



Karmel Beringui de Oliveira da Silva

**Avaliação da qualidade do ar na rodovia
Rio-Petrópolis (BR-040), considerando os
cenários de rotina e intervenções por obras**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em
Química da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do
grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof^a. Adriana Gioda

Co-orientador: Prof. Luiz Francisco Pires Guimarães Maia

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019



Karmel Beringui de Oliveira da Silva

**Avaliação da qualidade do ar na rodovia
Rio-Petrópolis (BR-040), considerando os cenários
de rotina e intervenções por obras**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Prof^a. Adriana Gioda

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Luiz Francisco P.G. Maia

Co-orientador

Departamento de Meteorologia – IGeo/UFRJ

Prof. José Marcus Godoy

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof. Carlos German Massone

Departamento de Química - PUC-Rio

Prof^a. Rachel Hauser-Davis

Fiocruz

Rio de Janeiro, 19 de fevereiro de 2019

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Karmel Beringui de Oliveira da Silva

Graduada em Química Licenciatura pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) em 2017. Possui experiência em práticas docentes e em análises químicas por espectrofotometria, espectrometria de massas e cromatografia iônica. Atua na área de Química Ambiental com foco em amostragem e caracterização de material particulado e biomonitoramento com plantas.

Ficha Catalográfica

Silva, Karmel Beringui de Oliveira da

Avaliação da qualidade do ar na rodovia Rio-Petrópolis (BR-040), considerando os cenários de rotina e intervenções por obras / Karmel Beringui de Oliveira da Silva ; orientador: Adriana Gioda ; co-orientador: Luiz Francisco P. G. Maia. – 2019.

135 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2019.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. PTS. 3. Qualidade do ar. 4. Biomonitoramento. 5. Composição química. I. Gioda, Adriana. II. Maia, Luiz Francisco P. G. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Dedico aos meus pais Neusa e Reinaldo, a minha irmã Kamila e ao meu namorado Erick pelo apoio e incentivo.

Agradecimentos

A Deus pela presença em todos os momentos da minha vida, consolo e segurança nos momentos de necessidade e capacitação para vencer os desafios.

Aos meus pais que sempre me incentivaram a alcançar sonhos maiores e me apoiaram em minhas decisões. A minha irmã pelo estímulo e apoio para continuar minha formação acadêmica. Ao meu namorado pelo incentivo para ingressar neste programa de Pós-graduação e por acreditar na minha capacidade.

A Professora Adriana Gioda, por me aceitar em seu grupo de pesquisa e por sua orientação durante o mestrado que possibilitou meu aprendizado e crescimento profissional.

Ao Professor Luiz Francisco P. G. Maia pela co-orientação, contribuindo para o aprofundamento da pesquisa e por fornecer as amostras.

A Professora Tatiana Saint’Pierre por permitir a utilização da infraestrutura do LABSPECTRO para realização de análises químicas. Ao Professor Ricardo Aucelio por permitir a utilização da estrutura do LEEA para preparo de amostra.

A Pesquisadora Rachel Hauser-Davis por colaborar com este trabalho permitindo análises bioquímicas em seu laboratório e contribuir na interpretação dos resultados.

A equipe do LEPA, Rita de Cássia, Fabíola, Karen e Amadeu, pela coleta, pesagem e armazenamento de amostras e pelo auxílio da catalogação das amostras.

Ao INMET, por fornecer os dados meteorológicos.

A Maria Fernanda, pelo auxílio na utilização do CI, na realização dos procedimentos experimentais e sugestões para desenvolvimento da pesquisa. A João Pedro Resende e Lúcia Sousa pelo auxílio na preparação de amostra. A Fernanda Monteiro pelo auxílio com os resultados nas análises bioquímicas. A Rafael Christian pelo auxílio com o ICP-MS.

A secretária de Pós-Graduação em Química, Fátima Almeida, que com dedicação e carinho auxilia os alunos nos procedimentos acadêmicos.

Aos meus colegas de turma que, juntos, cooperaram para a melhor compreensão dos conteúdos e aprovação nas disciplinas.

Aos colegas de laboratório, Alex, Elizanne, Enrique e Vinícius pela colaboração nas tarefas diárias e na realização deste trabalho.

A PUC-Rio pela bolsa de incentivo no primeiro ano de mestrado e estrutura física para o desenvolvimento da pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 001.

A FAPERJ pela bolsa de incentivo no segundo ano de mestrado.

A BIO-Rio pelo auxílio financeiro que custeou despesas de procedimentos experimentais e inscrição em evento acadêmico.

Resumo

Silva, Karmel Beringui de Oliveira; Gioda, Adriana; Maia, Luiz Francisco Pires Guimarães; **Avaliação da qualidade do ar na rodovia Rio-Petrópolis (BR-040), considerando os cenários de rotina e intervenções por obras**. Rio de Janeiro, 2019. 135 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este estudo pretende avaliar as influências do tráfego de rotina e da construção de um novo trecho da BR-040, entre Duque de Caxias e Petrópolis, na emissão e composição do material particulado (MP) da região. As obras foram iniciadas em 2014 e interrompidas em junho de 2016. Foram realizados o monitoramento tradicional de MP e biomonitoramento com *Tillandsia usneoides* e *Tillandsia stricta* transplantadas em seis locais de amostragem ao longo da rodovia. O Laboratório de Estudos de Poluição Atmosférica (LEPA) forneceu filtros contendo partículas totais em suspensão (PTS), coletadas entre 2014 e 2016. A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a cromatografia iônica (CI) foram utilizadas para a caracterização química das PTS. Em 2014 foram observadas as maiores concentrações médias de PTS nos pontos próximos ao pedágio. Em 2016 não houve diferença nas concentrações de PTS entre períodos com obras e em sua ausência. O elemento majoritário nas PTS foi Fe e os maiores fatores de enriquecimento (FE) foram obtidos para Cu, Cd e Ni. Os íons em maior concentração foram NO_3^- e SO_4^{2-} , associados a emissões veiculares. O biomonitoramento, realizado em 2018, revelou enriquecimento de Mn, Zn e Cd na maioria dos locais. A *T. stricta* apresentou maiores FE, que pode estar relacionado com os locais de origem ou fisiologia das plantas. Uma análise prévia de biomarcadores de estresse oxidativo revelou correlações entre metalotioneína e Fe, Mn, Co, Cu, Ni e Zn, indicando concentrações maiores que as fisiológicas para esses metais. As concentrações de outros biomarcadores como glutatona reduzida e H_2O_2 também foram avaliadas.

Palavras-chave

PTS; Qualidade do Ar; Biomonitoramento; Composição Química

Abstract

Silva, Karmel Beringui de Oliveira; Gioda, Adriana (Advisor); Maia, Luiz Francisco Pires Guimarães; **Evaluation of air quality in the Rio-Petrópolis highway (BR-040), considering the routine scenarios and interventions by road construction.** Rio de Janeiro, 2019. 135p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This study aims to evaluate the influence of daily traffic and road construction of a new stretch of BR-040, between Duque de Caxias and Petrópolis, in the emission and composition of the particulate matter (PM) of the region. The construction works started in 2014 and were interrupted in June 2016. The traditional monitoring of PM and biomonitoring with transplanted *Tillandsia usneoides* and *Tillandsia stricta* were conducted at six sampling sites along the highway. The Laboratory of Atmospheric Pollution Studies (LEPA) provided filters containing total suspended particulates (TSP), collected between 2014 and 2016. inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and ion chromatography (IC) were used to the chemical characterization of TSP. In 2014, the highest average concentrations of TSP were observed at points close to the toll. In 2016 there was no difference in TSP concentrations between periods with works and in their absence. The major element in the PTS was Fe and the greatest enrichment factors (FE) were obtained for Cu, Cd and Ni. The ions in higher concentrations were NO_3^- and SO_4^{2-} , associated with vehicular emissions. Biomonitoring, conducted in 2018, showed enrichment of Mn, Zn and Cd in most sites. *T. stricta* presented higher FE, which may be related to the sites of origin or physiology of the plants. A previous analysis of oxidative stress biomarkers revealed correlations between metallothionein and Fe, Mn, Co, Cu, Ni and Zn, indicating higher concentrations than the physiological ones for these metals. Concentrations of other biomarkers reduced glutathione and H_2O_2 were also evaluated.

Keywords

TSP; Air quality; Biomonitoring; Chemical Composition

Sumário

1	Introdução	21
1.1.	Poluentes atmosféricos	21
1.2.	Qualidade do ar	22
1.3.	Composição do material particulado	24
1.4.	Efeitos da poluição no ecossistema	25
1.5.	Biomonitoramento	26
1.6.	Biomarcadores de estresse oxidativo	28
1.7.	Impacto de obras de construção de rodovias na poluição atmosférica	28
1.8.	Monitoramento atmosférico no Rio de Janeiro	29
1.9.	Região de estudo	30
1.10.	Projeto das obras da Nova Subida da Serra	31
2	OBJETIVOS	33
2.1.	Objetivos gerais	33
2.2.	Objetivos específicos	33
3	METODOLOGIA	34
3.1.	Locais de amostragem de PTS, plantas e solos	34
3.2.	Amostragem de material particulado	36
3.3.	Amostragem de plantas	37
3.4.	Amostragem de solo	39
3.5.	Extração das amostras	39
3.5.1.	Extração ácida	39
3.5.2.	Extração aquosa de filtros	40
3.5.3.	Extração e quantificação de metalotioneína	41
3.5.4.	Extração e quantificação de glutathione reduzida	42
3.5.5.	Extração e quantificação de peróxido de hidrogênio	42
3.5.6.	Quantificação de proteínas totais	42
3.6.	Técnicas analíticas e condições utilizadas	43
3.6.1.	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	43
3.6.2.	Cromatografia	47
3.6.3.	Espectrofotometria	51
3.7.	Variáveis meteorológicas	53
3.8.	Controle de qualidade	53

3.9. Eficiência de extração	54
3.10. Avaliação estatística	54
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1. Dados meteorológicos	56
4.1.1. Precipitação	56
4.1.2. Velocidade e direção dos ventos	57
4.1.3. Umidade relativa	58
4.1.4. Origem das massas de ar	59
4.2. Concentração de PTS	59
4.2.1. Avaliação das concentrações diárias de PTS entre 2014 e 2016	59
4.2.2. Avaliação da concentração média anual de PTS entre 2014 e 2016	62
4.2.3. Avaliação da influência das obras na concentração de PTS em 2016	64
4.3. Controle de qualidade	64
4.4. Avaliação da eficiência de extração elementar	65
4.4.1. Avaliação da eficiência da extração total	68
4.5. Avaliação da composição química das PTS	70
4.5.1. Composição elementar	70
4.5.2. Fator de enriquecimento	75
4.6. Composição iônica	77
4.6.1. Balanço de íons	77
4.6.2. Contribuição iônica para a fração aquosa	78
4.6.3. Contribuição marinha	85
4.6.4. Possíveis fontes para íons de origem antrópica	86
4.7. Biomonitoramento	87
4.7.1. Concentração e fator de enriquecimento (FE) de metais em plantas	87
4.7.2. Avaliação da concentração de biomarcadores de estresse oxidativo	93
4.7.3. Avaliação de metais ligados a MT e GSH	95
5 CONCLUSÃO	99
6 REFERÊNCIAS	102
7 ANEXO I	107
7.1. Cromatograma de ânions	107
7.2. Cromatograma de cátions	108

8	ANEXO II	109
8.1.	Curvas analíticas de íons	109
8.2.	Curvas analíticas de elementos metálicos	112
9	ANEXO III	114
9.1.	Resultados dos extratos aquosos de PTS por pontos de amostragem	114
9.2.	Resultados dos extratos ácidos de PTS por pontos de amostragem	120
9.3.	Resultados dos extratos ácidos de plantas	126
9.4.	Resultados das análises dos biomarcadores	132
9.5.	Resultado do extrato ácido de solo	133
10	Anexo IV	134
10.1.	Dendrogramas	134
11	Anexo V	135
11.1.	Trajetórias de massas de ar	135

Lista de Figuras

Figura 1 - Mapa com projeto da Nova Subida da Serra (NSS) proposto pela Concer – adaptado. Fonte: Concer	31
Figura 2 - Trecho da BR-040 com localização dos pontos de amostragem; Fonte: autoria própria, 2018.	34
Figura 3 - Praça do pedágio inaugurada em junho de 2014 no km 102 da BR-040; Fonte: autoria própria, 2018.	36
Figura 4 - Amostradores Hi-Vol instalados em residências (a) Santo Antônio e estabelecimento comercial (b) Quitandinha	37
Figura 5 - (a) <i>Tillandsia usneoides</i> ; (b) <i>Tillandsia stricta</i> . Fonte: Autoria própria, 2018.	38
Figura 6 - Plantas instaladas em Santo Antônio (a) e Barreiro (b). Fonte: Autoria própria, 2018	38
Figura 7 - (a) Amostras homogeneizadas com tampão em homogeneizador Dounce; (b) extrato centrifugado; (c) sobrenadante; (d) microplaca com amostras para leitura	41
Figura 8- Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado - Nexlon 300X, PerkinElmer, EUA. Fonte: autoria própria, 2018	44
Figura 9 - Cromatógrafo de íons Dionex ICS 5000, Thermo Scientific. Fonte: autoria própria, 2018.	49
Figura 10 - Leitor de microplaca Asys Expert Plus, Biochrom e espectrofotômetro UV/Vis V-530, Jasco. Fonte: autoria própria, 2018.	52
Figura 11 - Precipitação registrada na estação de Xerém em 2016 para cada semana do mês (Dados: INMET)	56
Figura 12 - Precipitação registrada nas estações meteorológicas de Pico do Couto - Petrópolis e Xerém, em 2018, para cada semana do mês (Dados: INMET)	57
Figura 13 - Rosa dos ventos da estação de Xerém para o ano de 2016 (Dados: INMET)	57
Figura 14 - Rosa dos ventos de Petrópolis e Xerém entre março e outubro de 2018 (Dados: INMET)	58

Figura 15 - Umidade relativa das massas de ar na estação de Xerém em 2016 (Dados: INMET)	58
Figura 16 - Umidade relativa das massas de ar de Petrópolis e Xerém de março a outubro de 2018 (Dados: INMET)	58
Figura 17 - Trajetórias de massas de ar características na região da BR-040 entre Duque de Caxias e Petrópolis	59
Figura 18 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) obtidas em 2014, 2015 e 2016 em seis pontos de amostragem ao longo da BR-040	61
Figura 19 - Boxplot das concentrações de partículas totais em suspensão coletadas nos seis pontos de amostragem ao longo da BR-040	63
Figura 20 - Concentração média e desvio padrão de PTS nos períodos com presença e ausência de obras em 2016	64
Figura 21 - Média das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos elementos nas PTS	71
Figura 22 - Fator de enriquecimento dos elementos encontrados nas PTS com relação ao solo coletado na região	76
Figura 23 - Contribuição das espécies iônicas para a fração aquosa das PTS nos dois períodos avaliados	80
Figura 24 – Correlação linear entre os íons NO_3^- e SO_4^{2-} presente nas PTS coletadas em Contorno	86
Figura 25 – Correlação linear entre os íons NO_3^- e Ca^{2+} presente nas PTS coletadas em Santa Rosa	87
Figura 26 - Fator de enriquecimento para <i>T. usneoides</i> coletada na BR-040	88
Figura 27 - Fator de enriquecimento para as <i>T. usneoides</i> removidas do JBRJ	89
Figura 28 – Dendrograma representando o agrupamento de elementos nas 4 coletas de <i>T. usneoides</i> em Santo Antônio	90
Figura 29 - Dendrograma representando o agrupamento de elementos nas 4 coletas de <i>T. usneoides</i> em Jardim Botânico	90
Figura 30 - Fator de enriquecimento para <i>T. stricta</i> coletadas na BR-040	91
Figura 31 - Fator de enriquecimento para as <i>T. stricta</i> coletadas	

em Seropédica	92
Figura 32 - Concentração de metalotioneína em (a) <i>T. usneoides</i> e (b) <i>T. stricta</i>	94
Figura 33 - Concentração de glutathiona reduzida em (a) <i>T. usneoides</i> e (b) <i>T. stricta</i>	94
Figura 34 - Concentração de H ₂ O ₂ em (a) <i>T. usneoides</i> e (b) <i>T. stricta</i>	95
Figura 35 - Cromatograma do padrão de proteínas obtido em HPLC	96
Figura 36 - Cromatograma da amostra de <i>T. stricta</i> (a) e <i>T. usneoides</i> (b) coletadas em Barreiro obtido em HPLC	96
Figura 37 - Cromatograma com pico de metais associados à proteínas nas amostras de <i>T. usneoides</i>	97
Figura 38 - Cromatograma com pico de metais associados à proteínas nas amostras de <i>T. stricta</i>	98
Figura 39 - Cromatograma obtido na corrida de ânions do ponto <i>check</i> de 15 mg L ⁻¹	107
Figura 40 - Cromatograma obtido na corrida de cátions do ponto <i>check</i> de 15 mg L ⁻¹	108
Figura 41 - Curvas analíticas de cátions usadas nas análises por Cromatografia Iônica	109
Figura 42 - Curvas analíticas de ânions minoritários usada nas análises por Cromatografia iônica	110
Figura 43 - Curvas analíticas de ânions majoritários e fosfato usadas nas análises por Cromatografia Iônica	111
Figura 44 - Curvas analíticas de elementos metálicos usadas nas análises por ICP-MS	112
Figura 45 - Curvas analíticas de elementos metálicos usadas nas análises por ICP-MS	113
Figura 46 - Curva analítica de ferro usadas nas análises por ICP-MS	113
Figura 47 - Dendrograma representando o agrupamentos dos elementos metálicos em <i>T. usneoides</i> em Barreiro	134
Figura 48 - Dendrograma representando o agrupamentos dos elementos metálicos em <i>T. usneoides</i> em Santa Rosa	134
Figura 49 - Trajetórias de massa de ar obtidas para 1 semana antes da coleta 1 (A); coleta 2 (B); coleta 3 (C); coleta 4 (D)	135

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Localização e características dos pontos de amostragem na BR-040	35
Tabela 2 - Condições Operacionais do ICP-MS Perkin Elmer, Nexlon 300X	44
Tabela 3 - Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para filtros por ICP-MS	46
Tabela 4 - Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para plantas por ICP-MS	47
Tabela 5 - Condições operacionais para as análises por SEC-HPLC	48
Tabela 6 - Condições Operacionais do Cromatógrafo de Íons	49
Tabela 7 - Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) Instrumental e do Método para Cromatografia de Íons	51
Tabela 8 - Condições operacionais do leitor de micrplaca Asys Expert Plus, Biochrom	53
Tabela 9 - Recuperação dos Materiais de Referência Certificados - Urban Dust e Buffalo River Sediment	66
Tabela 10 - Recuperação dos Materiais Certificados de Referência - Folha de Maçã e Folha de Tomate	68
Tabela 11 - Percentuais (%) de recuperação obtidos na extração total dos materiais cerificados	69
Tabela 12 - Correlação de Metais encontrados em PTS de Amazonas	73
Tabela 13 - Correlação de Metais encontrados em PTS de Barreiro	73
Tabela 14 - Correlação de Metais encontrados em PTS de Contorno	73
Tabela 15 - Correlação de Metais encontrados em PTS de Quitandinha	74
Tabela 16 - Correlação de Metais encontrados em PTS de Santo Antônio	74
Tabela 17 - Correlação de Metais encontrados em PTS de Santa Rosa	74
Tabela 18 – Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons em amostra de PTS coletadas no período de obras na BR-040	83
Tabela 19 - Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons em amostra de PTS coletadas no período com ausência de obras na BR-040	84

Tabela 20 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Santo Antônio em 2016	114
Tabela 21 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Barreiro em 2016	115
Tabela 22 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Santa Rosa em 2016	116
Tabela 23 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Amazonas em 2016	117
Tabela 24 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Quitandinha em 2016	118
Tabela 25 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Contorno em 2016	119
Tabela 26 - Concentrações diárias (ng m^{-3}) de elementos metálicos nas partículas coletadas em Santo Antônio em 2016	120
Tabela 27 - Concentrações diárias (ng m^{-3}) de elementos metálicos nas partículas coletadas em Barreiro em 2016	121
Tabela 28 - Concentrações diárias (ng m^{-3}) de elementos metálicos nas partículas coletadas em Santa Rosa em 2016	122
Tabela 29 - Concentrações diárias (ng m^{-3}) de elementos metálicos nas partículas coletadas em Amazonas em 2016	123
Tabela 30 - Concentrações diárias (ng m^{-3}) de elementos metálicos nas partículas coletadas em Quitandinha em 2016	124
Tabela 31 - Concentrações diárias (ng m^{-3}) de elementos metálicos nas partículas coletadas em Contorno em 2016	125
Tabela 32 – Concentração (mg kg^{-1}) de elementos metálicos em <i>T. usneoides</i> de Santo Antônio de Barreiro	126
Tabela 33 - Concentração (mg kg^{-1}) de elementos metálicos em <i>T. usneoides</i> de Santa Rosa e Amazonas	127
Tabela 34 - Concentração (mg kg^{-1}) de elementos metálicos em <i>T. usneoides</i> de Quitandinha e Contorno	128
Tabela 35 - Concentração (mg kg^{-1}) de elementos metálicos em <i>T. usneoides</i> do Jardim Botânico	129
Tabela 36 - Concentração (mg kg^{-1}) de elementos metálicos em <i>T. stricta</i> de Barreiro e Santa Rosa	130

Tabela 37 - Concentração (mg kg ⁻¹) de elementos metálicos em <i>T. stricta</i> de Contorno e Seropédica	131
Tabela 38 - Concentrações (μmol g ⁻¹) dos biomarcadores em <i>T. usneoides</i>	132
Tabela 39 - Concentrações (μmol g ⁻¹) dos biomarcadores em <i>T. usneoides</i>	132
Tabela 40 - - Concentrações (μmol g ⁻¹) dos biomarcadores em <i>T. stricta</i>	132
Tabela 41 - Concentração (mg kg ⁻¹) de elementos metálicos no solo coletado nos pontos de amostragem	133

Lista de Equações

Equação 1 - Cálculo do Limite de Detecção Instrumental	45
Equação 2 - Cálculo do Limite de Quantificação Instrumental	45
Equação 3- Cálculo do Limite de Detecção do Método	46
Equação 4 - Cálculo do Limite de Quantificação do Método	46
Equação 5 - Cálculo do Limite de Detecção Instrumental do CI	50
Equação 6 - Cálculo do Limite de Quantificação Instrumental do CI	50
Equação 7 - Cálculo do Fator de Enriquecimento (ÇEVIK et al., 2009)	75
Equação 8 - Correção da Concentração dos Elementos	76
Equação 9 - Cálculo da concentração equivalente de íons ($\mu\text{g mol}^{-1} \text{ m}^{-3}$)	77
Equação 10 - Cálculo da contribuição não marinha em $\mu\text{g m}^{-3}$ de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , SO_4^{2-} e Cl^{-}	85
Equação 11 - Cálculo do fator de enriquecimento em plantas	88

Lista de Abreviaturas

APA – Área de proteção ambiental

BSA – Albumina bovina sérica, do inglês *Bovine serum albumin*

CAM – Metabolismo ácido das crassuláceas, do inglês, *Crassulacean acid metabolism*

CI – Cromatógrafo de íons

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

Concer – Companhia de Concessão Rodoviária Juiz de Fora – Rio de Janeiro

COV – Compostos orgânicos voláteis

DTNB - 5,5' ditio – bis – (2 – ácido nitrobenzóico)

EDTA – Ácido etilenodiamínico tetra-acético

EE – Eficiência de extração

EPA – Agência de Proteção Ambiental, do inglês, *Environmental Protection Agency*

EROs – Espécies reativas de oxigênio

FE – Fator de enriquecimento

GSH – Glutathiona reduzida, do inglês *reduced glutathione*

Hi-Vol – Amostrador de grande volume, do inglês, *High volume air sampler*

HYSPLIT – *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories*

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

ICP-MS – Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *Inductively coupled plasm with mass spectrometry*

ICP-OES – Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *Inductively coupled plasm with optical emission spectrometry*

INEA - Instituto Estadual do Ambiente

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia

JBRJ – Jardim Botânico do Rio de Janeiro

LEPA – Laboratórios de Estudos de Poluição do Ar

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

MP – Material particulado

MP₁₀ – Material particulado com diâmetro menor que 10 µm

MP_{2,5} – Material particulado com diâmetro menor que 2,5 µm

MRC – Material de referência certificado, do inglês *Standard Reference Material* (SRM)

MT – Metalotioneína

NSS – Nova Subida da Serra

nss – *non sea salt*

OMS – Organização Mundial da Saúde

PARNASO – Parque Nacional da Serra dos Órgãos

PBA – Plano básico ambiental

PE – Perkin Elmer

PES – Poliestirenosulfona

PRONAR – Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar

PTS – Partículas totais em suspensão

REBio – Reserva Biológica

SEC - HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência por exclusão de tamanho, do inglês *Size-exclusion high performance liquid chromatography*

TCA – Ácido tricloroacético, do inglês *Thricloroacetic acid*

1 Introdução

1.1. Poluentes atmosféricos

A atmosfera é composta de gases e particulados, sendo que a maior parte dos gases apresentam proporções similares, considerando uma variação espaço-temporal, como O_2 e N_2 . Outros gases, encontrados em menores concentrações, apresentam variação espaço temporal e são relevantes para o estudo da poluição atmosférica (Jacobson, 2002). Os poluentes atmosféricos são substâncias emitidas no ar por fontes naturais ou antropogênicas que podem representar algum risco para a saúde humana ou meio ambiente (Zhang et al., 2013). Os principais poluentes atmosféricos são: CO, SO_2 , NO_x , compostos orgânicos voláteis (COV) e material particulado (Gulia et al., 2015).

