28	27,39
<b>GP2</b>	16	336	23,3	9803	3,541	8,95	307,1	8115	4320	119,6	1949	10	2047	50,5	8,72	61,9
<b>C2</b>	17	349	103	10504	2,87	10,77	169,7	6637	4429	187,8	827	10	1578	66,7	1,295	40,84
<b>V4</b>	18	696	42,8	31419	25,14	7,23	835	4878	3598	162,3	1134	10,68	3003	94,7	13,2	31,53
<b>GP4</b>	19	1456	37,8	10987	24,61	6,82	2391	5516	3587	210,3	1509	10,03	2448	54,1	31,17	41,27
<b>C4</b>	20	981	151	14386	26,08	7,19	1436	4152	3733	407	1352	11,11	2057	79,2	30,38	29,32
	med	685	63	14678	18	8	905	6166	3744	195	1328	10	2103	64	15	39
	SD	463	53	8354	11	2	869	1581	590	114	381	0	564	20	13	13
<b>S1</b>	21	768	25,2	17268	23,24	19,34	612	5511	4361	64	8825	9,04	2110	74,1	43,6	62,5
<b>IFES1</b>	22	373	81,6	22697	16,05	11,24	677	5093	940	41,81	6226	6,02	1091	80,4	10,03	47,99
<b>UFES1</b>	23	493	174,6	23205	19,73	23,7	532	3029	3622	417,5	10519	8,77	2573	53,7	12,41	56,2
<b>S3</b>	25	230	12,8	10852	23,02	3,474	224,5	7742	2998	44,75	1531	11,07	1254	47,77	2,407	25,92
<b>IFES3</b>	26	239	182,5	37947	22,88	12,02	474,7	5432	2365	113,7	2019	9,32	2337	119,9	2,988	64,1
<b>UFES3</b>	27	414	86,0	17036	20,18	16,76	550	3471	3807	256,3	2338	8,83	1954	35,57	3,382	42,75
<b>UFESM3</b>	28	251	259,2	26785	16,07	7,41	584	5411	3081	420,1	1046	6,89	1604	68,1	4,465	36,49
	med	396	117	22256	20	13	522	5098	3025	194	4643	9	1846	69	11	48
	SD	192	91	8660	3	7	146	1544	1121	170	3859	2	552	28	15	14
<b>S2</b>	29	157	5,71	4703	3,671	7,61	183	9800	3389	22,68	1407	9	2004	23,41	6,01	28,74
<b>IFES2</b>	30	565	159,3	28295	3,244	17,11	380,3	8334	2362	65,9	1278	9	1757	85,7	2,608	61
<b>UFES2</b>	31	366	130,5	21264	23,88	12,46	467,2	2529	3200	423,9	2534	9,93	2667	46,93	3,666	39,22
<b>UFESM2</b>	32	128	177,3	24318	2,706	6,92	202,2	6993	3157	373,1	1784	9	1658	51,9	3,99	38,51
<b>S4</b>	33	407	20,3	18427	28,82	4,029	607	3983	3239	77,2	1162	11,74	1572	60,6	12,82	35,82
<b>IFES4</b>	34	335	95,4	27994	25,17	12,45	822	7358	3128	47,75	1058	11,43	1964	73,5	11,04	76,1
<b>UFES4</b>	35	672	161,1	23288	25,51	17,42	1726	1764	3990	654	1637	10,64	3185	57,2	21,84	45,73
	med	376	107	21184	16	11	627	5823	3209	238	1551	10	2115	57	9	46

	SD	198	70	8067	12	5	534	3070	478	246	503	1	594	20	7	16
<b>BJU1</b>	37	662	31,5	29002	26,52	23,6	881	4557	2922	74,2	13259	12,11	2192	86,5	12,24	70,7
<b>GA1</b>	39	616	30,8	27211	18,94	31,16	710	3185	2095	56,2	7848	7,55	1240	72,8	31,61	50,9
<b>BJU3</b>	40	233	16,8	22602	21,35	9,12	268,1	3282	3547	58,5	1931	10,2	1625	59	2,296	29,63
<b>IBES3</b>	41	322	58,2	33851	24,96	7,67	1022	4766	4026	45,92	1744	9,88	1711	92	7,92	30,53
<b>GA3</b>	42	184,5	16,4	24603	0,79	2,083	213,1	5077	2769	24,63	1263	0,849	1401	68,3	5,24	17,66
	media	403	31	27454	19	15	619	4173	3072	52	5209	8	1634	76	12	40
	desvio	221	17	4331	10	12	363	878	742	18	5246	4	363	13	12	21
<b>IBES2</b>	44	227	51,1	28749	2,691	10,44	706	4512	3794	44,27	1106	10	1513	87,2	4,954	43,62
<b>GA2</b>	45	237	46,5	31359	3,415	1,821	250,9	1913	2281	110,9	1963	10	1411	72	5,9	19,47
<b>BJU4</b>	46	266	22,7	30881	24,35	8,94	265,2	3368	3040	54,4	2558	10,85	1909	84,6	4,534	100,7
<b>IBES4</b>	47	343	104,7	40852	21,35	5,61	1268	2446	3906	67,8	987	10,38	1989	151,2	18,1	192
<b>GA4</b>	48	1020	36,1	25711	27,02	4,031	2555	4186	2635	58,5	1490	11,8	1305	55,2	53	57,9
	media	419	52	31510	16	6	1009	3285	3131	67	1621	11	1625	90	17	83
	desvio	339	31	5678	12	4	959	1108	710	26	648	1	306	36	21	68