O material particulado (MP), também denominado aerossol, é composto por partículas líquidas ou sólidas com diâmetro de até 100 μm que ficam suspensas no ar. Podem ser classificados como aerossóis, poeiras, fumos, “*sprays*”, cinzas e nevoeiros. Além de ser considerado um dos principais poluentes atmosféricos, o MP participa de diversos fenômenos de importância climática, como a atuação como núcleos de condensação na formação de nuvens, auxílio na precipitação, contribuição para o albedo, podendo atuar refletindo ou absorvendo a luz solar incidente no planeta. Além disso, podem atuar nas trocas oceano – troposfera (Alves, 2005; Pöschl, 2005).

As partículas totais em suspensão (PTS) são todas as partículas suspensas, que apresentam diâmetro aerodinâmico menor que 100 μm . Essas partículas podem ser coletadas utilizando uma amostrador de grande volume (do inglês “*Hi-Vol*”) que seleciona partículas com diâmetro entre 10 e 50 μm (Datta et al., 2016; “Resolução CONAMA N°3/90 de 28 de junho de 1990”, 1990). As PTS podem ser divididas em dois grupos principais de acordo com o diâmetro: o material particulado grosso (MP_{10}), composto por partículas inaláveis, pois apresentam diâmetro menor que 10 μm e podem penetrar no sistema respiratório, atingindo a laringe, e o material particulado fino ($MP_{2,5}$), as partículas respiráveis, pois seu diâmetro menor que 2,5 μm penetra mais profundamente o sistema respiratório, atingindo os pulmões (Alves, 2005; Pöschl, 2005).

O MP encontrado na atmosfera apresenta diferentes fontes de emissão, que contribuem para a heterogeneidade de sua composição e tamanho (Alves, 2005). O MP primário é emitido diretamente para a atmosfera e MP secundário é formado na atmosfera por processos de nucleação ou condensação. Para completar o ciclo do material particulado, ele pode retornar a superfície da Terra por meio da deposição úmida, quando as partículas atuam como núcleo de condensação, auxiliando na formação de nuvens e consequentemente da chuva. A precipitação é o principal meio de remoção dessas partículas da atmosfera, pois retira também as partículas suspensas no ar e que não atuaram na formação das nuvens. A deposição seca, que ocorre pela ação da gravidade, apresenta menor relevância numa escala global de remoção de poluentes, no entanto pode ser considerada para monitoramento local da qualidade do ar, avaliando potenciais efeitos a saúde e ao ecossistema de uma determinada região (Pöschl, 2005).

1.2. Qualidade do ar

Nos últimos anos, estudos relacionados à poluição ambiental têm recebido atenção da comunidade científica devido a crescente emissão de poluentes. A contínua urbanização, que provoca aumento das cidades, é um dos principais fatores que contribuem para o aumento das fontes de emissão de poluentes (Mateus et al., 2013; Santos et al., 2017). A qualidade do ar é um tema de grande importância, principalmente nos grandes centros urbanos, nos quais os poluentes não se encontram uniformemente dispersos, resultando na formação de pontos com altas concentrações (Gulia et al., 2015).

O MP pode apresentar grande variedade de fontes de emissão. As principais fontes naturais são a ressuspensão do solo, erupções vulcânicas e aerossol marinho (Alves, 2005). No entanto, as fontes antropogênicas vêm aumentando sua contribuição ao longo das décadas, principalmente devido a rápida urbanização, crescimento dos sistemas de transportes e ao desenvolvimento industrial e tecnológico. Além da queima de combustíveis fósseis e das atividades industriais, as construções também são importantes fontes de material particulados em centros urbanos (Al-Thani et al., 2018).

Devido à preocupação com os danos que a poluição ambiental pode causar à saúde da população e ao meio ambiente, diversos países criaram órgãos ambientais com o objetivo de estabelecer limites para os poluentes. Uma das agências pioneiras a estabelecer padrões para a qualidade de ar foi a

Environmental Protection Agency (EPA) criada nos Estados Unidos em 1970 (Al-Thani et al., 2018). Os limites estabelecidos pela EPA foram utilizados como referência para elaboração da legislação de outros países ao redor do mundo, incluindo o Brasil. Nos dias de hoje, os padrões da EPA, juntamente com os da Organização Mundial da Saúde (OMS) são referências em estudos acadêmicos, uma vez que as legislações existentes em vários países apresentam padrões com valores defasados ou não incluem poluentes mais recentes (Gulia et al., 2015).

No Brasil, foi criado em 1989 o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), que visava o desenvolvimento social e econômico de forma sustentável, estabelecendo limites para os principais poluentes de forma a não comprometer a qualidade do ar (Resolução CONAMA Nº 5/1989 de 15 de junho de 1989, Brasil). Em 1990, uma resolução (RE 03/1990) do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) entrou em vigor. Além de estabelecer padrões para fumaça e os gases CO, NO₂ e SO₂, essa resolução também incluiu limites para PTS e MP₁₀, sendo os limites diários de 240 µm m⁻³ e 150 µm m⁻³ e os limites anuais de 80 µm m⁻³ e 50 µm m⁻³, respectivamente (Resolução CONAMA Nº3/90 de 28 de junho de 1990, Brasil). Essa resolução vigorou até 2018, quando em novembro, uma nova resolução (RE 491/2018) entrou em vigor, com padrões atualizados e maior número de poluentes. Os padrões intermediários estabelecidos para PTS não sofreram alteração, mas os padrões para MP₁₀ mudaram para 120 µm m⁻³ (anual) e 40 µm m⁻³ (diário). Além disso foram incluídos padrões para MP_{2,5}, 60 µm m⁻³ (anual) e 20 µm m⁻³ (diário) (“Resolução nº 491/18 de 18 de novembro de 2018”, 2018). Ficou estabelecido que os valores para padrões finais de qualidade do ar seriam aqueles recomendados pela OMS, que são 50 µm m⁻³ e 25 µm m⁻³ para concentrações diárias de MP₁₀ e MP_{2,5} e 20 µm m⁻³ e 10 µm m⁻³ para médias anuais (WHO, 2005) (“Resolução nº 491/18 de 18 de novembro de 2018”, 2018).

Para que as agências governamentais que fazem o controle da qualidade do ar estabeleçam padrões de qualidade do ar e planejem programas de monitoramento é importante a participação da comunidade acadêmica que deve atuar gerando conhecimento acerca das fontes de emissão, processos de formação e remoção dos poluentes da atmosfera e dos riscos que eles podem oferecer ao meio ambiente. A partir dessas informações as leis poderão ser elaboradas de forma a garantir a qualidade do ar, evitando danos ambientais (Gulia et al., 2015; Pöschl, 2005).

1.3. Composição do material particulado

Os níveis e a composição química do MP dependem de fatores meteorológicos, topográficos, das fontes de emissão e do tamanho das partículas (Gioda et al., 2011). Todas essas variáveis contribuem para a heterogeneidade na composição do particulado, o que representa um desafio em sua caracterização (Alves, 2005). De acordo com as substâncias que compõem o MP e de suas concentrações nas partículas, o MP pode representar danos aos ecossistemas após a deposição, uma vez que tais substâncias podem ser incorporadas ao solo ou absorvidas pela fauna e flora.

Os principais constituintes do MP são os compostos de carbono, que podem ser classificados em: carbono orgânico, inorgânico ou elementar, também denominado, *black carbon*. Os compostos orgânicos e o carbono elementar podem reagir com ácidos presentes na atmosfera ou sofrer fotooxidação originando espécies mais solúveis em água, facilitando sua incorporação ao meio ambiente (Pöschl, 2005).

Além dos compostos de carbono, outros constituintes importantes são as espécies solúveis em água, que podem representar mais de 30 % do material particulado (Shen et al., 2009). Dentre esses componentes destacam-se os íons NO_3^- e SO_4^{2-} que são marcadores de emissão veicular além de Cl^- e NH_4^+ . Esses íons desempenham papel relevante no controle da acidez das chuvas (Gioda et al., 2011; Xiu et al., 2004). Embora em ambientes urbanos o interesse seja maior nas emissões de origem antropogênica, em locais próximos a costa o *spray* marinho é uma importante fonte de íons para a atmosfera, contribuindo para a concentração de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- e SO_4^{2-} (Mateus e Gioda, 2017; Wang e Shooter, 2001).

O MP pode ainda apresentar em sua composição elementos metálicos em concentrações a nível de traços, que estão associados as atividades industriais, emissão veicular ou ressuspensão do solo, como Fe, Al, Mn, Zn, Ni, Cd, Cr e Pb (Bilos et al., 2001). Dentre esses elementos, aqueles que são provenientes da crosta possuem maior afinidade com partículas maiores, enquanto que os oriundos de queima de combustíveis fósseis e atividades industriais são mais comumente associados com partículas menores (Al-Thani et al., 2018; Song e Gao, 2011).

Embora muitos estudos tenham sido realizados para avaliar a contribuição das emissões veiculares e industriais na concentração desses elementos no material particulado, muitos deles se concentram nas emissões geradas na

queima de combustíveis fósseis (Hays et al., 2011; Lin et al., 2005; Song e Gao, 2011). Recentemente, alguns estudos têm buscado avaliar a contribuição das emissões veiculares que não estão relacionadas com a queima de combustível e sim ao desgaste de freios, uso de catalisadores, pneus e outros componentes dos carros, bem como a ressuspensão da poeira da estrada pelo trânsito dos veículos e construções (Lin et al., 2005; Pant et al., 2015; Pant e Harrison, 2013).

1.4. Efeitos da poluição no ecossistema

A fração mais fina do material particulado representa maior risco à saúde, devido ao seu maior poder de penetração e sua composição associada a substâncias de origem antropogênica. Por esse motivo, muitos estudos têm avaliado a relação entre a exposição a essas partículas e casos de doenças respiratórias, cardiovasculares e câncer (Gioda et al., 2011; Hays et al., 2011; Lin et al., 2005; Mateus et al., 2013; Song e Gao, 2011). No entanto, as partículas mais grossas podem representar riscos para o meio ambiente, uma vez que seus componentes podem ser incorporados ao solo ou absorvidos pelas plantas (Datta et al., 2016; Rai, 2016). Embora exista preocupação com os riscos para a saúde humana e comprometimento da visibilidade, efeitos mais prejudiciais podem ser causados aos ecossistemas, provocando redução da biodiversidade a longo prazo (Grantz et al., 2003).

O efeito do material particulado para o meio ambiente depende, principalmente, da composição e tamanho das partículas e da superfície na qual elas serão depositadas (Grantz et al., 2003). De acordo com a composição do MP, eles poderão atuar como fonte de nutrientes ou poluentes para os ecossistemas (Gioda et al., 2011). O tamanho das partículas está relacionado com a via de deposição. A fração mais grossa tende a ser depositada pela via seca e próxima a fonte de emissão, enquanto a fração mais fina será depositada pela via úmida, podendo viajar longas distâncias dependendo das massas de ar (Grantz et al., 2003; Pöschl, 2005).

Ecossistema pode ser definido como o conjunto de organismos vivos e elementos abióticos e a interação entre eles em uma determinada região. Grande parte dos estudos sobre a relação entre a poluição atmosférica e os ecossistemas visam avaliar a contribuição dos organismos vivos, principalmente plantas, na remobilização de poluentes (Escobedo et al., 2011). Alguns desses estudos revelam a capacidade de algumas plantas atuarem como filtros, uma vez que elas

estão constantemente expostas aos poluentes e apresentam a capacidade de capturar gases e partículas da atmosfera (ChenLixin et al., 2016; Rai, 2016)

Embora as vegetações possam ser utilizadas como ferramenta para o controle da qualidade do ar, a absorção e deposição de poluentes na superfície de suas folhas podem causar danos às espécies vegetais. A exposição contínua de plantas ao MP causa danos que variam de acordo com a sensibilidade das plantas, podendo ocasionar mudanças visíveis ou variações nos processos bioquímicos (Rai, 2016).

A deposição do material particulado na superfície das folhas das plantas pode causar bloqueio dos estômatos, comprometendo as trocas gasosas. A absorção de componentes das partículas, como os metais, pode causar alterações nos processos fisiológicos, provocando distúrbios na produção de proteínas e enzimas, comprometendo a produção e crescimento das espécies. O material particulado pode ainda se depositar no solo, onde seus componentes serão incorporados, possibilitando a absorção pelas raízes das plantas ou diminuindo as comunidades de fungos e bactérias responsáveis pela decomposição da matéria orgânica (Rai, 2016).

1.5. Biomonitoramento

Biomonitoramento é um processo utilizado para realizar a avaliação da qualidade ambiental utilizando organismos vivos. Os biomonitores são organismos que reagem a perturbações ambientais de maneiras diversas (Figueiredo et al., 2007). Os bioindicadores são espécies que fornecem informações qualitativas, apresentando variações morfológicas que indicam a presença de poluentes em uma determinada região, como os musgos que diminuem sua comunidade quando expostos a poluentes em altas concentrações (Rai, 2016). Os bioacumuladores são espécies que fornecem informações quantitativas, uma vez que acumulam os poluentes emitidos para o meio ambiente em seus tecidos (Conti e Cecchetti, 2001; Figueiredo et al., 2007). Para que uma espécie seja considerada adequada para o biomonitoramento, deve apresentar larga distribuição geográfica, responder rapidamente à exposição aos poluentes, ser resistente a concentrações elevadas de poluentes, apresentar boa correlação entre a concentração de poluentes em seus tecidos e dos ambientes nos quais foram expostas, dentre muitos outros fatores (Conti e Cecchetti, 2001; Onianwa, 2001).

O monitoramento atmosférico tradicional, com amostradores Hi-vol, requer equipamentos de custo elevado, o que diminui as áreas monitoradas. A utilização

de plantas como biomonitoradores é uma alternativa adequada para suprir a deficiência no monitoramento da qualidade do ar. Além de apresentar baixo custo, o biomonitoramento permite a avaliação da poluição por períodos mais prolongados e possibilita a avaliação da fração biodisponível dos poluentes (Wannaz et al., 2006). O biomonitoramento passivo consiste na utilização de espécies endêmicas de uma determinada região, esse tipo de abordagem não requer tratamentos prévios para as plantas. O biomonitoramento ativo promove o transplante de plantas que são removidas de um local considerado não poluído para a região a qual se deseja monitorar. Neste caso é necessário que as plantas sejam instaladas em locais adequados as suas necessidades, como incidência de luz e umidade (Falla et al., 2000).

As espécies mais largamente utilizadas como biomonitoradores atmosféricos são os musgos, líquens e bromélias (Figueiredo et al., 2007). Essas espécies são plantas epífitas, ou seja, não apresentam vasos para condução de nutrientes, obtendo da atmosfera água e as substâncias necessárias a seu desenvolvimento, por trocas gasosas, ou deposição seca e úmida (Onianwa, 2001). A *Tillandsia*, é um gênero da família das Bromeliaceae, que se desenvolve independente do solo, realizando a fotossíntese por meio do metabolismo ácido das crassuláceas (CAM), o que favorece a reserva de água por meio da redução da transpiração. A obtenção dos nutrientes é feita pelos tricomas diretamente do ar (Techato et al., 2014).

Estudos relacionados ao biomonitoramento atmosférico começaram em 1960 utilizando musgos. Ao longo das décadas outras espécies foram avaliadas para a utilização em biomonitoramentos. No Brasil, a *Tillandsia usneoides* é a principal espécie usada como biomonitor atmosférico, majoritariamente para avaliação da concentração de elementos metálicos na atmosfera. O primeiro estudo visava a determinação de Hg na região de uma fábrica de produção de NaOH por meio da eletrolise de NaCl utilizando eletrodo de Hg como cátodo (Calasans e Malm, 1997). Embora o primeiro estudo sobre biomonitoramento tenha sido realizado há muitas décadas, essa abordagem ainda não foi muito explorada no Brasil. Alguns estudos mais recentes foram realizados em regiões metropolitanas como Rio de Janeiro, São Paulo e Salvador com a intenção de avaliar emissões antropogênicas e suas possíveis fontes. (Alves et al., 2008; Figueiredo et al., 2007; Vianna et al., 2011). A qualidade do ar no entorno de uma importante indústria de aço também foi avaliada utilizando o biomonitoramento passivo com *Struthanthus flexicaulis* e ativo com *Tillandsia usneoides* (de Paula et al., 2015; Santos et al., 2017).

1.6. Biomarcadores de estresse oxidativo

A utilização de plantas para avaliar os níveis de poluição de uma determinada região, permite também verificar os danos causados a estes organismos (Rai, 2016). Quando as plantas são expostas a elevadas concentrações de metais estão sujeitas a absorverem espécies tóxicas ou gerar deshomeostase de elementos, causada pela absorção excessiva de metais essenciais. Para manter níveis toleráveis desses elementos químicos, as plantas utilizam alguns mecanismos de defesa que atuam removendo os metais por complexação e ativando o sistema antioxidante (Santosa, 2016; Tripathi et al., 2015).

Alguns biomarcadores, que participam dos mecanismos de defesa das plantas podem ser monitorados para avaliação dos efeitos causados pela exposição a espécies metálicas. A metalotioneína (MT) é uma proteína rica em cisteína que atua no processo de destoxificação de metais, por meio da complexação, e na diminuição do estresse oxidativo (Santosa, 2016; Tripathi et al., 2015). A glutatona reduzida (GSH) é uma proteína antioxidante que atua na prevenção da formação de espécies reativas de oxigênio (EROs) (Hauser-Davis et al., 2015). O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é uma das principais EROs, que devido ao tamanho pequeno atravessa as membranas com facilidade difundindo os danos moleculares (Barbosa et al., 2014).

1.7. Impacto de obras de construção de rodovias na poluição atmosférica

Os poluentes atmosféricos podem apresentar fontes variadas (Zhang et al., 2013). Em ambientes urbanos uma das principais fontes são os veículos, que embora não sejam fontes fixas de poluição, estão constantemente presentes. As emissões geradas por atividades de construção podem contribuir consideravelmente para a emissão de poluentes de uma determinada região, sendo considerada uma fonte local e temporária. A crescente urbanização e modernização dos centros urbanos tem demandado obras de construção ou manutenção, aumentando assim, a importância desse setor da economia para a emissão de poluentes atmosféricos (Faber et al., 2015).

Durante um projeto de construção, as obras passam por diferentes fases, o que provoca alterações nos perfis de emissão (Woskie et al., 2002). As principais atividades que contribuem para emissão de MP durante obras são: transporte de

material de construção, perfuração, escavação e compactação do solo. Essas atividades tendem a emitir partículas com tamanhos maiores contendo elementos que fazem parte da composição do solo da região (Faber et al., 2015). Além das atividades inerentes as construções, o maquinário utilizado, em sua maioria, é movido a diesel, o que leva ao incremento na concentração dos poluentes gerados pela queima de combustíveis fósseis (Woskie et al., 2002).

Um estudo realizado durante a construção de um prédio comercial em Hong Kong revelou que os poluentes emitidos em maior quantidade durante a execução de todo o projeto foi CO e CO₂. Com relação a emissão de MP, a etapa de transporte de material de construção representou 35 % de todo material particulado emitido durante as obras. Somando o transporte com a operação e manutenção e eliminação dos resíduos de construção obteve-se aproximadamente 90 % da emissão de MP (Zhang et al., 2013).

1.8. Monitoramento atmosférico no Rio de Janeiro

No estado do Rio de Janeiro, o Instituto Estadual do Ambiente (INEA) é responsável pelo monitoramento atmosférico desde 1967. Atualmente, o INEA possui 23 estações para o monitoramento diário de espécies gasosas e 63 amostradores de material particulado (PTS, PM₁₀ e PM_{2,5}) para monitoramento semanal de acordo com o protocolo estabelecido pela EPA. Além dessas estações, empreendimentos particulares com potencial de poluição elevado possuem estações cujos dados são transmitidos para o INEA por meio do Licenciamento Ambiental. As estações no INEA estão concentradas nas regiões metropolitana, do médio paraíba e norte fluminense devido à forte influência das fontes móveis e maior concentração populacional nesses locais (INEA).

Além do monitoramento realizado pelo órgão estadual, a prefeitura da cidade do Rio de Janeiro também possui seu programa de monitoramento da qualidade do ar, o MonitorAr, implantado em 2008. A necessidade do monitoramento municipal se justifica pelo fato da cidade do Rio de Janeiro ser a capital do estado, apresentando a maior concentração populacional e abrigando um grande número de empresas do setor industrial e comércio o que implica no aumento do tráfego de veículos na cidade. O Programa MonitorAr conta com 8 estações automáticas que monitoram gases e MP continuamente, emitindo boletins diários, permitindo o acesso da população as condições de qualidade do ar (PREFEITURA DO RIO DE JANEIRO).

1.9. Região de estudo

A BR-040 é uma rodovia federal que faz a ligação entre Brasília, DF, e Rio de Janeiro, RJ, com extensão de 1200 km, passando por Goiás e Minas Gerais. Esta rodovia representa grande importância para o estado do Rio de Janeiro, pois, além de conectar as regiões metropolitana e serrana, também é um dos principais acessos ao estado. Dessa forma, a rodovia permite a conexão entre duas grandes metrópoles, Rio de Janeiro e Belo Horizonte, e faz o escoamento de produtos entre o litoral, zona da mata e planalto central (Concer e UFRRJ, 2011).

O trecho da BR-040 localizado entre Duque de Caxias e Petrópolis compõe uma parte da Rodovia Washington Luís, construída na década de 1930 e modificada em 1950. Ao longo dos anos a mudança nas vias de escoamento de produtos do sistema ferroviário para o rodoviário levou ao aumento da demanda de veículos de cargas. Somado ao fato do traçado da via não cumprir os requisitos para o enquadramento em estrada de classe I-A de região montanhosa, a concessão da rodovia à iniciativa privada em 1996 previa sua modernização, com inauguração da nova estrada até 2017 (Concer e UFRRJ, 2011).

Uma grande extensão da rodovia está inserida no bioma da Mata Atlântica, em uma região com consideráveis áreas remanescentes de floresta, apresentando montanhas, vales, rios e diversificada biota. Por ser o trecho mais bem preservado do Rio de Janeiro, abriga grandes unidades de conservação ambiental, como a Reserva Biológica do Tinguá (REBIO Tinguá), o Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO), a Área de Proteção Ambiental de Petrópolis (APA Petrópolis), além de outras reservas de menor porte. Além da proximidade com diferentes reservas, a rodovia está situada no Corredor de Biodiversidade da Serra do Mar, que faz a ligação entre REBIO e PARNASO, o que implica na preocupação com o consumo sustentável dos recursos naturais. Por esse motivo, obras programadas para a região devem contar com programas de monitoramento ambiental que visem avaliar o impacto das atividades na pista no meio ambiente (Concer e UFRRJ, 2011).

O Plano Básico Ambiental (PBA) para as obras de construção da Nova Subida da Serra (NSS) de Petrópolis estabeleceu três monitoramentos ambientais: monitoramento de ruídos e vibrações, monitoramento de corpos hídricos e monitoramento da qualidade do ar. O monitoramento da qualidade do ar previa a amostragem de PTS em 12 pontos ao longo da via considerando as diferentes características das atividades a serem desenvolvidas no período de obras e conseqüentemente as variadas fontes de emissão.

1.10. Projeto das obras da Nova Subida da Serra

A Concer, empresa que administra o trecho da BR-040 desde Duque de Caxias, RJ até Juiz de Fora, MG, propôs um projeto para construção da NSS de Petrópolis, entre os km 82 e 102 da rodovia (Figura 1). Justificando tal investimento pelo fato dessa via ser uma das principais entradas rodoviárias no estado do Rio de Janeiro e considerando os crescentes investimentos no estado gerado pelo desenvolvimento de atividades econômicas e os megaeventos previstos para ocorrer entre 2014 e 2016.



Figura 1 - Mapa com projeto da Nova Subida da Serra (NSS) proposto pela Concer – adaptado. Fonte: Concer

O projeto para as obras da NSS considerou o aumento das atividades no Porto de Itaguaí, que já havia demandado a construção do Arco Metropolitano, que possui uma ligação com a BR-040, a instalação do polo petroquímico em Duque de Caxias e a realização da Copa do Mundo em 2014 e dos Jogos Olímpicos e Para-Olímpicos em 2016.

De acordo com a proposta da Concer, seria construída uma nova pista de subida da serra e acostamento, com extensão de 20 km, que acompanharia a

antiga pista de descida, o que tornaria o traçado menos sinuoso, reduzindo o tempo de deslocamento. Para isso seria necessária construção de 11 pontes e viadutos e o maior túnel rodoviário do país com extensão de aproximadamente 4.700 km. Esta nova pista permitiria a separação do tráfego local do de longa distância, uma vez que seriam criados novos acessos e vias laterais. Além disso a praça do pedágio situada no km 101 seria substituída por uma maior e mais moderna construída no km 102.

Dentre as propostas estabelecidas no projeto da obra, foi concluída a construção da nova praça do pedágio, a instalação de algumas pontes e construção de viadutos, sem acesso à estrada. A escavação do túnel foi paralisada em estágio avançado. Não foi realizada a duplicação e alargamentos de pistas nem construção de vias laterais. As obras na rodovia foram paralisadas em julho de 2016 por determinação judicial que bloqueou o repasse de verbas devido as divergências na prestação de contas referente ao montante liberado para a primeira parte das obras.

O trecho da BR-040 no qual foram desenvolvidas obras relacionadas a NSS de Petrópolis apresenta áreas residenciais e de proteção ambiental, fazendo com que população residente e a biota do entorno estejam expostas aos poluentes emitidos pelas atividades desenvolvidas durante o período de obras. Devido à importância do MP, ele pode indicar o impacto das obras na região, uma vez que as atividades de escavação e terraplanagem além do tráfego de veículos pesados, geram grandes quantidades de partículas. A composição química destas partículas auxilia na identificação das fontes e dos elementos mais tóxicos. O biomonitoramento é uma abordagem adequada porque, além de proporcionar um monitoramento de custo mais baixo, permite conhecer a fração biodisponível dos poluentes. O emprego das *Tillandsias* para o biomonitoramento atmosférico se justifica pelo fato dessas espécies obterem seus nutrientes por absorção de substâncias presentes no ar, o que permite avaliar os níveis de poluentes na atmosfera.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Realizar o monitoramento atmosférico usando filtros sintéticos e biomonitores para acompanhar variações nas concentrações de material particulado e na sua composição química na rodovia Rio-Petrópolis (BR-040), considerando a rotina e alterações causadas por obras na pista.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar os níveis de PTS na presença e na ausência de obras;
- Realizar o biomonitoramento utilizando *T. usneoides* e *T. stricta* na BR-040;
- Quantificar espécies iônicas associadas ao material particulado por meio de extração aquosa e análise por cromatografia de íons;
- Quantificar metais associados ao material particulado, às plantas e ao solo por meio de extração ácida e análise por ICP-MS;
- Avaliar a contribuição das obras nas concentrações de MP e seus componentes;
- Avaliar a concentração elementar no tecido dos biomonitores;
- Caracterizar associação de proteínas e metais por SEC – HLPC – MS;
- Avaliar a qualidade do ar próximo a importantes áreas de proteção ambiental (REBio e PARNASO) usando como base os parâmetros nacionais;

3 METODOLOGIA

3.1. Locais de amostragem de PTS, plantas e solos

Dentre os doze pontos de coleta previstos no Programa de Monitoramento da Qualidade do Ar da NSS, seis pontos de amostragem de PTS foram escolhidos para a realização deste estudo, considerando a proximidade com alguns pontos de obras e a regularidade na coleta de PTS. Os pontos selecionados foram os bairros de Duque de Caxias e Petrópolis: Santo Antônio, Barreiro, Santa Rosa, Quitandinha, Amazonas e Contorno. A Figura 2 a localização dos pontos de amostragem na BR -040 e a Figura 3 a principal obra prevista pelo projeto já inaugurada. Na Tabela 1 estão apresentadas as informações de cada um dos pontos de amostragem estudados.

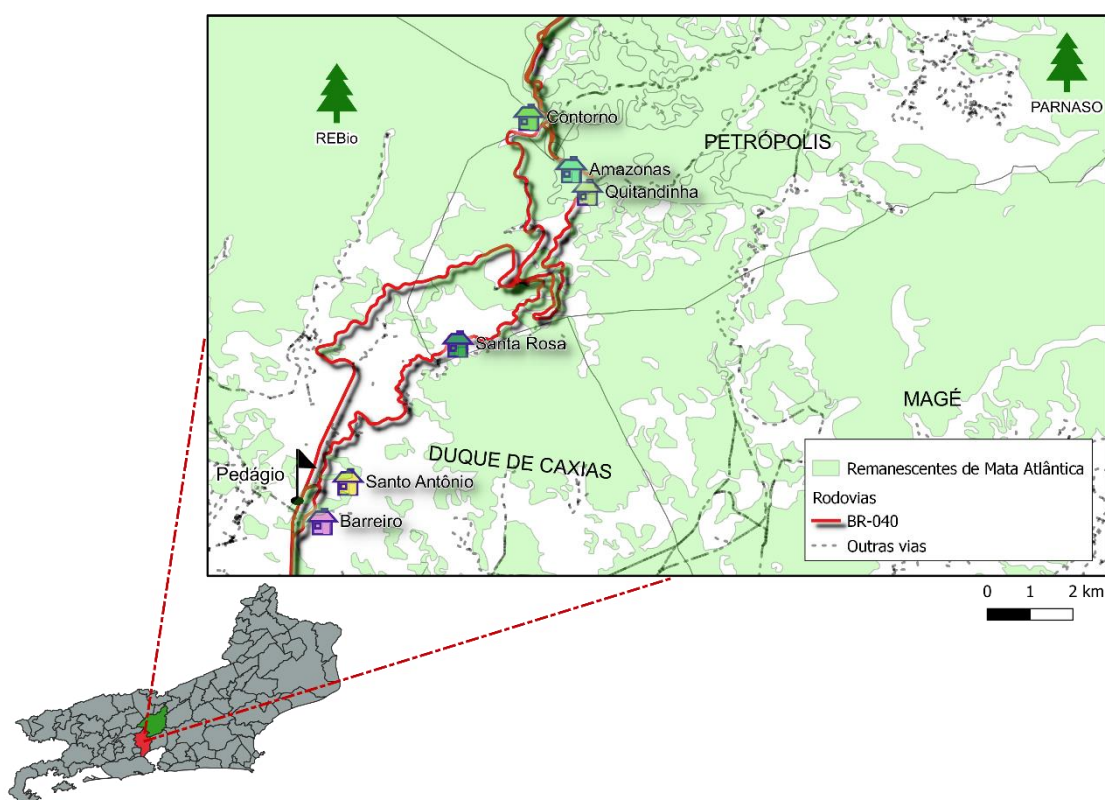


Figura 2 - Trecho da BR-040 com localização dos pontos de amostragem; Fonte: autoria própria, 2018.

Tabela 1 - Localização e características dos pontos de amostragem na BR-040

Local	Santo Antônio (SA)	Barreiro (BR)	Santa Rosa (SR)	Amazonas (AM)	Quitandinha (QT)	Contorno (CT)
Município	Duque de Caxias	Duque de Caxias	Petrópolis	Petrópolis	Petrópolis	Petrópolis
Coordenada	-22°36'21.96", -43°16'37.37"	-22°36'13.75", -43°16'54.24"	-22°44'10.43", - 43°15'04.07"	-22°21'28.23", - 43°13'17.36"	-22°32'04.57", - 43°13'10.56"	-22°30'37.16", -43°14'01.51"
Distância da obra	1 km da nova praça do pedágio	600 m da nova praça do pedágio	Local com ausência de obras	1,6 km do emboque* do túnel e 3 km do desemboque	1,5 km do emboque* do túnel e 3,5 km do desemboque	600 m do desemboque do túnel
Amostra	PTS <i>T.usneoides</i> Solo	PTS <i>T.usneoides</i> <i>T. stricta</i> Solo	PTS <i>T.usneoides</i> <i>T. stricta</i> Solo	PTS <i>T.usneoides</i> Solo	PTS <i>T.usneoides</i> Solo	PTS <i>T.usneoides</i> <i>T. stricta</i> Solo
Dados	km 101 - área residencial; - comércio - vias pavimentadas com asfalto, pedras ou sem pavimentação; - instalação de ponte sobre o Rio Santo Antônio;	- km 102 - área residencial; - menor densidade de casas; - vias sem pavimentação - obras no acesso do bairro a rodovia; - próximo a nova praça do pedágio (<i>Figura 3</i>)	- km 93 - poucas residências; - mata densa às margens da rodovia; - ausência de obras da NSS; - obras de manutenção da via.	- km 82 - bairro residencial arborizado; - ruas pavimentadas com pedras;	-km 82 - complexo comercial com grandes estacionamentos; - próximo à entrada da Cidade de Petrópolis	- km 81 - pequeno bairro residencial; - às margens da rodovia; - ruas estreitas - tráfego de carros e ônibus; - próximo a um dos desemboques do túnel

*Desemboque do túnel está localizado na pista de descida



Figura 3 - Praça do pedágio inaugurada em junho de 2014 no km 102 da BR-040; Fonte: autoria própria, 2018.

O biomonitoramento utilizando plantas da família Bromeliaceae foi realizado nos mesmo bairros onde ocorreram as coletas de PTS, no entanto as plantas não foram instaladas nas mesmas residências, mas sim em locais próximos. A *T. usneoides* foi removida do Jardim Botânico do Rio de Janeiro (JBRJ) e transplantada para os 6 pontos de amostragem escolhidos. O JBRJ está situado no bairro Jardim Botânico, zona sul da cidade do Rio de Janeiro, próximo a vias de intenso fluxo de veículos. A *T. stricta* foi removida de uma propriedade particular localizada em Seropédica, RJ, município da baixada fluminense, com características rurais. Devido à dificuldade de encontrar essa espécie, foi realizado transplante apenas para Barreiro, Santa Rosa e Contorno.

A amostragem de solo ocorreu juntamente com a terceira coleta de plantas, realizada em agosto de 2018. Em cada um dos pontos de amostragem, foram escolhidos cinco pontos para a coleta próximo aos locais de instalação das plantas, que apresentassem solo visualmente diferentes para obtenção de uma amostra composta, visando obter um material que fosse representativo do solo da região.

3.2. Amostragem de material particulado

As amostragens de PTS foram realizadas pela equipe do Laboratório de Estudos em Poluição do Ar (LEPA), vinculado ao Departamento de Meteorologia, no Instituto de Geologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) entre junho de 2013 e fevereiro de 2017. Para a coleta de PTS foram empregados Amostradores de Grandes Volumes (Hi-Vol) para Partículas Totais em Suspensão (AGV PTS – ECOTECH, Hi-Vol 3000, Austrália), que é o método de referência de acordo com a Resolução CONAMA 03/90 (Resolução CONAMA N°3/90 de 28 de junho de 1990, Brasil), em conformidade com a NBR 9547. Esses equipamentos foram instalados no terraço de residências ou estabelecimentos comerciais dos bairros escolhidos, onde havia disponibilidade de energia e o acesso da equipe do laboratório era facilitado (Figura 4).



Figura 4 - Amostradores Hi-Vol instalados em residências (a) Santo Antônio e estabelecimento comercial (b) Quitandinha

Para fazer a coleta de PTS, os equipamentos succionam o ar durante 24 h, com vazão entre $1,1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ e $1,7 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, fazendo-o passar por um filtro de fibra de vidro (Whatman 8" x 10", General Electric, EUA) instalado em seu interior, onde as partículas ficam retidas. Seguindo a recomendação do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), para que as amostras apresentassem representatividade as amostragens foram realizadas a cada 6 dias, de acordo com o calendário de amostragem do Instituto Estadual do Ambiente (INEA).

Após o período de amostragem os filtros foram removidos do equipamento e levados para o laboratório onde foram mantidos em dessecador (ENERGÉTICA, HVP-159, Brasil) para controle da umidade e, posteriormente, determinada a massa do material coletado por análise gravimétrica. A pesagem dos filtros foi realizada antes e após a coleta utilizando a balança analítica (GEHAKA, AG 200, Brasil), com sensibilidade de 0,0001 g. A concentração de PTS em $\mu\text{g m}^{-3}$ foi obtida utilizando os dados de massa, vazão e tempo de amostragem.

3.3. Amostragem de plantas

Após as plantas serem removidas de seu local de origem, massas de aproximadamente 5 g de *T. usneoides* foram acondicionadas em bolsas confeccionadas em tela de nylon nas dimensões 10 x 10 cm para serem instaladas em árvores existentes nos pontos de amostragem. Para a *T. stricta* foram reservadas massas de 15 g e instaladas nos pontos de amostragem com auxílio de telas de plástico nas dimensões 20 x 30 cm. A Figura 5 mostra as espécies de *Tillandsia* utilizadas nesse estudo.



Figura 5 - (a) *Tillandsia usneoides*; (b) *Tillandsia stricta*. Fonte: Autoria própria, 2018.

As plantas foram instaladas a 1,5 m do solo, em árvores nos locais de amostragem, em março de 2018. As coletas foram programadas em intervalos de aproximadamente 45 dias, tendo ocorrido em maio, junho, agosto e setembro. Em cada uma das coletas foram retiradas 4 bolsas ($n = 4$) contendo *T. usneoides* e 3 unidades de *T. stricta* ($n = 3$).



Figura 6 - Plantas instaladas em Santo Antônio (a) e Barreiro (b). Fonte: Autoria própria, 2018

De acordo com os procedimentos comumente utilizados na realização de biomonitoramento, as plantas não passaram por lavagem depois de coletadas, essa conduta evita a remoção de particulados que tenham sido depositados via deposição seca (Figueiredo et al., 2007). Dessa forma, após a coleta, as plantas foram levadas para o laboratório onde foram secas durante 48 h em estufa (ICAMO, Modelo 5, Brasil) a 50 °C. Para pulverização e homogeneização das plantas foi utilizado moedor (Retsch, MM 400, Alemanha) que operava a 40

vibrações por segundo durante 25 s. O material obtido foi armazenado em tubos tipo Falcon em temperatura ambiente.

3.4. Amostragem de solo

Com o objetivo de calcular o fator de enriquecimento, ou seja, avaliar a Influência antropogênica, foram coletadas amostras de solo dos locais estudados. O método empregado para a amostragem de solo teve como base os procedimentos recomendados por Arruda et al., 2014. Para a coleta das amostras de solo as ferramentas utilizadas foram a pá de jardineiro e o ancinho. Nos locais nos quais havia cobertura do solo, foi realizada a remoção, para posterior coleta que ocorreu em profundidade entre 5 cm a 20 cm.

O mesmo volume de solo foi coletado em cada um dos cinco pontos escolhidos e homogeneizados em um balde antes de ser transferido para sacos plásticos, nos quais foram transportados para o laboratório, onde uma alíquota de cada amostra foi transferida para Tubos Falcon e levados à estufa por 48 h para secagem. O material não utilizado foi armazenado a -10°C para posteriores análises, caso necessário.

3.5. Extração das amostras

Os procedimentos utilizados para a extração das amostras de PTS contidas nos filtros foram realizados usando como base a metodologia de GIODA et al. (2011) e MATEUS et al. (2013) e para a extração de plantas DE PAULA et al., 2015 e DE LA CRUZ et al. (2018), fazendo adaptações em algumas etapas do procedimento.

3.5.1. Extração ácida

O manuseio dos filtros contendo PTS foi realizado em Capela de Fluxo Laminar (VECO, CFLH-12, Brasil), cuja bancada de metal foi higienizada e coberta com papel, utilizando luvas de látex sem pó, pinça e tesoura de Teflon. Uma alíquota nas dimensões 21 x 3,4 cm do filtro contendo particulado, com massa aproximada de 0,4 g, foi recortada e transferida para tubos Falcon de 50,0 mL (Sarstedt®) previamente pesados em balança analítica (AG 200 GEHAKA, $\pm 0,0001\text{ g}$), com posterior pesagem, sendo a massa do filtro obtida pela diferença nas massas dos tubos. O mesmo procedimento foi realizado para os filtros brancos, no entanto a alíquota recortada possuía as dimensões 21 x 1,7 cm e

massa aproximada de 0,2 g. Foram recortadas duas tiras por lote de filtro branco utilizado na amostragem.

A cada um dos tubos contendo os filtros foi adicionado 5,00 mL de HNO_3 (65 %, m/v, Isofar, Brasil) bidestilado e aquecidos por 2 h a 90 °C. Após o resfriamento foram adicionados 45,00 mL de água ultrapura, com posterior centrifugação a 2000 RPM durante 4 minutos em centrífuga (Kindly, KC5, China). O extrato obtido foi utilizado para determinação da concentração por ICP-MS de 64 elementos. O preparo das amostras de plantas e solo para análise foi similar ao utilizado na extração dos filtros. Foram usados copos de Teflon (Saville, EUA) para pesar alíquotas de 200 ± 3 mg das plantas pulverizadas e solo seco, em triplicata, utilizando balança analítica (Adventure, Ohaus, AR 2140 \pm 0,0001 g, Brasil). Posteriormente foram adicionados 3,00 mL de HNO_3 (65 % m/v) bidestilado e levado ao aquecimento a 120 °C por 4 horas. Após o resfriamento, o extrato ácido foi transferido para tubos Falcon onde foram adicionados 27,00 mL de água ultrapura. A solução obtida foi utilizada para a quantificação de elementos utilizando ICP-MS (Perkin Elmer, Nexlon 300, EUA).

3.5.2. Extração aquosa de filtros

Assim como para a extração ácida, foram recortadas alíquotas dos filtros brancos e dos que continham amostras e transferidos para tubos Falcon de 50,0 mL. Após determinar a massa das alíquotas em balança analítica foram adicionados ao tubo, com auxílio de um dispensador, 20,00 mL de água ultrapura com condutividade ajustada em $0,055 \mu\text{S cm}^{-1}$ no purificador (Thermo Scientific, Barnstead Smart2Pure, EUA). Os tubos foram submetidos a agitação mecânica por 1 minuto em vortex (Biomixer, VTX-2500, Brasil) e posterior centrifugação a 2000 RPM durante 4 minutos. Visando remover partículas insolúveis que poderiam danificar a coluna do cromatógrafo foi realizada filtração com membranas de poliestirenosulfona (PES) com porosidade de 0,22 μm , (Filtrilo, Brasil), com auxílio de seringa descartável, Descarpak®. O filtrado foi transferido para tubos Falcon de 15,0 mL e armazenados em refrigerador em temperatura aproximada de - 10 °C. Uma alíquota de 1,5 mL do filtrado foi utilizada para preencher o vial utilizado no Cromatógrafo de Íons (Thermo Scientific, Dionex ICS 5000, EUA). para a quantificação de cátions (Li^+ , Na^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} e NH_4^+), ânions inorgânicos (F^- , Cl^- , Br^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{-2} e PO_4^{-3}) e ânions de ácidos orgânicos (CHOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ e $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{-2}$).

3.5.3. Extração e quantificação de metalotioneína

Para a extração de metalotioneína (MT), 50,0 mg de planta seca foram homogeneizadas em homogeneizador de Dounce com tampão de Tris-HCl, pH 8,6, preparado com tris(hidroximetil)aminometano, fenil-metil-sulfonil-fluoreto (PMSF) e β -mercaptol. Após a homogeneização, o extrato foi centrifugado a 20.000 x g por 60 minutos a 4°C. (Centrifuge 5430 R, eppendorf, Alemanha) O sobrenadante foi aquecido em termobloco (IT-2002 13, Bioplus, Brasil) a 70 °C para desnaturação de outras proteínas, já que a MT é estável. O sobrenadante obtido após o aquecimento foi resfriado e reservado para quantificação da MT (Erk, 2002).

Para a quantificação de MT, à uma alíquota de 50 μ L do extrato foi adicionado 50 μ L de ácido etilenodiamínico tetra-acético (EDTA) 4 mmol L⁻¹ acidificado com HCl e 1,4 mL de uma mistura contendo NaCl (2 mol L⁻¹), 5,5' ditio – bis – (2 – ácido nitrobenzóico) (Reagente de Ellman, DTNB, Sigma Aldrich, EUA) (0,43 mol L⁻¹) e tampão fosfato (0,2 mol L⁻¹, pH 8,0). Para construção da curva analítica, o mesmo procedimento foi realizado com alíquotas de 50 μ L das soluções padrão preparadas a partir de uma solução estoque de GSH 10 mmol L⁻¹ em concentrações que variam de 60 μ mol L⁻¹ a 1500 μ mol L⁻¹. Após a adição dos reagentes as amostras foram incubadas por 30 minutos no escuro até a quantificação em 405 nm em leitor de microplaca (Biochrom, Asys Expert Plus, Reino Unido) (Viarengo et al., 1997).

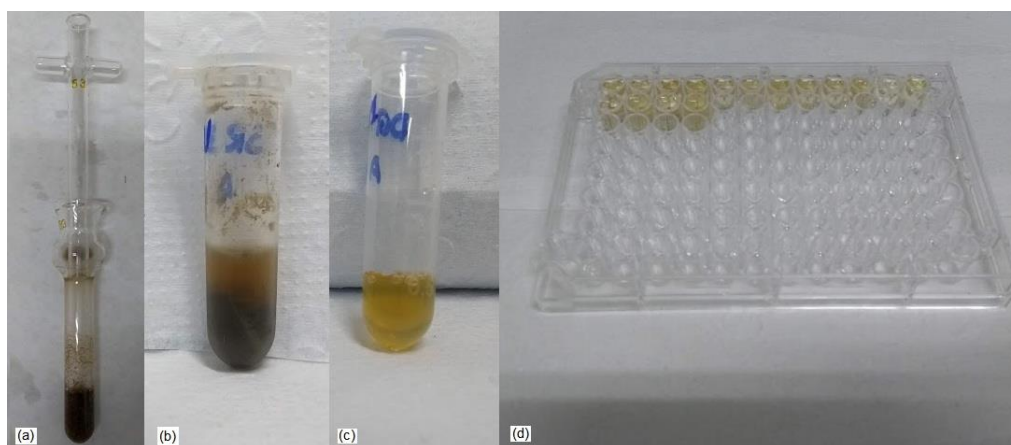


Figura 7 - (a) Amostras homogeneizadas com tampão em homogeneizador Dounce; (b) extrato centrifugado; (c) sobrenadante; (d) microplaca com amostras para leitura

3.5.4. Extração e quantificação de glutathiona reduzida

Para extrair a GSH a homogeneização de 100,0 mg de plantas secas foi realizada com 1,60 mL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, contendo 0,25 mol L⁻¹ de sacarose e 1 mmol L⁻¹ de EDTA a pH 6,5. Após centrifugação por 30 minutos (13.500 RPM e 4°C) o sobrenadante foi utilizado na preparação da solução para quantificação. Para a quantificação, foi realizada diluição do extrato da amostra, aliquotando 150,00 µL do extrato para um volume final de 350,00 µL. À amostra foi adicionado 350,00 µL de solução de DTNB 0,25 mmol L⁻¹ preparada em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ e pH 8 e após 15 minutos de incubação do escuro a leitura foi realizada em microplaca (Biochrom, Asys Expert Plus, Reino Unido) no comprimento de onda de 405 nm. A curva analítica foi construída pela leitura de soluções padrão preparadas a partir da solução estoque de GSH 10 mmol L⁻¹ em concentrações que variam de 30 µmol L⁻¹ a 300 µmol L⁻¹. O mesmo procedimento empregado para as amostras foi realizado em alíquotas de 350,00 µL dessas soluções padrão.

3.5.5. Extração e quantificação de peróxido de hidrogênio

Para a quantificação de H₂O₂ 50,0 mg das amostras foram homogeneizadas com 500,00 µL de ácido tricloroacético (TCA) 0,1 % e centrifugadas por 15 minutos (10.000 x g, 4 °C). Para a quantificação de H₂O₂ foi preparada uma solução removendo uma alíquota de 80,00 µL do sobrenadante, completando com água ultrapura para o volume de 125,00 µL. A essa solução foi feita adição de 125,00 µL de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ e 250,00 µL de solução de iodeto de potássio (KI) 1 mol L⁻¹. A curva analítica foi preparada a partir de uma solução 1 mmol L⁻¹ de H₂O₂ em concentrações que variam de 0,001 mmol L⁻¹ a 0,01 mmol L⁻¹ e avolumadas com TCA 0,1 %. Alíquotas de 125,00 µL das soluções padrão receberam o mesmo tratamento das amostras antes da quantificação. Após a adição dos reagentes, as amostras foram incubadas no escuro por 1 h em banho de gelo e a leitura realizada em microplaca (Biochrom, Asys Expert Plus, Reino Unido) a 405 nm (Alexieva et al., 2001).

3.5.6. Quantificação de proteínas totais

A quantificação de proteínas totais foi realizada na solução obtida na extração da metalotioneína para determinação do volume de extrato que continha a massa adequada para análise por SEC-HPLC-MS. As soluções padrão para

essa quantificação foram preparadas a partir de uma solução $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Albumina Bovina Sérica (do inglês, Bovine Serum Albumin, BSA) em concentrações que variaram de $10 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ a $70 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$, com volume final de $1,00 \text{ mL}$. Alíquotas de $5,00 \text{ } \mu\text{L}$ do extrato de metalotioneína foram diluídas para $1,00 \text{ mL}$. A estas soluções e as soluções padrão foram adicionados $400,00 \text{ } \mu\text{L}$ do Reativo A (Solução de Carbonato de Sódio (Na_2CO_3) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, Tartarato de Sódio e Potássio ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ e Sulfato de Cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ e dodecil sulfato de sódio (SDS) 10%) e após 10 minutos $200,00 \text{ } \mu\text{L}$ de Follin Ciocalteau 1,6 %. Após incubação por 30 minutos as amostras foram levadas para leitura em espectrofotômetro (Jasco, V-530, Japão) em 750 nm (Peterson, 1977).

3.6. Técnicas analíticas e condições utilizadas

3.6.1. Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A espectrometria de massas é uma técnica analítica universal capaz de separar espécies iônicas de acordo com sua relação massa e carga (m/z). Pode ser utilizada na análise de amostras que se encontrem nos estados sólido, líquido e gasoso e que apresentem matrizes complexas. O acoplamento de uma fonte de plasma ao espectrômetro permite quantificar individualmente cada um dos isótopos de um grande intervalo de elementos, com grande seletividade. Devido aos baixos limites de detecção e versatilidade, essa técnica vem sendo utilizada amplamente em estudos analíticos. O princípio dessa técnica baseia-se em uma fonte com energia suficiente para ionizar o analito de interesse, os íons formados são transportados por um sistema até o espectrômetro, onde serão separados de acordo com a relação m/z e enviados ao detector (Cawley e Flenker, 2008; Giné-Rosias, 1999).

Para que seja possível a realização da análise, antes que a amostra atinja o plasma, ela passa por um processo de nebulização, no qual a amostra líquida é transformada em gotículas dispersas no gás e uma nuvem homogênea do aerossol é transportada para a tocha. O plasma produzido pelo acoplamento indutivo é uma fonte de alta temperatura muito eficiente na produção de íons elementares inorgânicos. Ao atingir o plasma, o analito é seco, vaporizado, atomizado e ionizado, convertendo-se em íons com carga majoritariamente positiva (Gaines, 2011; Giné-Rosias, 1999).

A região de interface, composta por dois cones concêntricos, é a responsável por direcionar o fluxo de íons, mantendo sua integridade eletrônica, do plasma para o espectrômetro de massas. No entanto, antes de chegar ao espectrômetro, os íons passam por um sistema de lentes iônicas que separam apenas os íons que devem ser conduzidos ao detector, rejeitando espécies que não sejam o analito de interesse. O analisador de massas é composto de dois pares de cilindros posicionados a mesma distância um do outro com um eixo central no qual são aplicados potenciais de radiofrequência e de corrente contínua comum, de tal forma que é permitido apenas o trajeto dos íons que apresentarem determinada relação m/z , que irão posteriormente atingir o detector (Giné-Rosias, 1999; Thomas, 2004).

Através dessa técnica analítica foram realizadas análises usando o ICP-MS modelo Nexlon 300X (PerkinElmer - Sciex, EUA) apresentado na Figura 8 para determinação de elementos em extratos de MP, plantas e solo. As condições nas quais o equipamento operou estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições operacionais do ICP-MS Perkin Elmer, Nexlon 300X

Parâmetro	Valor
Potência da Rádio Frequência	1100 W
Fluxo de argônio do plasma	15,0 L min ⁻¹
Fluxo auxiliar	1,0 L min ⁻¹
Fluxo de argônio de nebulização	1,06 L min ⁻¹
Fluxo de amostra	0,6 mL min ⁻¹
Modo de leitura	Peak Hopping
Varreduras/leituras	1
Leituras/replicatas	1
Número de replicatas	5



Figura 8- Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado - Nexlon 300X, PerkinElmer, EUA. Fonte: autoria própria, 2018

3.6.1.1. Calibração e limites de detecção e quantificação instrumentais

Para o preparo das soluções de calibração do equipamento foram utilizados os padrões multielementares Perkin Elmer 29 (Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Rb, V, U, Zn, Se, Na, Ag, Sr, Ti), Perkin Elmer 17 (Ce, Dy, Er, Eu, Gd, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Th, Tm, Y, Yb, Ho, Tb) e Perkin Elmer 12 (B, Ge, Mo, Nb, P, Re, Si, Ta, Ti, W, Zr, S) na concentração de 1000 µg L⁻¹ e Perkin Elmer 5 (Fe, Ca, K, Mg, Na) na concentração de 10 µg L⁻¹. Com esses padrões, foram preparadas 6 soluções cujas concentrações variavam de 1 µg L⁻¹ a 80 µg L⁻¹ para PE 29 e PE 12, de 50 µg L⁻¹ a 1000 µg L⁻¹ para PE 5 e de 0,2 µg L⁻¹ a 20 µg L⁻¹ para PE 17. Além desses padrões, foram usadas soluções padrão de Au na concentração de 500 µg L⁻¹, de Sn, Hg, Ti, Sb na concentração de 1000 µg L⁻¹ e solução de Br 10 µg L⁻¹ para preparar mais 6 soluções cujas concentrações variavam de 1 µg L⁻¹ a 80 µg L⁻¹ para Sn e Ti, de 1 µg L⁻¹ a 20 µg L⁻¹ para Hg, de 0,5 µg L⁻¹ a 15 µg L⁻¹ para Au e de 10 µg L⁻¹ a 800 µg L⁻¹ para Br. Para evitar a precipitação dos elementos foi adicionado HNO₃ visando obter uma solução 5 % v/v de ácido. Para as análises no ICP-MS foi utilizada uma solução de Rh 20 mg L⁻¹ como padrão interno.

Para determinação dos limites de detecção e quantificação (LD e LQ) instrumentais foram realizadas 10 leituras de brancos de ácido (9,5 mL de água e 0,5 mL de HNO₃). Para cálculo dos limites foram usadas a Equação 1 e a Equação 2 nas quais a é a inclinação da curva analítica obtida para cada elemento e s o desvio padrão da razão entre as intensidades das soluções padrão e do padrão interno. Os valores obtidos para tais limites estão apresentados na Tabela 3.

$$LD = \frac{3 \cdot s}{a}$$

Equação 1 - Cálculo do Limite de Detecção Instrumental

$$LQ = \frac{10 \cdot s}{a}$$

Equação 2 - Cálculo do Limite de Quantificação Instrumental

3.6.1.2. Limites de detecção e de quantificação do método no ICP-MS

Os filtros de fibra de vidro, que é a matriz de parte das amostras utilizadas nesse trabalho, apresentam altas concentrações de determinados elementos, por esse motivo, foram calculados limites de detecção e quantificação para o método, que consideram tais valores a fim de avaliar os resultados obtidos no ICP-MS.

Foram analisadas duas tiras de filtro branco para cada um dos lotes utilizados na amostragem. Os resultados obtidos em $\mu\text{g L}^{-1}$ foram transformados para $\mu\text{g m}^{-3}$ utilizando o volume de extração (50,0 mL), a massa total do filtro branco e a média do volume de ar amostrado. Foi realizado o Teste de Grubbs para remoção de valores atípicos antes de calcular os limites do método (Oliveira, 2008).

Os LD e LQ para o método foram obtidos então por meio da Equação 3 e Equação 4, respectivamente, nas quais \bar{x} é a média das concentrações de cada um dos elementos nos filtros brancos e s o desvio padrão das concentrações. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 3.

$$LD_{\text{método}} = \bar{x} + 3 \cdot s$$

Equação 3- Cálculo do Limite de Detecção do Método

$$LQ_{\text{método}} = \bar{x} + 10 \cdot s$$

Equação 4 - Cálculo do Limite de Quantificação do Método

Tabela 3 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os filtros por ICP-MS

Elemento	Massa	Instrumental		Método	
		LD (ng L ⁻¹)	LQ (ng L ⁻¹)	LD (ng m ⁻³)	LQ (ng m ⁻³)
V	51	26,22	87,38	-	-
Cr	53	140,1	467,1	1,96	6,46
Mn	55	20,21	67,38	1,85	6,12
Fe	57	7718	25727	48,66	160,6
Co	59	4,18	13,93	-	-
Ni	60	55,01	183,36	-	-
Cd	111	60,85	202,85	-	-
Pb	208	11,02	36,74	-	-

- Elementos que não foram detectados nos filtros brancos

Para avaliação dos resultados obtidos nas análises de plantas e solo foram utilizados os limites instrumentais considerando a massa utilizada para extração das amostras. Os valores obtidos em mg L^{-1} foram transformados para mg kg^{-1} utilizando o volume de extração (30 mL) e a alíquota pesada (~ 0,2 g). Os valores obtidos estão expressos na Tabela 4.

Tabela 4 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para plantas por ICP-MS

Elemento	Massa	Instrumental		Método	
		LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
V	51	0,11	0,35	15,92	52,55
Cr	53	0,41	1,37	61,43	202,72
Mn	55	0,04	0,12	5,52	18,22
Fe	57	6,70	22,33	1005	3315
Co	59	0,01	0,02	0,98	3,22
Ni	60	0,05	0,16	7,06	23,29
Cu	65	0,10	0,35	15,56	51,36
Zn	66	0,43	1,43	64,46	212,72
Cd	111	0,02	0,08	3,49	11,53
Sn	118	0,04	0,13	5,75	18,96
Pb	208	0,02	0,08	3,48	11,48
Sb	121	0,10	0,35	15,71	51,85

3.6.2. Cromatografia

A Cromatografia é a separação dos componentes de uma amostra fazendo sua distribuição em duas fases considerando as interações de cada um deles com uma matriz inerte. Nesta técnica, uma fase móvel, usualmente um líquido ou gás, faz o transporte do analito através da fase estacionária, um sólido ou gel inerte, que interage de maneira diferente com os analitos de interesse. A separação ocorre pela combinação de características físico-químicas das fases estacionária e móvel (Cummins et al., 2011; Moustafa e Morsi, 2013).

3.6.2.1. Cromatografia líquida de alta eficiência por exclusão de tamanho

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (em inglês, *High Performance Liquid Chromatography* – HPLC) é utilizada na separação e quantificação de analitos dissolvidos em solução (Kupiec, 2004). A cromatografia por exclusão de tamanho (do inglês *size-exclusion chromatography* – SEC) é aplicada na separação de biomoléculas, para isso a fase estacionária possui poros de diferentes tamanhos que permitem a interação com o analito. A fase móvel utilizada é um tampão com pH escolhido de acordo com as características das biomoléculas. Devido a tendência de proteínas interagirem com espécies carregadas, para evitar interações secundárias com a fase estacionária, o eluente utilizado tende a apresentar concentração iônica elevada (Fekete et al., 2014).

As análises por HPLC foram realizadas no cromatógrafo (Shimadzu LC 20AP, Japão) acoplado ao ICP-MS para a detecção de metaloproteínas (Perkin Elmer, Nexlon 300X, EUA). As condições operacionais estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições operacionais para as análises por SEC-HPLC

Condição	Valor
Coluna	Superdex™-75 (10x300x13) m (GE, Suécia)
Faixa de resolução ótima	3 a 87 kDa
Detetor	UV/Vis
Eluente	Tris-HCl 20 mmol L ⁻¹ (pH 7,4)
Vazão	0,7 mL min ⁻¹
Volume de Injeção	20 µL
Massa de proteína injetada	40 µg

3.6.2.2. Cromatografia iônica

A Cromatografia Iônica, também denominada de troca iônica, é um tipo de cromatografia líquida que permite a separação de íons ou moléculas polares baseando-se em sua carga. Nesse processo, o eluente conduz a amostra para a coluna de troca iônica que possui uma matriz ligada a trocadores iônicos, moléculas de cargas opostas as do analito ligadas covalentemente a matriz, com os quais os componentes da amostra farão interações eletrostáticas. Após as espécies carregadas se adsorverem reversivelmente a matriz, variações na força iônica permitem a eluição dos analitos. É comum que pré-colunas sejam utilizadas com a finalidade de aumentarem a vida útil das colunas, uma vez que atuam retraindo partículas que podem entupir a coluna ou compostos capazes de causarem oscilações na linha de base, diminuição da resolução e sensibilidade ou ainda, gerar picos indesejáveis. Após a separação, uma supressora diminui a condutividade do eluente e aumenta a condutividade do analito que atingirá o detector (Collins et al., 1997; Moustafa e Morsi, 2013).

As análises de cátions e ânions desse trabalho foram realizadas em Cromatógrafo de Íons Dionex ICS 5000 da Thermo Scientific, EUA (Figura 9) e suas condições operacionais estão apresentadas na Tabela 6.



Figura 9 - Cromatógrafo de íons Dionex ICS 5000, Thermo Scientific. Fonte: autoria própria, 2018.

Tabela 6 - Condições operacionais do cromatógrafo de íons

Ferramenta	Sistema de Ânions	Sistema de Cátions
Coluna	Dionex Ion Pac AS19	Dionex Ion Pac CS 12A
Pré-Coluna	Dionex Ion Pac AS19	Dionex Ion Pac CS 12A
Eluente	Ácido Metanossulfônico (CH ₃ SO ₂ OH)	Hidróxido de Potássio (KOH)
Vazão Máxima	0,300 mL min ⁻¹	0,300 mL min ⁻¹
Pressão	200-3000 psi	200-3000 psi
Volume de injeção (amostra)	10 µL	10 µL
Detector	Supressor de Condutividade	Supressor de Condutividade
Amostrador	AS-AP Autosampler	AS-AP Autosampler

3.6.2.2.1. Calibração e limites de detecção e quantificação instrumentais

Para a calibração do cromatógrafo de íons foi necessária a preparação de uma curva analítica para cada um dos sistemas. Para o sistema de ânions foram utilizados padrões de F⁻, NO₂⁻, Br⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻ e Cl⁻ de concentração 1000 mg L⁻¹ e SO₄²⁻ na concentração 10.000 mg L⁻¹ (Sigma-Aldrich, EUA). Os padrões dos íons minoritários (F⁻, NO₂⁻, Br⁻, PO₄³⁻, CHOO⁻, CH₃COO⁻ e CH₂(COO)₂²⁻) foram diluídos para 100 mg L⁻¹. Os padrões para os ânions derivados dos ácidos orgânicos (CHOO⁻, CH₃COO⁻, C₂O₄²⁻ e CH₂(COO)₂²⁻) foram preparados a partir dos ácidos sólidos, pesando 0,0600 g, 0,0558 g, 0,0501 g e 0,0502 g dos ácidos e adição de

água ultrapura, obtendo as soluções nas concentrações 1217,97 mg kg⁻¹, 1129,06 mg kg⁻¹, 1012,90 mg kg⁻¹ e 1016,54 mg kg⁻¹, respectivamente.

O preparo das 8 soluções necessárias para calibração do cromatógrafo é feito pelo equipamento. Assim, foram preparadas duas soluções “mãe”, uma delas, na concentração de 100 mg L⁻¹ (ânions majoritários) e 7,5 mg L⁻¹ (ânions minoritários), utilizada no preparo dos três últimos pontos da curva e outra na concentração 25 mg L⁻¹ (majoritários) e 1,88 mg L⁻¹ (minoritários) para o preparo dos cinco primeiros pontos.

Para o sistema de cátions foram utilizados os padrões de Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺ e Li⁺ (Sigma-Aldrich, EUA) na concentração de 1000 mg L⁻¹ mg L⁻¹. Assim como para ânions, foram preparadas soluções “mãe” na concentração de 250 mg L⁻¹ (Majoritários: Na⁺, K⁺ e Ca²⁺) e 33,4 mg L⁻¹ (Minoritários: Mg²⁺, NH₄⁺ e Li⁺) para o preparo dos três últimos pontos da curva e 50 mg L⁻¹ (Majoritários) e 7,48 mg L⁻¹ (Minoritários) para os cinco primeiros pontos.

Foi utilizado o método da calibração externa, adotando o método dos mínimos quadrados para obtenção da curva de calibração do tipo $y = ax + b$. As curvas apresentavam concentrações, com relação aos íons majoritários, que variavam de 0,2 a 40 mg L⁻¹ para o sistema de ânions e de 0,75 a 40 mg L⁻¹ para o sistema de cátions.

Para o cálculo dos limites de detecção, foram utilizados os desvios padrões das concentrações obtidas (S_{y1}), os valores teóricos da concentração de cada íons (x_1) e a média da concentração experimental obtida nas três leituras de cada ponto da curva (y_m) de acordo com a Equação 5 e o limite de quantificação com a Equação 6. (SOLURI, 2005)

$$LD_{instrumental} = \frac{3,3 (S_{y1} \cdot x_1)}{y_m}$$

Equação 5 - Cálculo do Limite de Detecção Instrumental do cromatógrafo de íons

$$LQ_{instrumental} = 3 \cdot LD$$

Equação 6 - Cálculo do Limite de Quantificação Instrumental do cromatógrafo de íons

Os valores obtidos para os Limites de Detecção e Quantificação Instrumentais para cátions e ânions estão apresentados na Tabela 7.

3.6.2.2.2. Limites de detecção e de quantificação do método no CI

Assim como nas análises por ICP-MS, os resultados obtidos nas análises no cromatógrafo foram comparados com valores de LD e LQ calculados a partir da matriz da amostra, os filtros de fibra de vidro.

Para a realização dos cálculos foi realizada a extração aquosa de duas tiras de filtros brancos de cada um dos lotes de filtros utilizados na amostragem e a leitura ocorreu em duplicata para cada uma das tiras. Os valores de concentração obtidos em $\mu\text{g L}^{-1}$ foram convertidos em $\mu\text{g m}^{-3}$ utilizando o volume de extração (20,00 mL), a massa da tira recortada, a massa do filtro branco e a média do volume de ar amostrado. Os valores de LD e LQ foram obtidos utilizando Equação 3 e Equação 4 e estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) Instrumental e do Método para Cromatografia de Íons

Íon	Instrumental		Método	
	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD (ng m^{-3})	LQ (ng m^{-3})
Li⁺	13,79	41,38	8,95	26,85
Na⁺	129,3	387,8	1081	3243
NH₄⁺	91,28	273,8	-	-
K⁺	97,22	291,7	94,58	283,7
Mg⁺²	20,72	62,16	30,76	92,27
Ca⁺²	349,1	1047	21,64	64,93
F⁻	6,14	18,42	21,25	63,76
CH₃COO⁻	44,35	133,1	82,73	248,18
CHOO⁻	12,34	37,03	62,05	186,15
Cl⁻	46,60	139,8	921,3	2763
NO₂⁻	12,45	37,36	-	-
Br⁻	3,13	9,40	-	-
NO₃⁻	31,89	95,68	-	-
SO₄⁻²	35,79	107,4	71,92	215,7
CH₂(COO)₂⁻²	13,27	39,80	0,00	0,00
C₂O₄⁻²	96,19	288,6	159,8	478,8
PO₄⁻³	19,17	57,51	32,90	98,71

- Íons não detectados nos filtros brancos

3.6.3. Espectrofotometria

A espectrofotometria é uma técnica analítica versátil baseada no princípio de que materiais transparentes absorvem parte da luz incidida sobre eles e transmitem a fração de luz não absorvida. O espectrofotômetro é o equipamento utilizado para medir a intensidade da luz transmitida, que descontada da intensidade da luz incidida fornece o quanto de luz o material absorveu. O parâmetro utilizado nas análises é a transmitância (T), que é a razão entre as intensidades da luz transmitida e da luz incidida (Healthcare GE Sciences Life, 2013; SHIBATA, 1958).

Um espectrofotômetro apresenta como componentes básicos uma fonte de luz que pode apresentar comprimentos de onda nas faixas do infravermelho, visível e ultravioleta. A luz emitida passa por um monocromador, que seleciona o comprimento de onda desejado e após passar por uma fenda incide na cubeta que contém a amostra. A luz transmitida pela amostra passa por um fotorresistor, um amplificador e posteriormente atinge o detector (Healthcare GE Sciences Life, 2013).

As principais leis que regem essa técnica são as leis que Lambert e Beer. De acordo com Lambert, a proporção de luz absorvida independe da luz incidida, o que faz com que um material absorva a mesma proporção de luz independente do comprimento de onda. A partir da transmitância é possível encontrar a absorbância, a quantidade de fótons absorvidos pelo material, fazendo $-\log(T)$. A Lei de Beer estabelece uma relação linear entre a absorbância com a concentração e espessura da célula (Filip et al., 2012; Healthcare GE Sciences Life, 2013).

As quantificações de metalotioneína, glutatona reduzida e peróxido de hidrogênio foram realizadas utilizando o leitor de microplaca (Biochrom, Asys Expert Plus, Reino Unido) e a quantificação de proteínas totais utilizando espectrofotômetro UV-Vis (Jasco, V-530, Japão) (Figura 10). As condições operacionais destes equipamentos estão apresentadas na Tabela 8.



Figura 10 - Leitor de microplaca Asys Expert Plus, Biochrom e espectrofotômetro UV/Vis V-530, Jasco. Fonte: autoria própria, 2018.

Tabela 8 - Condições operacionais do leitor de microlaca (Asys Expert Plus, Biochrom) e espectrofotômetro (UV/Vis V-530, Jasco)

Condição	Microplaca	Espectrofotômetro
Fonte (Lâmpada)	Tungstênio e Halogênio	Tungstênio e Halogênio
Comprimento de Onda (λ)	405 nm	750 nm
Detector	Fotodiodos de silicone	Fotodiodos de silicone
Velocidade de Leitura	5 segundos	-

3.7. Variáveis meteorológicas

As estações meteorológicas do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) localizadas em Xerém, Duque de Caxias ($-22,35^\circ$, $-43,16^\circ$) e Pico do Couto, Petrópolis ($-22,27^\circ$ e $-43,17^\circ$) forneceram dados referentes as variáveis meteorológicas: direção e velocidade dos ventos, precipitação, umidade relativa do ar e temperatura do ar.

O Software livre R Studio (R Core Team, 2016) foi utilizado para confecção dos gráficos de umidade e temperatura e a rosa dos ventos das massas de ar que estão apresentados neste trabalho. O cálculo das trajetórias das massas de ar foi feito utilizando o modelo Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories (HYSPLIT) estimando trajetórias para 120 h que precederam as amostragens de PTS em 2016 (Air Resources Laboratory, NOAA, USA).

3.8. Controle de qualidade

Para verificar as contaminações que poderiam ter ocorrido no processo de amostragem do material particulado ou na manipulação dos filtros para pesagem e preparo para análises químicas, além da contribuição da matriz das amostras para as concentrações obtidas, foram analisados filtros brancos a cada batelada de amostras. Devido à grande quantidade de lotes de filtros, para cada lote foram utilizadas duas tiras para extração e análise em duplicata. O teste de Grubbs foi realizado nos valores de concentração obtidos para extratos dos filtros brancos visando a remoção de valores anômalos. Posteriormente calculou-se a média da massa de cada elemento nos filtros brancos, que seria subtraída da concentração obtida para as amostras.

Para avaliar a presença de contaminantes na água ou ácido utilizados nas extrações, foram analisadas água filtrada e não filtrada pela membrana de PES com porosidade $0,22 \mu\text{m}$ e o HNO_3 bidestilado. Os resultados obtidos nessas análises também foram subtraídos das concentrações das amostras.

Além da avaliação de contaminantes e contribuição da matriz e os líquidos extratores para a concentração obtida nos extratos da amostra, a reprodutibilidade dos equipamentos foi verificada fazendo a leitura de uma amostra com duplicata de extração e leitura a cada 15 amostras lidas tanto no CI, quanto no ICP-MS. Considerou-se que houve reprodutibilidade quando a diferença nas concentrações foi menor que 20 %. Para verificação da precisão e exatidão dos equipamentos foi realizada a leitura de um padrão a cada 15 amostras. Diferença maior que 20 % nas leituras indicaram a necessidade de releitura do padrão ou o preparo de uma nova curva analítica.

3.9. Eficiência de extração

Para avaliação da eficiência da extração ácida foram utilizados materiais de referência certificados (MRC), do inglês standard reference material (SRM). Nas extrações de filtros contendo material particulado foi usado o NIST – SRM 1648a – Urban Dust, nas extrações de plantas foram utilizados NIST- SRM 1515 – Apple Leaves e NIST – SRM 1573a – Tomato Leaves e para a extração de solo o NIST SEM 2704 Buffalo River Sediment foi utilizado. Em cada uma das bateladas de extração foi pesada massa de $10 \pm 0,5$ mg do material de referência e a extração foi realizada seguindo o mesmo procedimento das amostras.

Para avaliar a possibilidade do aumento da eficiência de extração, foi realizada uma extração total em uma amostra de $10 \pm 0,5$ mg de cada um dos SRM utilizados nesse trabalho através da adição de 3,00 mL de HNO_3 bidestilado, 1,00 mL de HCl e 300 μL de HF, utilizando potes de Teflon. Após 4 h de aquecimento a 120 °C, foram adicionados 2,00 mL de ácido bórico (H_3BO_3) 5 % m/v e deixado na chapa de aquecimento até a secura. Esse procedimento foi realizado mais duas vezes, visando remover resquícios de HF, posteriormente foram adicionados 27,00 mL de água e transferidos para tubos Falcon.

3.10. Avaliação estatística

Para a avaliação estatística foram construídos boxplot com as concentrações de PTS, gráficos de barras com médias de concentração de PTS e de elementos metálicos e gráficos de setores para avaliação da contribuição dos íons para a fração aquosa. Para confecção desses gráficos foram utilizados os softwares Excel e R Studio.

O teste de Grubbs foi realizado para as concentrações de íons e elementos metálicos encontradas nos filtros brancos para verificar a existência de valores anômalos, para que a média das concentrações pudesse ser descontada de todas as amostras. O R Studio também foi utilizado para realizar o teste ANOVA, aplicando o teste de Tukey para verificar a existência de diferença significativa entre as médias das concentrações encontradas para PTS, íons e elementos metálicos. Esse software foi utilizado ainda para a análise de Cluster e confecção de dendrogramas.

O programa Prism, em sua versão livre, foi utilizado para realizar o teste de Shapiro Wilk visando verificar a normalidade dos dados referentes às concentrações de metalotioneína. A correlação de Spearman foi utilizada para verificar a relação entre as variáveis estudadas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Dados meteorológicos

4.1.1. Precipitação

No ano de 2016 a operação da estação meteorológica Pico do Couto em Petrópolis não foi contínua, apresentando dados para apenas quatro meses do ano. Os dados obtidos para a estação de Xerém estão apresentados na Figura 11. O gráfico revela que a estação úmida corresponde ao período de verão e primavera, enquanto a estação seca corresponde ao período de outono e inverno.

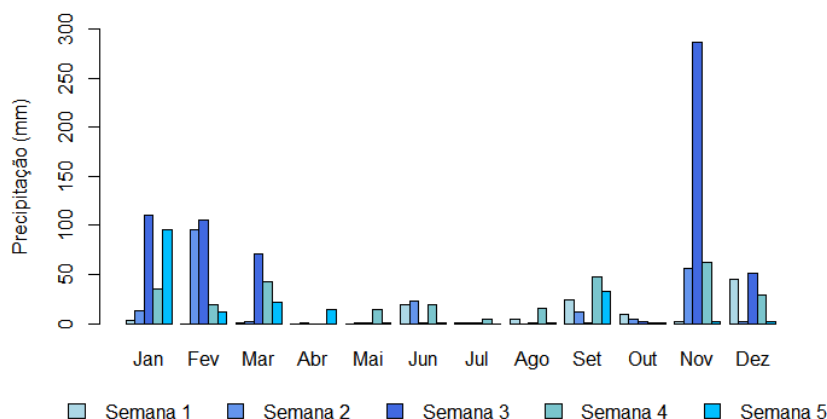


Figura 11 - Precipitação registrada na estação de Xerém em 2016 para cada semana do mês (Dados: INMET)

Os dados de precipitação registrados nas estações Pico do Couto-Petrópolis e Xerém-Duque de Caxias pertencentes ao INMET estão registrados na Figura 12 para cada uma das semanas de março a outubro de 2018, período no qual foi realizado o biomonitoramento na BR-040. Observa-se que mais dias chuvosos ocorreram em Petrópolis, embora o volume total de chuva tenha sido similar para as duas estações. O transplante dos biomonitores foi realizado na quarta semana de março, após um período de muita chuva. A primeira coleta ocorreu na primeira semana de maio, a segunda coleta ocorreu na segunda semana de junho, ambas em dia de chuva. A terceira coleta ocorreu na segunda semana de agosto e a quarta coleta na primeira semana de outubro, também em dia de chuva.

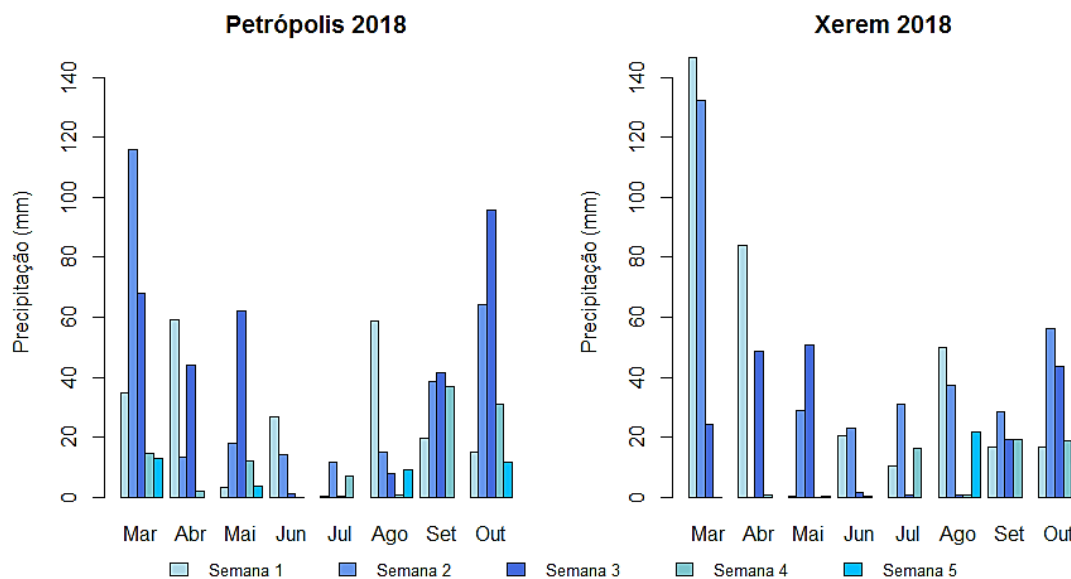


Figura 12 - Precipitação registrada nas estações meteorológicas de Pico do Couto - Petrópolis e Xerém, em 2018, para cada semana do mês (Dados: INMET)

4.1.2. Velocidade e direção dos ventos

A Figura 13 apresenta a rosa dos ventos da estação de Xerém, que mostra que 15 % dos ventos são provenientes do sudeste, apresentando velocidade de até 6 m s^{-1} .

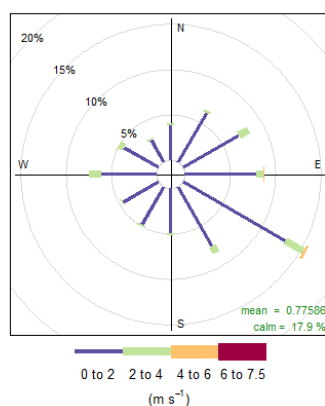


Figura 13 - Rosa dos ventos da estação de Xerém para o ano de 2016 (Dados: INMET)

As rosas dos ventos das duas estações próximas aos pontos de amostragem revelam comportamentos diferentes na direção e velocidade dos ventos. Enquanto em Xerém aproximadamente 20 % dos ventos são sudeste e com velocidade de até 4 m s^{-1} , os ventos na região de Petrópolis 50 % deles são de origem noroeste apresentam velocidade de até 20 m s^{-1} , esse fato é consistente com estudos desenvolvidos para a região (Sobral et al., 2018)

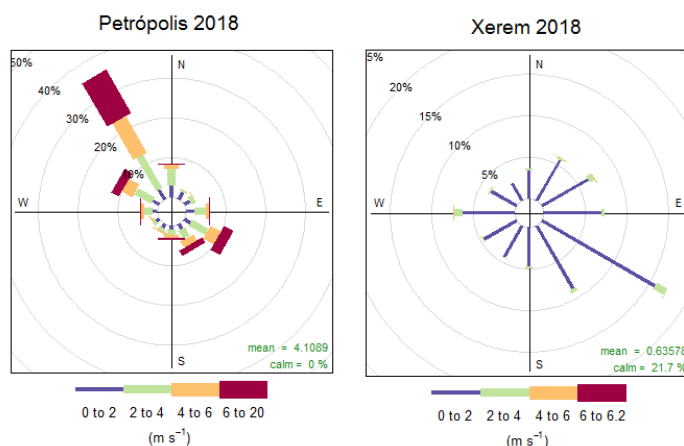


Figura 14 - Rosa dos ventos de Petrópolis e Xerém entre março e outubro de 2018 (Dados: INMET)

4.1.3. Umidade relativa

A Figura 15 mostra que a umidade relativa das massas de ar próxima a estação de Xerém em 2016 apresentou valores baixos, menores que 50 %, o que pode indicar baixa precipitação.

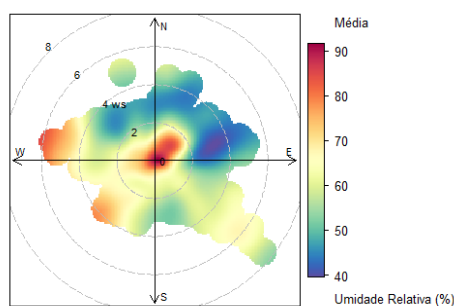


Figura 15 - Umidade relativa das massas de ar na estação de Xerém em 2016 (Dados: INMET)

Na Figura 16 é possível observar que as massas de ar presentes em Petrópolis apresentaram maiores valores de umidade relativa, o que está de acordo com a característica chuvosa dessa região de serra.

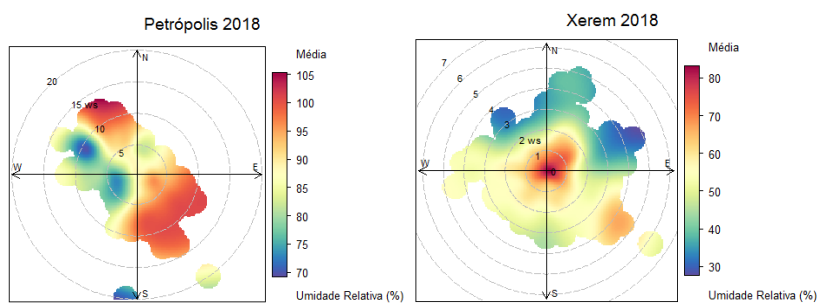


Figura 16 - Umidade relativa das massas de ar de Petrópolis e Xerém de março a outubro de 2018 (Dados: INMET)

4.1.4. Origem das massas de ar

A Figura 17 mostra duas trajetórias de massas de ar obtidas para 2016, ano no qual foram realizadas as amostragens de PTS. Para esse ano foi possível observar presença de massas de ar de origem marinha, continental (Figura 17-A) e massas de ar de origem mista (Figura 17-B). Observa-se também a existência de trajetórias mais curtas e outras mais longas como a que foi originada no Oceano Pacífico (característica de inverno) e atingiu o local de amostragem depois de passar por alguns países sul americanos.

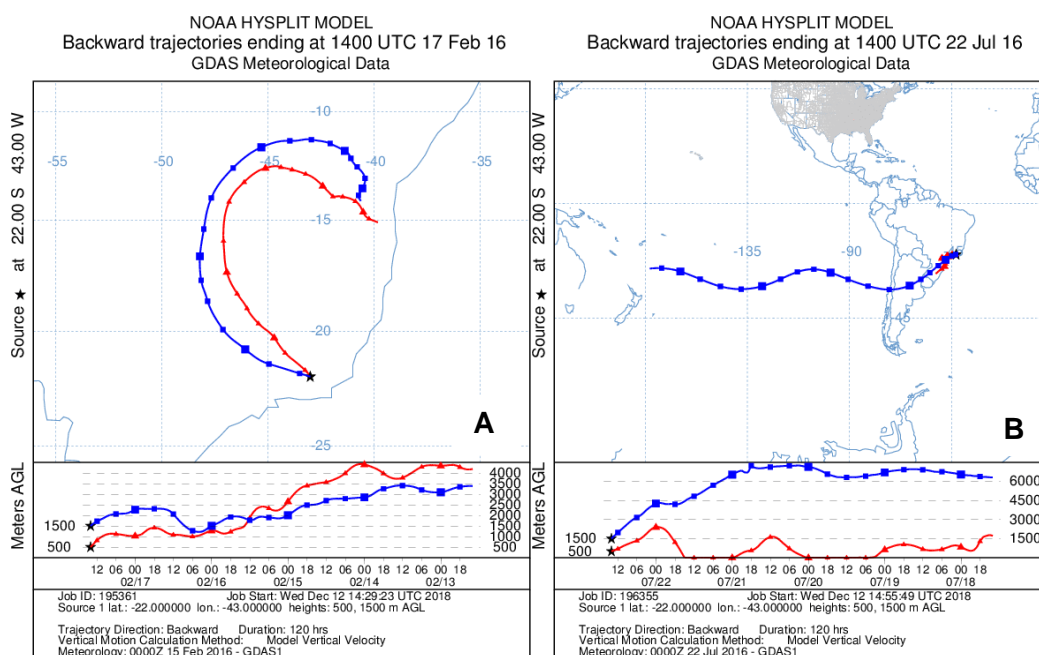


Figura 17 - Trajetórias de massas de ar características na região da BR-040 entre Duque de Caxias e Petrópolis

As trajetórias das massas de ar traçadas para a semana que antecedeu cada uma das coletas de plantas estão apresentadas nos anexos e assim como as obtidas em 2016 apresentaram origem marinha, continental ou mista. Essas massas de ar podem ser responsáveis por transportar poluentes por longas distâncias, bem como aumentar a contribuição do *spray* marinho na composição da fração aquosa, no caso de massas de ar de origem marinha.

4.2. Concentração de PTS

4.2.1. Avaliação das concentrações diárias de PTS entre 2014 e 2016

No período em que foram efetuadas obras de construção da NSS, foi realizado o monitoramento de PTS em 12 pontos ao longo da rodovia. Seis desses pontos foram escolhidos para este estudo de acordo com as características do entorno da pista e das obras

realizadas.

A

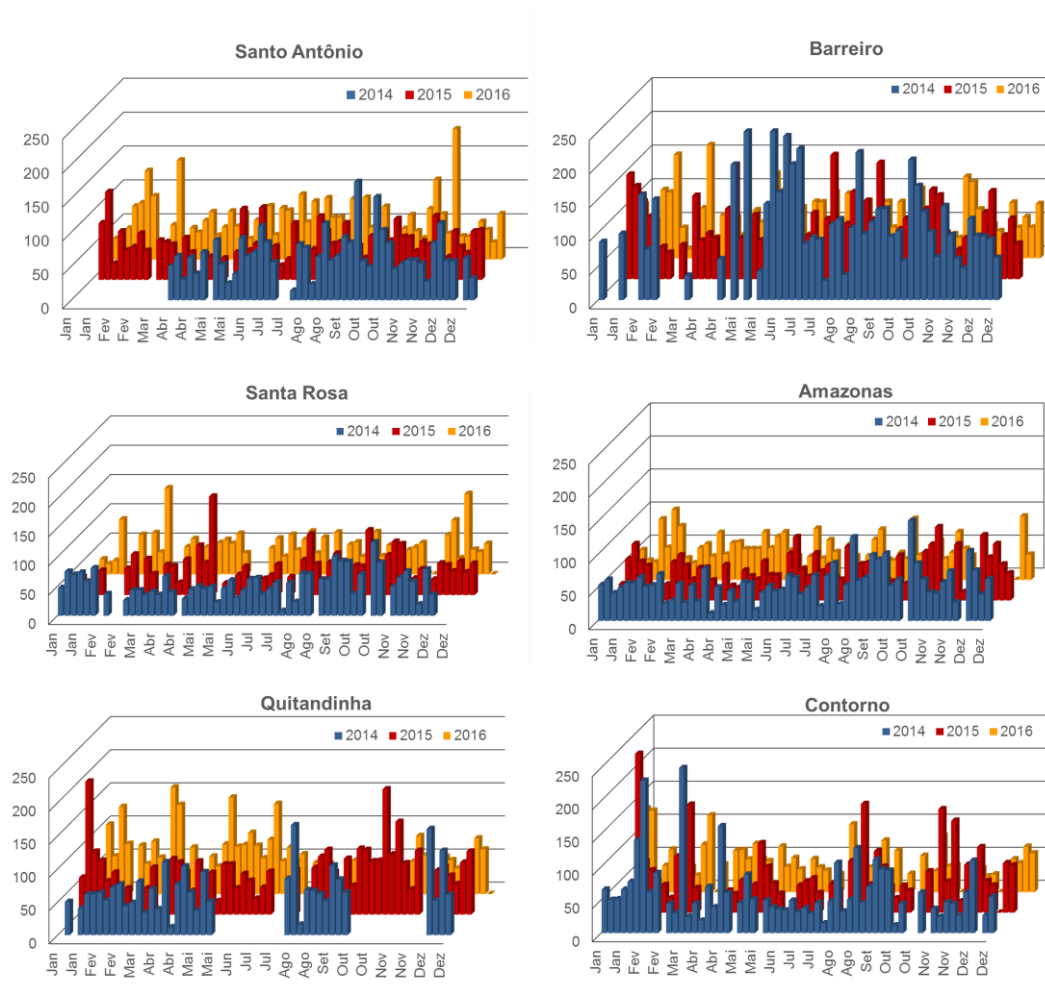


Figura 18 apresenta as concentrações diárias de PTS para cada um dos pontos amostrados nos três anos estudados.

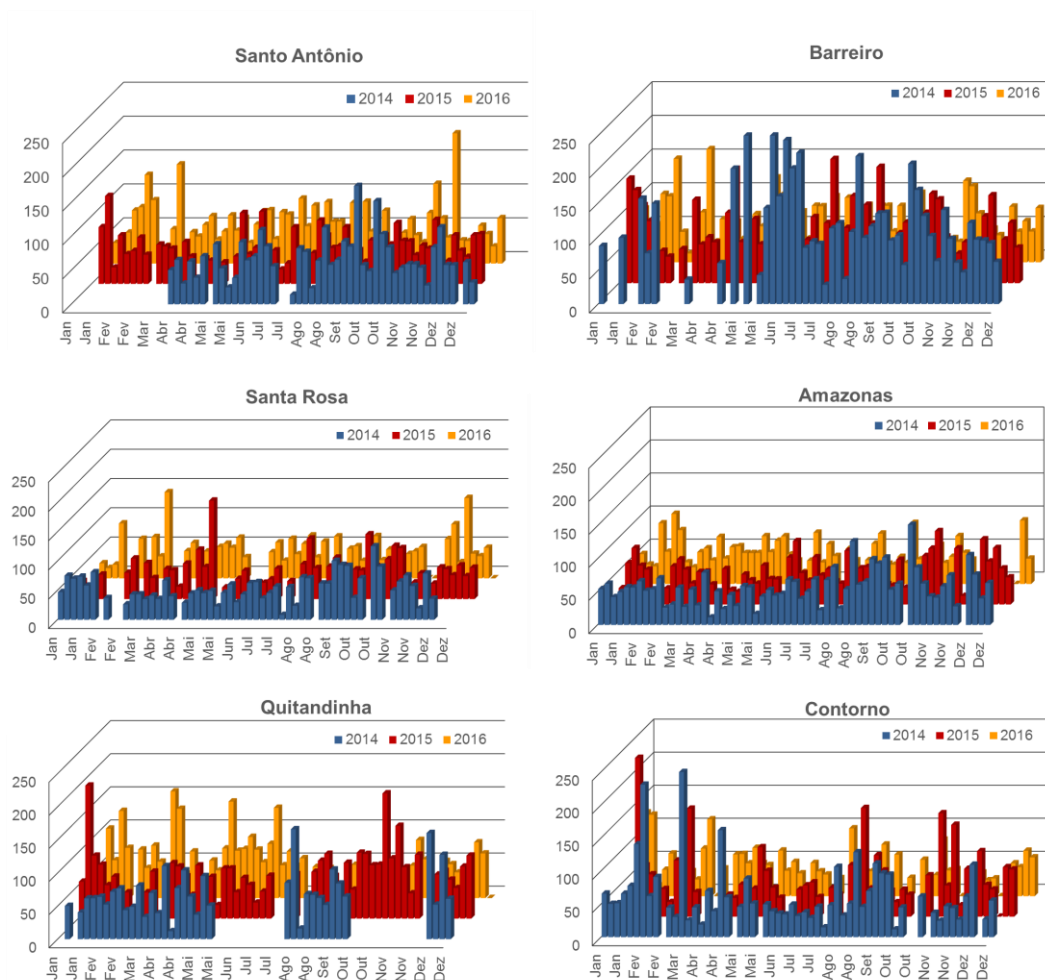


Figura 18 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) obtidas em 2014, 2015 e 2016 em seis pontos de amostragem ao longo da BR-040

De acordo com os resultados, o padrão diário do CONAMA ($240 \mu\text{g m}^{-3}$) foi ultrapassado em apenas dois locais, indicando que a qualidade do ar foi pouco afetada pelas atividades desenvolvidas na região. No entanto o perfil apresentado variou de um local para outro em função das diferentes características. As maiores concentrações diárias para 2014, 2015 e 2016 foram encontradas em Barreiro ($345 \mu\text{g m}^{-3}$), Contorno ($240 \mu\text{g m}^{-3}$) e Santo Antônio ($192 \mu\text{g m}^{-3}$), respectivamente. Já as menores concentrações diárias foram encontradas em Santa Rosa ($8,40 \mu\text{g m}^{-3}$), Amazonas ($12,9 \mu\text{g m}^{-3}$) e Barreiro ($13,0 \mu\text{g m}^{-3}$).

A avaliação dos gráficos de concentração diária revela que não houve variação no perfil de concentração nos três anos estudados, com exceção do bairro de Barreiros. Nesse local observa-se a diminuição das concentrações diárias de PTS ao longo dos três anos. Esse fato reflete a diminuição das atividades de obras relacionadas a construção do pedágio na proximidade do local de amostragem.

Santa Rosa (km 93), Amazonas (km 82) e Contorno (km 81) apresentaram concentrações similares ao longo dos anos, tendo apresentado valores elevados de maneira isolada, o que pode ser explicado pela distância dos amostradores com relação às obras do pedágio (km 102) e de escavação do túnel (km 87 e km 81) e do fluxo de carros na rodovia. Santo Antônio e Barreiro apresentaram as concentrações mais elevadas dentre os locais monitorados. Tal fato pode ser atribuído à proximidade com a praça do pedágio, na qual ocorre aglomeração de veículos, aumentando a emissão e ressuspensão de partículas. Além disso, estes bairros apresentam maior densidade populacional, estando situados próximos ao distrito de Xerém, Duque de Caxias. Em Quitandinha, as maiores concentrações diárias foram obtidas em 2016, sendo mais elevada para o primeiro semestre, que coincide com o período de obras na rodovia. Neste ano o foco das obras estava na parte superior da serra, incluindo as obras do túnel, resultando na maior emissão de PTS para esse período. Além disso, neste bairro estão localizados o complexo comercial e gastronômico e a entrada da cidade de Petrópolis, de tal forma que as atividades de obras aumentam o tráfego de carros na região, provocando aumento nas emissões de poluentes.

Um fator importante que também deve ser considerado ao avaliar as diferenças nas concentrações diárias nos pontos de amostragem ao longo da via são as características meteorológicas. Os pontos situados no início da subida da serra (Santo Antônio e Barreiro, ~25 m acima do nível do mar) estão sob influência do ar frio da encosta, o que leva a maior estabilização do ar, podendo ocorrer inversões térmicas que diminui a velocidade de dispersão dos poluentes. Já nos pontos situados em altitudes mais elevadas (~300 m acima do nível do mar) a pluviosidade é maior, principalmente, devido a ocorrência de chuvas orográficas, o que contribui para a remoção dos poluentes da atmosfera via deposição úmida.

4.2.2. Avaliação da concentração média anual de PTS entre 2014 e 2016

As maiores concentrações médias de material particulado foram encontradas no bairro de Barreiros, enquanto as menores foram obtidas em Santa Rosa, Contorno e Amazonas, como demonstrado na Figura 19.

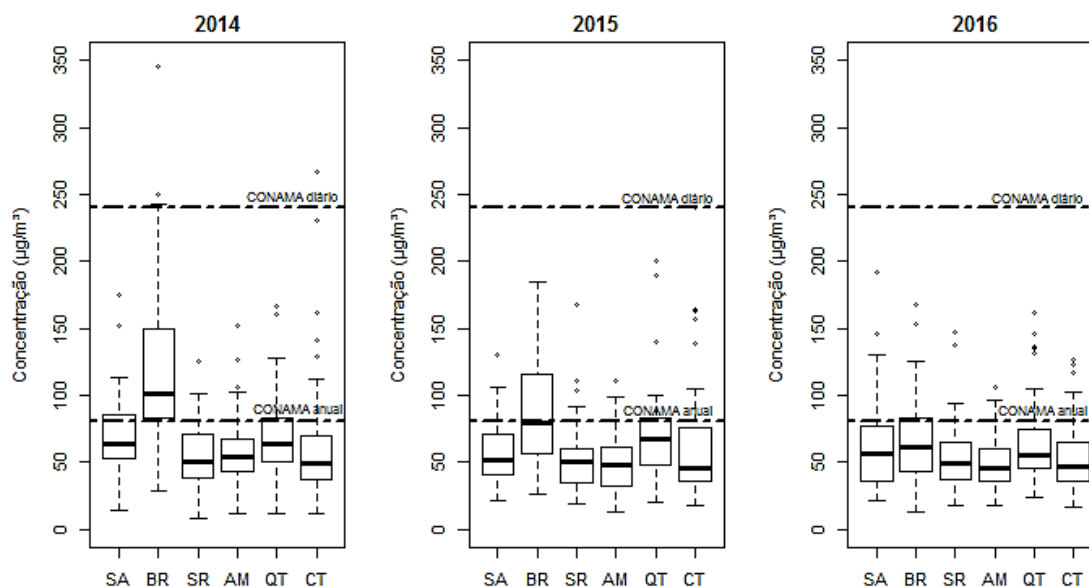


Figura 19 - Boxplot das concentrações de partículas totais em suspensão coletadas nos seis pontos de amostragem ao longo da BR-040

É possível verificar que nos anos de 2014 e 2015 a concentração média anual de PTS de Barreiro ultrapassou o limite (padrão primário) estabelecido pelo CONAMA ($80 \mu\text{g m}^{-3}$). Nos outros bairros as concentrações médias anuais ultrapassaram ou foram próximas do padrão secundário ($60 \mu\text{g m}^{-3}$), que é o valor abaixo do qual os danos causados ao meio ambiente são mínimos.

Foi realizada análise das variâncias entre as médias, utilizando o teste Tukey para compará-las. Para $p < 0,001$ apenas Barreiro apresentou diferença significativa entre as médias obtidas nos três anos avaliados. As diferenças entre as médias para os três anos avaliados estão relacionadas com a construção do pedágio, que foi inaugurado em 2014, quando as concentrações de PTS foram maiores. No ano seguinte as concentrações foram mais baixas devido a diminuição de atividades nessa região, pois restavam apenas os acabamentos da praça do pedágio. As concentrações obtidas para 2015 apresentaram diferença significativa se comparadas a Amazonas e Santa Rosa, bairros com menor influência das obras. Em 2016, quando não ocorriam mais obras nesse bairro, as concentrações foram ainda mais baixas, não apresentando diferença estatística se comparada aos outros pontos.

Para os outros bairros, não foi encontrada diferença significativa nas concentrações médias anuais em nenhum dos anos estudados. Isso se deve ao fato das atividades das obras não terem se concentrado em outras localidades das rodovias. De tal forma, os outros pontos da rodovia estudados estavam suscetíveis a fontes de emissão semelhantes, majoritariamente emissão veicular e ressuspensão do solo.

4.2.3. Avaliação da influência das obras na concentração de PTS em 2016

O ano de 2016 foi escolhido para fazer avaliação mais detalhada da concentração de PTS e da composição do material particulado porque teve períodos bem definidos com presença de obras na rodovia até o final do mês de julho e ausência de obras até dezembro. Neste ano, a praça do pedágio já se encontrava em funcionamento e as obras se concentravam na construção de viadutos e escavações do túnel na parte superior da rodovia.

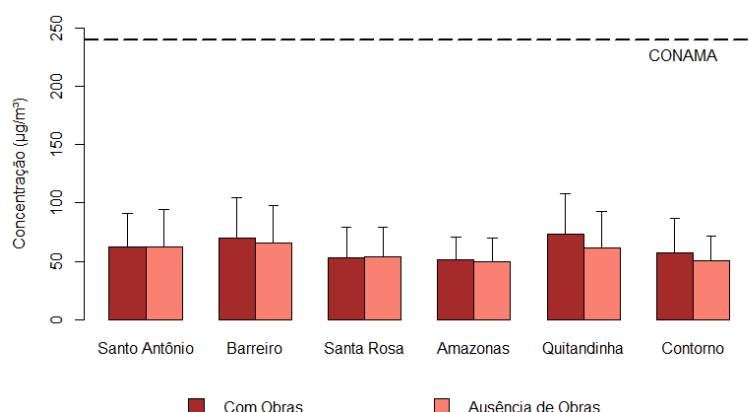


Figura 20 - Concentração média e desvio padrão de PTS nos períodos com presença e ausência de obras em 2016

De acordo com o Figura 20 as médias de concentração de PTS nos períodos com presença e ausência de obra apresentaram valores similares. O teste Tukey para $p < 0,001$, revelou que não existe diferença significativa entre as médias das concentrações de material particulado em nenhum dos pontos estudados. É importante verificar que em nenhum dos locais amostrados a média obtida ultrapassou o limite estipulado pelo CONAMA. Dessa forma, no ano de 2016 as obras que ocorreram na rodovia BR-040 influenciaram muito pouco na concentração de PTS emitida naquela região.

4.3. Controle de qualidade

Visando avaliar as possíveis fontes de contaminação para as amostras, inicialmente, foi realizada análise do ácido e da água usados nas extrações, bem como dos filtros brancos.

A análise do HNO_3 utilizado para realizar as extrações revelou a presença de Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Fe, Cu, Zn, Se e Sb em concentrações que variavam de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Cu) e $135 \mu\text{g L}^{-1}$ (K). Tais concentrações são significativamente mais

baixas que as encontradas nos extratos ácidos do MP (menos que 10 %), de tal forma que não comprometeram os resultados obtidos para as amostras.

A água ultrapura utilizada para extração apresentou concentrações de alguns íons (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , NH_4^+ , Ca^{+2} , F^- , Cl^- e SO_4^{-2}) com valores abaixo dos limites de quantificação instrumental ou menor que 2 mg L^{-1} , valor que representa menos que 10 % da concentração encontrada nos extratos das amostras.

Um problema maior, e que não pôde ser evitado, foi a presença de elementos e íons nos filtros brancos. A análise dos filtros brancos, pertencentes aos lotes de filtros usados nas amostragens, indicou concentrações elevadas de Li, Na, Al, K, Ca, Zn, Ga, Sr e Ba, variando de $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Li) a $11.535 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Na). Essas concentrações foram maiores ou da mesma ordem de grandeza daquelas encontradas nos extratos ácidos das amostras. De acordo com a fabricante dos filtros apresentam em sua composição elementos como Al, Sb, Ba, Ca, Sn, Mg e K em concentrações elevadas, apresentando $775 \text{ } \mu\text{g folha}^{-1}$ para K até $5500 \text{ } \mu\text{g/folha}$ para Ba, além de traços de Ni, Mo, Mn, Fe, Co, Cr, Cu, Pb, Cd, Ti e V. Alguns íons também fazem parte da composição do filtro, sendo encontrados em concentrações elevadas como Li^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{-2} , CHOO^- e CH_3COO^- . Além da composição dos filtros, outros fatores podem influenciar no alto valor dos elementos e íons nos brancos: i) contaminação durante a manipulação, ii) variações na composição do filtro, uma vez que os valores fornecidos pelo fabricante são ilustrativos e iii) maior eficiência de extração para elementos e íons contidos no filtro do que os presentes no particulado, mascarando a concentração dos mesmos nas partículas.

4.4. Avaliação da eficiência de extração elementar

Para avaliar a eficiência de extração (EE) dos elementos presentes no MP e nas plantas determinados por ICP-MS, foram utilizados materiais de referência certificados (MRC) que passaram pelo mesmo procedimento de extração das amostras. O NIST – SRM 1648a – Urban Dust foi utilizado nas extrações de material particulado contido nos filtros de fibra de vidro, suas recuperações são apresentadas na Tabela 9. As recuperações para SRM 1648a variaram de 6 % (Ti) a 107 % (Pb). Os elementos que apresentaram as menores porcentagens de recuperação foram Ti, Al (15 %) e Cr (14 %). Esta baixa recuperação pode estar associada ao método empregado para extração, que não promove a remoção total dos elementos, uma vez que eles são comumente encontrados na forma de óxidos refratários. As recuperações obtidas para V, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Cd e Pb

variaram de 40 % a 107 %. Embora alguns elementos tenham apresentado EE menor que 80 %, suas recuperações foram similares às encontradas por MATEUS et al. (2013) que comparou a metodologia sugerida pela EPA e a utilizada neste trabalho.

Tabela 9 - Recuperação dos materiais de referência certificados - Urban Dust e Buffalo River Sediment

Elemento	SRM 1648a - Urban Dust (n = 2)			SRM 2704 – Buffalo River Sediment (n = 8)		
	Certificado ± desvio ((mg kg ⁻¹))	Média ± desvio (mg kg ⁻¹)	EE (%)	Certificado ± desvio ((mg kg ⁻¹)	Média ± desvio (mg kg ⁻¹)	EE (%)
Na	4200 ± 60	1349 ± 167	31,8	5470 ± 140	93,96 ± 8,83	1,7
Mg	8130 ± 120	4484 ± 218	55,2	12000 ± 200	7321 ± 410	61,0
Al	34300 ± 1300	5144 ± 471	15,0	61110 ± 1600	11055 ± 543	18,1
P				998 ± 28	690,5 ± 37,1	69,2
K				20000 ± 400	1714 ± 115	8,6
Ca	58400 ± 1900	47701 ± 1948	81,7	26000 ± 300	21861 ± 1324	84,1
Ti	4021 ± 86	241,3 ± 73,5	6,0	457 ± 180	72,98 ± 4,20	1,6
V	127 ± 11	69,42 ± 6,47	54,7	95 ± 4	16,64 ± 0,72	17,5
Cr	402 ± 13	55,73 ± 2,18	13,9	135 ± 5	73,21 ± 3,20	54,2
Mn	790 ± 44	536,4 ± 17,4	67,9	555 ± 19	536,7 ± 21,2	96,7
Fe	39200 ± 2100	16458 ± 1560	42,0	41100 ± 1000	29392 ± 1187	71,5
Co	17,93 ± 0,68	9,46 ± 0,69	52,8	14 ± 0,6	12,06 ± 1,04	86,2
Ni	81,1 ± 6,8	49,27 ± 1,13	60,7	44,1 ± 3,0	38,58 ± 3,14	87,5
Cu	610 ± 70	412,8 ± 23,4	67,7	98,6 ± 5	85,13 ± 4,26	86,3
Zn	4800 ± 270	3195 ± 278,0	66,6	438 ± 12	367,22 ± 20,28	83,8
As	115,5 ± 3,9	88,67 ± 2,36	76,8	23,4 ± 0,8	16,86 ± 0,65	72,8
Se	42,4 ± 1,1	27,73 ± 0,00	65,4			
Rb	51 ± 1,5	12,39 ± 1,60	24,3			
Sr	215 ± 17	124,09 ± 8,08	57,7			
Cd	73,7 ± 2,3	60,70 ± 3,79	82,4	3,45 ± 0,22	3,26 ± 0,25	94,4
Cs	3,4 ± 0,2	0,89 ± 0,01	26,3			
Ba				414 ± 12	87,51 ± 4,72	21,1
La	39 ± 3	17,67 ± 2,42	45,3			
Ce	54,6 ± 2,2	23,88 ± 3,41	43,7			
Sm	4,30	2,08 ± 0,40	48,3			
Tl				1,2 ± 0,2	0,55 ± 0,02	46,2
Pb	6550 ± 330	7029 ± 230	107,3	161 ± 17	149,3 ± 10,9	92,8
U				3,13 ± 0,13	0,73 ± 0,05	23,3

EE – Eficiência de Extração

Para o SRM 2704 – Buffalo River Sediment o percentual de recuperação variou entre 2 % (Na) e 97 % (Mn), sendo obtida recuperação maior que 80 % para a maioria dos elementos. A baixa recuperação para os elementos Na e K pode ser explicada pela forma na qual se encontram no solo. A maior parte do K

está na forma indisponível, sendo encontrado em minerais como feldspato e mica, ou ainda em minerais argilosos (Lalitha e Dhakshinamoorthy, 2014). Valores de recuperação intermediários foram obtidos para elementos que poderiam estar associados a silicatos. De acordo com MATEUS et al., 2013, a metodologia de extração usando HNO_3 não se mostrou muito eficiente nesses casos.

Comparando as recuperações obtidas para os MRC apresentadas na Tabela 9, é possível verificar maiores valores para o SRM 2704 (> 70 %). Um fator importante na comparação dos percentuais de recuperação são as técnicas utilizadas para certificação do material. Os valores certificados para o SRM 2704 foram obtidos por ICP-MS e Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Já os valores certificados do SRM 1648a foram obtidos com técnicas como Fluorescência de Raio-X, Análise por Ativação por Nêutrons e Vaporização Eletrotérmica de amostras sólidas. Essas técnicas não são afetadas pela forma química na qual o elemento se encontra, portanto, podem fornecer maiores valores de concentração quando comparadas às análises espectrométricas, como foi realizado neste estudo (Salcedo et al., 2014).

A recuperação do SRM 1573a – Tomato Leaves variou entre 50 % (V) e 122 % (As), sendo que os elementos Al, Ca, K, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn e Rb apresentaram recuperação maior que 70 %. A recuperação superior à 100 % obtida para As pode ser explicada pela presença de interferentes ($^{59}\text{Co}^{16}\text{O}$, $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}$, $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$, $^{36}\text{Ar}^{39}\text{K}$, $^{150}\text{Nd}^{2+}$, e $^{150}\text{Sm}^{2+}$) (Gaines, 2011). O SRM 1515 – Apple Leaves teve recuperação entre 19 % (Al) e 140 % (Na), sendo que os elementos Mg, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Rb, Sr, Mo, Cd, Ba e Pb apresentaram recuperação superior a 70 %. As maiores recuperações obtidas para os materiais certificados vegetais podem ser atribuídas às formas nas quais os elementos se apresentam, estando mais disponíveis. Nos SRM 1648a e 2704 os elementos podem estar em formas mais complexas que exigem extração mais agressiva. Os valores certificados e recuperados para os materiais de referência de vegetais estão apresentados na Tabela 10.

A comparação da eficiência de extração dos materiais de referência de vegetais revela percentuais de recuperação semelhantes para a maioria dos elementos, com exceção de Al, V e Zn, o que pode estar relacionado com a forma química na qual esses elementos se encontram. Além desses elementos, foi obtida concentração maior que 100 % para Na, podendo ter sido causada por contaminação do material de referência.

Tabela 10 - Recuperação dos materiais certificados de referência - Folha de Maçã e Folha de Tomate

Elemento	SRM 1515 – Folha de maçã			SRM 1573 – Folha de Tomate		
	(n = 12)			(n = 12)		
	Certificado ± desvio (mg kg ⁻¹)	Média ± desvio (mg kg ⁻¹)	EE (%)	Certificado ± desvio (mg kg ⁻¹)	Média ± desvio (mg kg ⁻¹)	EE (%)
B	27,6 ± 2,6	21,73 ± 2,37	78,7	33,13 ± 0,42		
Na	24,4 ± 2,1	34,09 ± 2,92	139,7	136,1 ± 3,7	91,72 ± 3,95	67,4
Mg	2710 ± 120	2128 ± 221	78,5			
Al	284,5 ± 5,8	53,44 ± 5,30	18,8	598,4 ± 7,1	485,6 ± 108,2	81,2
P	1593 ± 68	1446 ± 256	90,8			
K	16080 ± 210	13454 ± 1190	83,7	26760 ± 480	23096 ± 2566	85,5
Ca	15250 ± 100	12907 ± 1776	84,6	50450 ± 550	44628 ± 5235	88,4
V	0,254 ± 0,027	0,07 ± 0,02	26,2	0,835 ± 0,034	0,42 ± 0,07	49,8
Cr				1,99 ± 0,034	1,52 ± 0,26	76,6
Mn	54,1 ± 1,1	41,10 ± 5,73	76,0	246,3 ± 7,1	201,7 ± 29,9	82,0
Fe	82,7 ± 2,6	108,0 ± 14,9	130,6	367,5 ± 4,3	423,9 ± 43,8	115,2
Co				0,577 ± 0,0071	0,49 ± 0,03	85,6
Ni	0,936 ± 0,094	1,27 ± 0,25	135,2	1,59 ± 0,041	2,59 ± 0,45	
Cu	5,69 ± 0,13	5,11 ± 1,10	89,7	4,70 ± 0,14	3,74 ± 0,48	79,6
Zn	12,45 ± 0,43	4,58 ± 1,06	36,8	30,94 ± 0,55	27,22 ± 6,96	88,1
As				0,1126 ± 0,0024	0,14 ± 0,03	122,8
Rb	10,2 ± 1,6	7,58 ± 0,88	74,3	14,83 ± 0,31	11,27 ± 1,46	75,7
Sr	25,1 ± 1,1	19,84 ± 2,21	79,0			
Mo	0,095 ± 0,011	0,06 ± 0,01	63,7			
Ba	48,8 ± 2,8	37,29 ± 4,53	76,4			
Pb	0,47 ± 0,024	0,40 ± 0,06	84,5			

EE – Eficiência de Extração

4.4.1. Avaliação da eficiência da extração total

Valores maiores para a recuperação dos elementos estudados poderiam ser obtidos fazendo extração total das amostras. Com a finalidade de verificar se uma extração mais agressiva aumentaria o percentual de recuperação dos elementos de interesse, principalmente aqueles que apresentaram baixa eficiência de extração, foi realizada extração total dos materiais de referência SRM 1515, SRM 1573 e SRM 2704, usando a mistura de ácidos HCl, HNO₃ e HF. Os percentuais de recuperação obtidos estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Percentuais (%) de recuperação obtidos na extração total dos materiais certificados

Elemento	SRM 1515	SRM 1573	SRM 2704	SRM 1648a
Na	243,6	97,91	90,41	91,2
Mg	67,28		78,79	77,7
Al	126,79	85,38	61,35	93,2
P	53,98		46,88	
K	77,91	77,81	91,81	84,5
Ca	77,89	72,65	92,52	79,6
V	69,36		88,85	82,0
Cr		98,63	123,62	
Mn	91,71	90,92	91,33	85,3
Fe	145,92	93,44	95,36	96,7
Co		138,43	108,89	102,0
Ni	168,23	286,87	96,64	98,8
Cu	99,76	114,87	84,72	84,0
Zn	264,73	127,13	91,47	91,9
Ga			97,81	
Rb	73,36	77,19		90,8
Sr	82,95			89,8
Cd			78,44	89,4
Cs			75,59	91,8
Ba	63,87		83,93	
Pb			103,12	91,4

Foi observado que na extração total o percentual de recuperação da maioria dos elementos aumentou entre 10 e 30 %. Para os elementos cuja a eficiência da extração usando apenas HNO_3 não foi satisfatória, encontrou-se percentuais de recuperação muitos maiores, tendo aumentado até 500 %, como ocorreu com Al. Além disso, alguns elementos que haviam apresentado recuperação intermediária também apresentaram aumento considerável. O aumento do percentual de recuperação corrobora o fato de que esses elementos são encontrados em formas mais estáveis e resistentes à extração usada nas amostras.

Embora recuperações maiores tenham sido encontradas para a extração total, alguns elementos apresentaram percentuais inferiores a 80 %. As recuperações encontradas são similares as obtidas por CHEN, Ming; MA, 2001 para o SRM 2704 que adiciona HCl a mistura de ácidos e usa micro-ondas para extração. Alguns valores abaixo do esperado, como para Mg podem ter sido causados por formação de fluoretos insolúveis que foram removidos na centrifugação e para Cr, Al e Mg pode ter ocorrido perda por volatilização. Os

elementos que se apresentam como óxidos refratários poderiam ter apresentados maiores recuperações fazendo extração ainda mais agressiva, aumentando o tempo de extração. De acordo com Salcedo et al., 2014, depois de 1 dia de refluxo obtém-se 90 % dos elementos presentes nos materiais certificados na solução.

A extração total apresentou recuperações maiores, no entanto as altas concentrações de determinados elementos nos filtros de fibra de vidro, que são a matriz da amostra, podem mascarar as concentrações de elementos traço presentes no particulado. Outro fator que deve ser considerado é que o foco do estudo está na fração da amostra que se apresenta biodisponível, portanto, a extração total forneceria concentrações superiores as que as espécies expostas ao material particulado poderiam absorver.

4.5. Avaliação da composição química das PTS

4.5.1. Composição elementar

Foram escolhidos, em média, 10 filtros coletados em 2016 em cada um dos locais de amostragem para análise da composição química das PTS coletadas. Os extratos dos filtros brancos e dos filtros contendo material particulado foram analisados por ICP-MS, selecionando como analito todos os elementos dos quais se possuía padrão para preparo da curva analítica. No entanto, muitos elementos foram encontrados em valores menores que o limite de detecção do método devido às altas concentrações nos filtros brancos. Dentre os 64 elementos analisados, somente V, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Cd e Pb apresentaram concentrações maiores que o $LD_{\text{método}}$ e foram verificados na maioria dos locais estudados. A média de recuperação desses elementos na extração do SRM 1648a foi maior que 50 %.

Para avaliar a influência das atividades desenvolvidas na construção da NSS na composição do material particulado, foram calculadas as médias das concentrações dos elementos obtidas nos períodos com presença e ausência de obras. Visando avaliar apenas a fração biodisponível dos elementos, a concentração obtida nas análises não foi corrigida pela recuperação do material de referência. Estes resultados podem ser verificados na Figura 21.

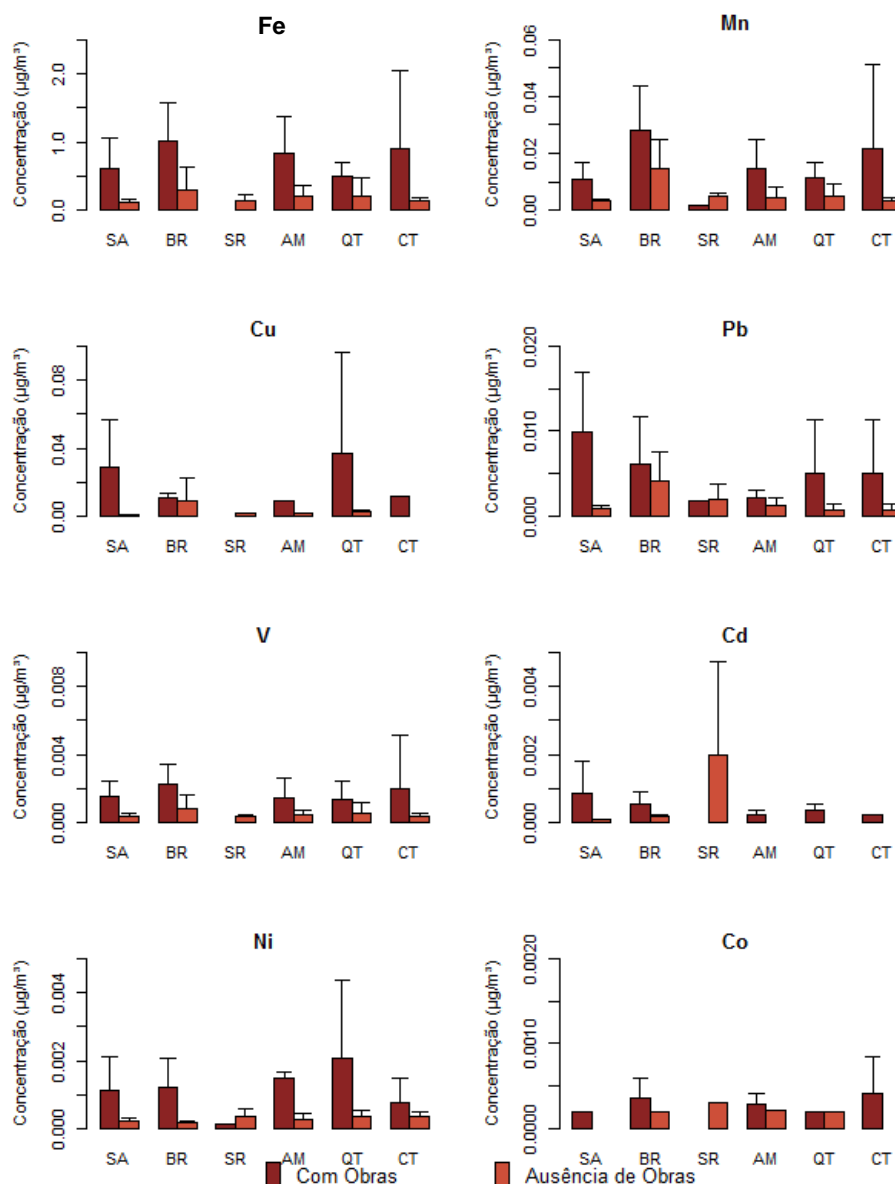


Figura 21 - Média das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) dos elementos nas PTS

Dentre os elementos analisados, o Fe foi o metal encontrado em maiores concentrações, para os dois períodos estudados. As concentrações médias mais elevadas foram registradas em Barreiro, para os dois períodos avaliados. Além de Fe, as concentrações de Mn apresentaram valores superiores aos de outros metais analisados. Para Mn, Barreiro e Contorno apresentaram as maiores concentrações para o período de obras, e no período com ausência de obras a maior concentração média foi verificada apenas em Barreiro.

Os metais minoritários encontrados no material particulado foram Cu, Pb, Cd, V, Ni e Co. Dentre esses metais, o Cu foi encontrado em concentrações mais elevadas que os outros em todos os pontos de amostragem, apresentando maiores concentrações em Quitandinha e Santo Antônio no período de obras e

em Barreiro na ausência de obras. De acordo com Pant; Harrison, 2013, Cu é um dos marcadores de emissão veicular, portanto, os maiores valores encontrados nesses bairros pode estar relacionado com o maior tráfego de carros nessas regiões.

A avaliação do gráfico com as médias de concentração de metais no material particulado mostra que em alguns casos as médias obtidas para o período com obras foi maior que para o período com ausência de obras. No entanto, o teste Tukey, para $p < 0,001$, revelou que não existe diferença significativa entre as concentrações obtidas nos dois períodos para nenhum dos metais avaliados, o que pode ter sido causado pelos altos desvios encontrados. Considerando $p < 0,05$ foi observada diferença entre as concentrações obtidas nos dois períodos para Ni em Quitandinha e Pb em Santo Antônio. Dessa forma, com nível de confiança de 99,99 % é possível constatar que as atividades desenvolvidas no período de obras não influenciaram na concentração de metais no material particulado coletado em 2016.

As Tabelas de 12 a 17 apresentam as correlações de Pearson entre os metais encontrados nas PTS nos 6 locais de amostragem. Os valores em negrito indicam as correlações significativas com 95 % de confiança. Em Amazonas foram encontradas altas correlações entre Fe e Mn, elementos que fazem parte da composição do solo, indicando que as possíveis fontes para esses metais foi a ressuspensão da poeira do solo. Esses metais também apresentaram boas correlações com elementos comumente relacionados a fontes antropogênicas, como V, Co, Cd, o que pode indicar que tais elementos estejam presentes na composição do solo da região. Além disso, Ni e Pb, traçadores de combustão de fontes móveis, não apresentaram boas correlações com os outros elementos, apresentando correlação moderada entre eles (0,55). Comportamento similar foi verificado em Barreiro, onde além da correlação moderada Ni-Pb (0,41), foram observadas correlações altas para Ni-Cd, Ni-Fe e Ni-Co. Tais correlações e os menores valores obtidos para a correlação de Cd, Fe e Co com Mn podem indicar que possuem outras fontes além da ressuspensão do solo.

Em Contorno, Cd e Cu foram os metais que não apresentaram nenhuma correlação com os outros elementos, indicando que podem ser provenientes de fontes antropogênicas, não fazendo parte da composição do solo desse bairro. Em Quitandinha foram encontradas poucas correlações entre os metais. Dentre elas destaca-se as correlações entre Mn e Co, indicando fonte natural e entre Cu, Cd e Pb podendo ser emitidos pelas fontes móveis. A falta de correlação entre os outros elementos pode indicar fontes mistas. Semelhante comportamento foi

observado em Santo Antônio, onde Cd, Cu e Pb também se correlacionaram com Ni. Em Santa Rosa, poucas correlações foram obtidas, com destaque para a correlação Mn e Pb, além de V-Ni.

Tabela 12 - Correlação de metais encontrados em PTS de Amazonas

	V	Mn	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	Fe
V	1							
Mn	0,98	1						
Co	0,92	0,96	1					
Ni	0,08	0,13	0,15	1				
Cu	0,85	0,77	0,62	-0,17	1			
Cd	0,92	0,94	0,89	0,18	0,68	1		
Pb	0,64	0,69	0,64	0,55	0,37	0,67	1	
Fe	0,95	0,97	0,98	0,14	0,65	0,93	0,67	1

Tabela 13 - Correlação de metais encontrados em PTS de Barreiro

	V	Mn	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	Fe
V	1							
Mn	0,98	1						
Co	0,87	0,88	1					
Ni	0,39	0,39	0,73	1				
Cu	0,37	0,34	0,33	0,29	1			
Cd	0,85	0,85	0,97	0,78	0,39	1		
Pb	0,41	0,37	0,43	0,41	0,18	0,48	1	
Fe	0,95	0,93	0,86	0,38	0,43	0,85	0,40	1

Tabela 14 - Correlação de metais encontrados em PTS de Contorno

	V	Mn	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	Fe
V	1							
Mn	0,98	1						
Co	0,96	0,97	1					
Ni	0,84	0,77	0,78	1				
Cu	-0,11	-0,05	0,11	-0,14	1			
Cd	0,45	0,54	0,57	0,26	0,40	1		
Pb	0,93	0,91	0,94	0,84	-0,02	0,44	1	
Fe	0,98	0,99	0,96	0,80	-0,11	0,51	0,90	1

Tabela 15 - Correlação de metais encontrados em PTS de Quitandinha

	V	Mn	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	Fe
V	1							
Mn	0,62	1						
Co	0,66	0,71	1					
Ni	0,003	0,51	0,28	1				
Cu	0,56	0,28	0,47	-0,13	1			
Cd	0,83	0,55	0,75	0,07	0,84	1		
Pb	0,79	0,31	0,53	-0,05	0,17	0,61	1	
Fe	0,44	0,34	0,33	-0,22	0,48	0,48	0,16	1

Tabela 16 - Correlação de metais encontrados em PTS de Santo Antônio

	V	Mn	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	Fe
V	1							
Mn	0,93	1						
Co	0,87	0,89	1					
Ni	0,19	0,13	0,39	1				
Cu	0,53	0,45	0,69	0,84	1			
Cd	0,48	0,44	0,71	0,90	0,97	1		
Pb	0,47	0,49	0,66	0,87	0,85	0,93	1	
Fe	0,01	0,10	0,17	0,11	0,08	0,16	0,21	1

Tabela 17 - Correlação de metais encontrados em PTS de Santa Rosa

	V	Mn	Co	Ni	Cu	Cd	Pb	Fe
V	1							
Mn	0,45	1						
Co	-0,19	-0,16	1					
Ni	0,84	0,65	-0,17	1				
Cu	0,52	0,62	-0,09	0,79	1			
Cd	-0,18	0,56	-0,07	-0,18	-0,10	1		
Pb	0,49	0,83	-0,18	0,47	0,15	0,57	1	
Fe	0,56	0,37	0,65	0,61	0,53	-0,18	0,23	1

Um estudo realizado em uma área urbana de Sevilla, Espanha, por Espinosa; Rosa; Sanchez (2000) apresentou concentrações similares de Fe, no entanto as concentrações de Mn foram menores que as encontradas nas amostras coletadas ao longo da rodovia. Esses elementos são comumente associados a composição do solo e rochas. Por ser um ambiente com reduzidas fontes antropogênicas, a maior contribuição para a composição das partículas pode ser atribuída à ressuspensão da poeira solo. As altas correlações entre Mn

e Fe são outro indício de sua origem natural. Em outro estudo realizado em La Plata, Argentina as concentrações de Fe e Mn também apresentaram valores semelhantes (Bilos et al., 2001). Dentre os elementos minoritários, Cd apresentou concentrações similares, no entanto Ni foi encontrado em concentrações mais elevadas em La Plata e Sevilla.

No Brasil foi realizado um estudo por Gonçalves et al., 2016 em amostras de PTS coletadas em Alenquer, situado na parte norte da Amazônia, cuja economia está voltada para agricultura, pesca e extrativismo. As concentrações de Fe e Mn encontradas em Alenquer foram menores que as encontradas nos pontos de amostragem na BR-040. A concentração de Pb encontrada na região amazônica foi similar as encontradas nos pontos de amostragem situados na serra, no entanto os pontos situados antes da subida da serra apresentaram concentrações consideravelmente maiores, o que pode estar associado a proximidade com complexos industriais de Duque de Caxias.

4.5.2. Fator de enriquecimento

O Fator de Enriquecimento (FE) é um valor utilizado para estimar a contribuição de fontes antropogênicas para a emissão de diferentes espécies químicas. Para fazer essa avaliação é feita uma comparação com concentrações encontradas na região de amostragem (Çevik et al., 2009). Uma das formas de calcular o FE é fazer a normalização das espécies de interesse utilizando um elemento que seja abundante no solo (González-Macías et al., 2006). Neste trabalho a espécie utilizada para a normalização dos dados foi o Fe e o cálculo do FE foi realizado de acordo com a *Equação 7*.

$$FE = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{Fe}}\right)_{amostra}}{\left(\frac{C_x}{C_{Fe}}\right)_{solo}}$$

Equação 7 - Cálculo do Fator de Enriquecimento (ÇEVİK et al., 2009)

Onde $\left(\frac{C_x}{C_{Fe}}\right)_{amostra}$ é a proporção das concentrações de um elemento x e de Fe encontradas na amostra de PTS, e $\left(\frac{C_x}{C_{Fe}}\right)_{solo}$ é a proporção das concentrações do mesmo elemento x e de Fe no solo da região. Para o cálculo do FE as concentrações obtidas nas análises foram corrigidas pelo percentual de

recuperação, de acordo com a Equação 8 e o valor em $\mu\text{g m}^{-3}$ foram transformadas para $\mu\text{g kg}^{-1}$ de material particulado.

$$C_{\text{corrigida}} = \frac{C_{\text{analizada}} \times 100}{\text{Recuperação (\%)}}$$

Equação 8 - Correção da Concentração dos Elementos

Para avaliação dos resultados foram utilizados os valores de referência propostos por (ChenChiu Wen et al., 2007), segundo os quais, $FE < 1$ indica que não houve enriquecimento, $FE < 3$ indica baixo enriquecimento, $FE < 5$ indica enriquecimento moderado, $FE < 25$ indica enriquecimento alto e valores de $FE > 25$ indicam enriquecimento muito alto. Os valores de FE obtidos para as PTS estão demonstrados na Figura 22.

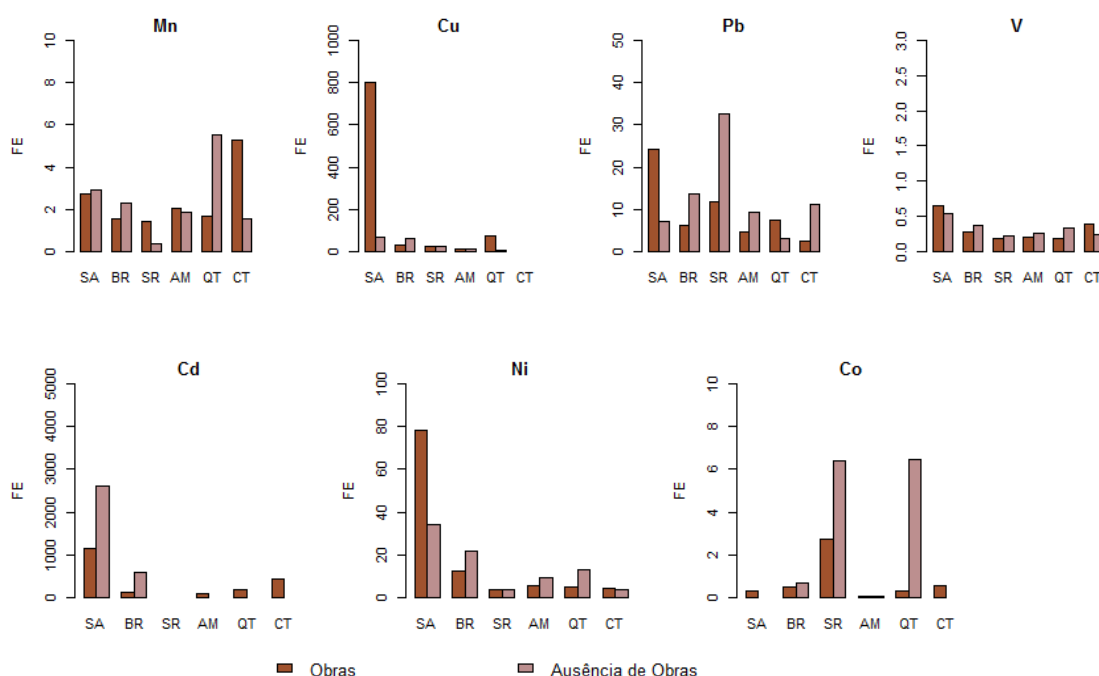


Figura 22 - Fator de enriquecimento dos elementos encontrados nas PTS com relação ao solo coletado na região

Os menores FE foram encontrados para V, Mn e Co indicando que houve enriquecimento baixo a moderado (FE até 5), dessa forma, tais metais apresentam fontes naturais, tal fato explica as altas correlações obtidas entre eles. Pb apresentou enriquecimento alto, com valores de FE maiores para Santo Antônio, Barreiro e Santa Rosa. Duque de Caxias apresenta o maior polo industrial do estado do Rio de Janeiro, contando com importantes indústrias do ramo químico e petroquímico, incluindo uma fábrica de baterias automotivas. As concentrações de chumbo encontradas no material particulado podem ser resultado do transporte

de poluentes através das massas de ar desde a região industrial até os pontos de amostragem. Cu, Cd e Ni apresentaram enriquecimento muito alto, indicando que são de origem antropogênica. Esses elementos podem ser associados a emissões veiculares, Ni e Cu são comumente associados a queima de diesel e gasolina (Lin et al., 2005). Os elementos que apresentaram altos FE são frequentemente encontrados em estudos realizados na proximidade das rodovias. Além da queima de combustíveis fósseis, esses elementos também podem ser emitidos pelo desgaste dos pneus (Ti) e dos freios (Pb e Cu), ou ressuspensão provocada pelo trânsito dos veículos (Fe, e V) (Pant e Harrison, 2013).

4.6. Composição iônica

4.6.1. Balanço de íons

O balanço de íons fornece informações sobre a relação entre os cátions e ânions encontrados no material particulado. Ele é calculado pela razão $\sum \text{cátions} / \sum \text{ânions}$ das concentrações equivalentes dos íons e foram obtidas pela Equação 9 (Khan et al., 2010; Shen et al., 2009). Valores maiores que 1 indicam que as cargas positivas não foram totalmente neutralizadas, enquanto valores menores que a unidade indicam que as cargas negativas não foram totalmente neutralizadas (Mkoma et al., 2014; Rocha et al., 2012).

$$C_{eq(ion)} = \sum_i^n \frac{[ion]_i}{MM_i} \times carga_i$$

Equação 9 - Cálculo da concentração equivalente de íons ($\mu\text{g mol}^{-1} \text{m}^{-3}$)

Os valores encontrados para o balanço de íons em todos os locais estudados no período com ausência de obras foram menores que 1, indicando deficiência de cátions. Os valores para a razão $\sum \text{cátions} / \sum \text{ânions}$ variaram de 0,55 em Santa Rosa a 0,91 em Amazonas. Esses valores indicam que nem todas as cargas negativas foram neutralizadas. Esse fato pode ser atribuído à contribuição da espécie H^+ que não foi considerada para o $\sum \text{cátions}$ além de NH_4^+ e Li^+ que não foram encontrados ou apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção do método. No período com ausência de obras os valores para a razão foram maiores, atingindo 1 em Barreiro, Contorno e Amazonas. O aumento da contribuição de Na^+ e Ca^{2+} pode ter colaborado para a neutralização entre os ânions ácidos e os cátions básicos nesses locais.

Foram encontradas correlações altas entre $\sum \text{cátions}$ e $\sum \text{ânions}$ nos dois períodos estudados. No período com obras a correlação entre cátions e ânions foi

de 0,99 em todos os bairros, com exceção de Santo Antônio (0,97). Já no período com ausência de obras todos os bairros apresentaram correlação maiores que 0,97. Os valores elevados para correlações entre cátions e ânions podem indicar que as espécies iônicas estudadas são provenientes da mesma fonte, independente do período avaliado.

4.6.2. Contribuição iônica para a fração aquosa

As espécies iônicas podem representar até 70 % da composição do material particulado e são obtidas por meio da extração aquosa das amostras (Wang e Shooter, 2001). A determinação e quantificação dessas espécies apresenta relevância porque elas estão mais susceptíveis a remoção pela chuva, tornando-as disponíveis para fauna e flora de uma determinada região. A solubilidade na água é o fator que aumenta a mobilidade dos íons, que podem atuar como nutrientes ou contaminantes para os organismos expostos a eles. Outro fenômeno de importância ambiental relacionado aos íons é a formação de chuva ácida, além disso alguns íons podem atuar como núcleos de condensação, participando do processo de formação de nuvens (Gioda et al., 2011; Xiu et al., 2004).

A avaliação da composição da fração aquosa do material particulado foi constituída da quantificação de espécies catiônicas (Li^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) e aniônicas (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-}). Além dos íons inorgânicos foram analisados também ânions derivados de ácidos orgânicos CHOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ e $\text{CH}_2(\text{COO})_2^{2-}$). Embora muitos outros íons estejam presentes na composição química das partículas, os íons selecionados são os mais estudados. Neste trabalho, consideramos como representando 100 % a soma dos íons analisados. A contribuição percentual de cada espécie iônica está apresentada na Figura 23 para cada um dos pontos de coleta para os dois períodos avaliados. Os ânions orgânicos representam o somatório da contribuição individual de cada espécie, assim como os ânions minoritários representam a contribuição dos ânions F^- , NO_2^- , Br^- e PO_4^{3-} .

Concentrações abaixo do limite de detecção do método foram encontradas para Li^+ e NH_4^+ em todas as amostras analisadas. Para CHOO^- , apenas quatro amostras apresentaram concentração acima do $\text{LD}_{\text{método}}$. Essas amostras pertenciam aos bairros de Barreiro, Amazonas e Quitandinha. As concentrações de Li^+ obtidas para os filtros brancos e para as amostras apresentaram-se na mesma ordem de grandeza de tal forma que as concentrações no material

particulado ficaram abaixo do limite de detecção para o método utilizado. As espécies CHOO^- e NH_4^+ apresentam volatilidade elevada, ainda que fora de soluções aquosa. Devido ao armazenamento dos filtros contendo particulado após a coleta em ambiente não refrigerado por longo período, pode ter ocorrido perda dessas espécies antes da extração.

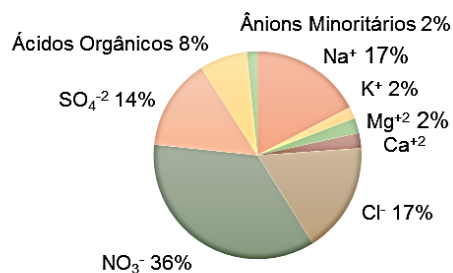
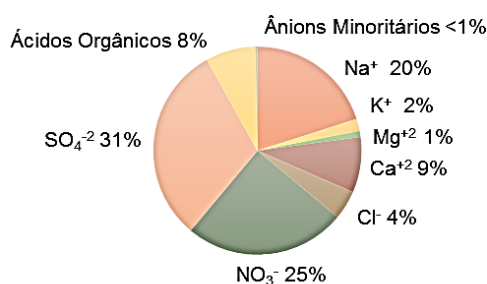
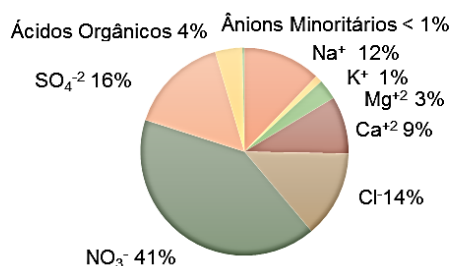
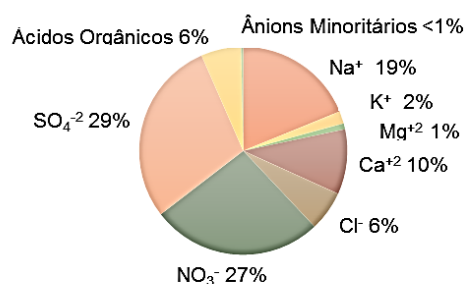
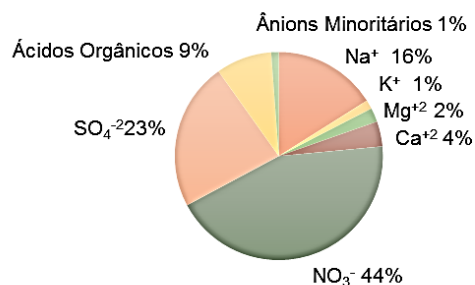
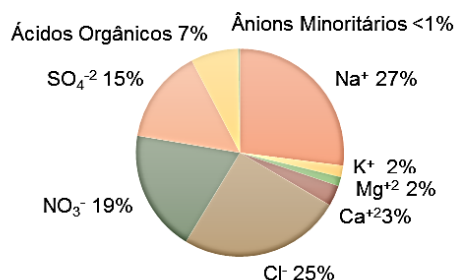
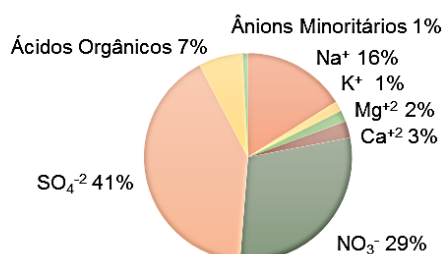
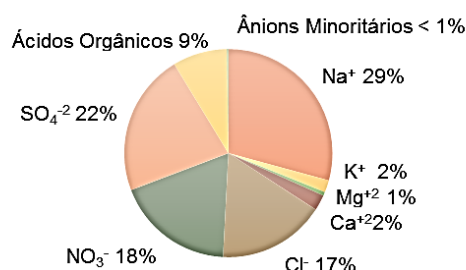
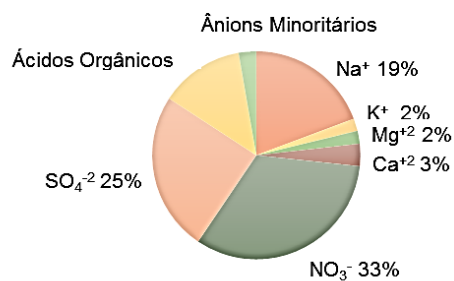
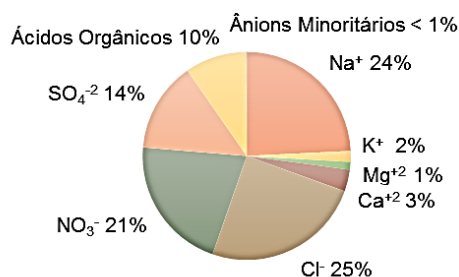
Santo Antônio - Obras**Santo Antônio - Ausência de Obras****Barreiro - Obras****Barreiro - Ausência de obras****Amazonas - Obras****Amazonas - Ausência de Obras****Quitandinha - Obras****Quitandinha - Ausência de Obras****Contorno - Obras****Contorno - Ausência de Obras**

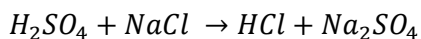
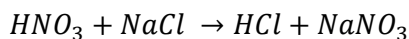
Figura 23 - Contribuição das espécies iônicas para a fração aquosa das PTS nos dois períodos avaliados

A contribuição dos íons minoritários foi significativamente baixa, apresentando percentuais menores que 1 % na maioria dos locais, principalmente no período com ausência de obras. Os ácidos orgânicos apresentaram contribuições similares nos dois períodos avaliados e em todos os locais estudados, sugerindo que sua emissão não foi influenciada pelas atividades relacionadas às obras.

Dentre os cátions, Na^+ foi o íon com as maiores concentrações, tendo os maiores valores sido obtidos para as amostras coletadas no período com ausência de obras, o que refletiu em contribuições de até 29 % para esse cátion. Foram observados percentuais baixos para K^+ e Ca^{2+} , principalmente para os pontos da parte superior da rodovia. Essas espécies são comumente relacionadas a queima de biomassa (Gioda et al., 2011; Wang e Shooter, 2001). Como esse trecho da rodovia é cercado por áreas de proteção ambiental, queimadas não são práticas comum da região, o que contribui para concentrações menores. Além disso, a altitude pode atuar como barreira dos poluentes emitidos nas regiões situadas antes da subida da serra, o que explica contribuições maiores para Santo Antônio e Barreiro.

Os ânions que apresentaram as maiores concentrações foram NO_3^- e SO_4^{2-} , nos dois períodos avaliados. Esses íons estão relacionados com queima de combustíveis fósseis porque são formados pela oxidação de NO_x e SO_2 , produtos da combustão nos veículos (Sen-chao et al., 2007; Xiu et al., 2004). Para Amazonas, Quitandinha e Contorno observa-se diferença considerável entre os dois períodos. Contribuições próximas de 70 % foram obtidas no período de obras, enquanto no período com ausência de obras as contribuições foram de aproximadamente 40 %. Essa diferença pode ser atribuída a diminuição no fluxo de carros. Devido à localização da obra na parte superior da rodovia, essa diferença não foi verificada em Santo Antônio e Barreiro.

A diminuição da contribuição dos ânions NO_3^- e SO_4^{2-} na fração aquosa também pode estar relacionada com o aumento da concentração de Cl^- . Nos bairros onde houve diminuição dos ânions relacionados as emissões antropogênicas no período com ausência de obras, foi observado aumento da contribuição de Cl^- . As espécies NO_3^- e SO_4^{2-} contribuem para a diminuição de cloro na sua forma iônica, porque em meio ácido podem reagir com partículas de NaCl e formarem HCl gasoso, de acordo com as reações apresentadas nas equações abaixo. Dessa forma, valores maiores de Cl^- foram obtidos no período com ausência de obras devido a diminuição na emissão de NO_3^- e SO_4^{2-} .



As concentrações médias dos íons obtidas para os bairros estudados estão apresentadas na Tabela 18 e 19. Embora sejam verificadas médias maiores no período com ausência de obras, o Teste de Tukey para $p < 0,001$ não indicou diferença significativa entre os dois períodos. Esses resultados revelam que assim como para os metais, as atividades de obras em 2016 não contribuíram para o aumento da concentração dos íons estudados no MP coletado.

As concentrações de Na^+ encontradas nesse estudo foram maiores que as encontradas por (Shen et al., 2009) em um estudo realizado com PTS em Xi'na, a maior cidade do noroeste chinês se considerados os dias normais. No entanto, se assemelham às concentrações obtidas quando ocorreram episódios de tempestade de areia ou queima de fogos de artifício. A concentração de K^+ obtidas nesse estudo foram inferiores as encontradas em Xi'na, possivelmente pela ausência de queima de biomassa na proximidade dos locais de amostragem escolhidos. Os íons Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} também foram encontrados em concentrações consideravelmente menores, o que pode ser atribuído ao fluxo não tão intenso na rodovia BR-040, o que contribui para menor quantidade de fontes móveis se comparado a centros urbanos como Xi'na.

Um estudo realizado por (Wang et al., 2006) em Shanghai, maior cidade chinesa, também apresentou maiores concentrações para a maioria das espécies iônicas, o que novamente pode ser atribuído ao tráfego menos intenso na rodovia onde este estudo foi realizado. No entanto, oxalato e malonato apresentaram concentrações similares ou maiores que o estudo realizado em Shanghai. Além desses íons orgânicos apresentarem como fonte de emissão a queima de biomassa e combustão veicular, também podem ser formados na atmosfera através da fotooxidação de alguns compostos orgânicos voláteis (COV) (Yu et al., 2005). As espécies vegetais são conhecidas emissoras de COV (Isidorov et al., 1985). A presença de vegetação ao longo da rodovia pode ter sido responsável pela emissão dos COV que após fotooxidação contribuíram para a formação de oxalato e malonato.

Em comparação com o estudo realizado na região amazônica do Brasil, as concentrações de NO_3^- e SO_4^{2-} encontradas nas amostras coletadas na BR-040 foram cerca de 5 vezes maiores que as verificadas no período seco da Amazônia. Além desses íons, Na^+ e Cl^- também foram encontrados em concentrações mais elevadas. Concentrações similares foram encontradas para K^+ , Mg^{2+} e PO_4^{3-} (Gonçalves et al., 2016).

Tabela 18 – Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons em amostra de PTS coletadas no período de obras na BR-040

Íon	Santo Antônio			Barreiro			Santa Rosa*			Amazonas			Quitandinha			Contorno		
	n	Média ± Desvio	Min - Max	N	Média ± Desvio	Min - Max	n	Média	Min - Max	n	Média ± Desvio	Min - Max	n	Média ± Desvio	Min - Max	n	Média ± Desvio	Min - Max
Na ⁺	4	3,42 ± 2,32	1,77-6,84	7	2,66 ± 1,98	1,26-7,06	1	4,61	4,61-4,61	6	2,29 ± 1,71	1,23-5,74	5	3,48 ± 2,41	1,26-6,38	3	2,93 ± 2,50	1,23-5,80
K ⁺	4	0,35 ± 0,20	0,19-0,64	6	0,31 ± 0,21	0,16-0,72	1	0,62	0,62-0,62	6	0,19 ± 0,09	0,12-0,37	5	0,25 ± 0,10	0,14-0,35	4	0,17 ± 0,10	0,11-0,32
Mg ²⁺	4	0,50 ± 0,38	0,30-1,08	7	0,39 ± 0,14	0,10-0,52	1	0,80	0,80-0,80	6	0,26 ± 0,10	0,17-0,41	6	0,62 ± 0,90	0,06-2,41	6	0,18 ± 0,07	0,09-0,29
Ca ²⁺	4	1,27 ± 1,18	0,30-2,94	7	1,26 ± 1,19	0,13-3,79	1	2,13	2,13-2,13	6	0,55 ± 0,25	0,28-0,88	6	0,59 ± 0,40	0,12-1,06	6	0,55 ± 0,44	0,09-1,34
F ⁻	3	0,08 ± 0,04	0,05-0,13	5	0,05 ± 0,02	0,02-0,07	1	0,19	0,19-0,19	3	0,04 ± 0,02	0,02-0,05	4	0,03 ± 0,00	0,03-0,04	4	0,05 ± 0,01	0,04-0,06
Cl ⁻	4	2,72 ± 2,18	1,21-5,93	6	2,51 ± 1,20	0,97-4,63	1	4,35	4,35-4,35	3	1,65 ± 1,07	1,03-2,88	3	6,08 ± 5,58	2,26-12,48	1	< LD	3,37-3,37
Br ⁻	4	0,01 ± 0,00	0,01-0,02	7	0,01 ± 0,00	0,01-0,02	1	0,05	0,05-0,05	6	0,01 ± 0,00	0,01-0,01	6	0,01 ± 0,01	0,01-0,03	6	0,01 ± 0,00	0,01-0,02
NO ₃ ⁻	4	5,85 ± 1,81	4,60-8,54	7	4,94 ± 2,78	1,86-9,96	1	19,28	19,28-19,28	6	3,96 ± 1,30	1,75-5,23	6	4,69 ± 2,99	0,99-9,35	6	2,37 ± 1,33	1,02-4,64
SO ₄ ²⁻	4	4,73 ± 3,97	1,84-10,51	7	4,04 ± 3,24	1,49-10,82	1	9,03	9,03-9,03	6	2,74 ± 1,53	0,99-5,34	6	3,76 ± 2,00	1,26-6,00	6	2,62 ± 2,11	0,76-6,26
CH ₂ (COO) ₂ ⁻	4	0,42 ± 0,22	0,27-0,73	5	0,29 ± 0,21	0,09-0,62	1	0,11	0,11-0,11	5	0,22 ± 0,11	0,07-0,33	4	0,16 ± 0,12	0,07-0,33	6	0,21 ± 0,19	0,03-0,58
C ₂ O ₄ ²⁻	4	0,93 ± 0,66	0,45-1,91	7	0,67 ± 0,41	0,33-1,46	1	2,86	2,86-2,86	6	0,73 ± 0,24	0,42-1,14	6	0,61 ± 0,29	0,26-1,09	5	0,72 ± 0,38	0,33-1,28
PO ₄ ³⁻	3	0,09 ± 0,06	0,04-0,15	4	0,05 ± 0,01	0,04-0,06	0	-	0,00-0,00	4	0,07 ± 0,04	0,04-0,12	2	0,06 ± 0,04	0,03-0,09	4	0,08 ± 0,06	0,04-0,17

* Apenas uma amostra de Santa Rosa do período com obras foi analisada.

Tabela 19 - Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons em amostra de PTS coletadas no período com ausência de obras na BR-040

Íon	Santo Antônio			Barreiro			Santa Rosa			Amazonas			Quitandinha			Contorno		
	n	Média ± Desvio	Min - Max	N	Média ± Desvio	Min - Max	n	Média ± Desvio	Min - Max	n	Média ± Desvio	Min - Max	n	Média ± Desvio	Min - Max	n	Média ± Desvio	Min - Max
Na ⁺	4	4,59 ± 3,02	2,33-11,04	0	5,87 ± 4,93	1,19- 11,93	6	8,94 ± 4,16	3,32-14,57	6	6,89 ± 2,91	1,91-8,95	4	7,81 ± 6,61	3,64-17,66	4	5,07 ± 2,54	1,54-7,60
K ⁺	5	0,49 ± 0,37	0,09-0,90	5	0,49 ± 0,30	0,17-0,87	7	0,72 ± 0,58	0,17-1,81	6	0,65 ± 0,41	0,13-1,05	5	0,39 ± 0,35	0,09-0,99	4	0,32 ± 0,19	0,11-0,55
Mg ²⁺	5	0,40 ± 0,09	0,05-0,56	5	0,45 ± 0,18	0,19-0,68	7	0,26 ± 0,15	0,07-0,49	6	0,34 ± 0,19	0,10-0,57	5	0,32 ± 0,51	0,04-1,23	4	0,18 ± 0,10	0,08-0,32
Ca ²⁺	5	1,39 ± 0,30	0,31-1,73	3	1,38 ± 0,20	1,08-1,56	7	0,86 ± 0,54	0,27-1,83	6	1,47 ± 1,19	0,23-3,18	5	1,03 ± 1,46	0,20-3,62	4	0,90 ± 0,64	0,22-1,68
F ⁻	2	0,06 ± 0,02	0,07-0,08	2	0,05 ± 0,02	0,03-0,06	5	0,07 ± 0,04	0,02-0,11	4	0,08 ± 0,02	0,05-0,11	2	0,07 ± 0,03	0,05-0,09	2	0,05 ± 0,03	0,03-0,07
Cl ⁻	4	2,17 ± 0,56	1,45-13,17	3	9,94 ± 6,88	5,08- 14,81	6	3,22 ± 2,09	1,48-6,15	5	3,40 ± 2,30	1,33-6,82	3	9,40 ± 11,97	1,87-23,20	4	3,23 ± 1,28	1,58-4,57
Br ⁻	5	0,01 ± 0,00	0,00-0,02	5	0,01 ± 0,00	0,01-0,02	7	0,02 ± 0,01	0,01-0,04	6	0,01 ± 0,01	0,01-0,02	5	0,01 ± 0,01	0,01-0,02	4	0,01 ± 0,01	0,01-0,02
NO ₃ ⁻	5	4,77 ± 2,59	2,83-7,28	5	4,94 ± 1,10	3,63-6,52	7	6,96 ± 4,62	2,61-14,19	6	8,26 ± 4,91	1,34- 13,52	5	3,83 ± 3,23	0,88-9,20	4	4,49 ± 3,07	1,34-8,21
SO ₄ ²⁻	5	5,82 ± 2,58	1,21-8,76	4	6,12 ± 4,08	2,81- 13,09	7	6,80 ± 4,44	1,29-14,98	6	6,00 ± 3,73	1,04- 11,77	5	3,84 ± 2,42	0,96-7,62	4	3,77 ± 2,71	0,89-7,43
CH ₂ (COO) ₂ ⁻	5	0,45 ± 0,26	0,12-0,73	5	0,50 ± 0,21	0,24-0,75	7	0,56 ± 0,29	0,15-1,03	6	0,53 ± 0,28	0,11-0,85	5	0,29 ± 0,16	0,11-0,51	4	0,22 ± 0,09	0,12-0,31
C ₂ O ₄ ²⁻	5	1,36 ± 0,99	0,63-2,49	4	1,11 ± 0,65	0,35-1,86	7	2,08 ± 1,15	1,07-4,00	6	1,81 ± 0,96	0,41-3,02	5	1,16 ± 0,51	0,34-1,63	4	1,08 ± 0,54	0,48-1,78
PO ₄ ³⁻	5	0,07 ± 0,01	0,03-0,09	5	0,05 ± 0,04	0,01-0,11	7	0,09 ± 0,06	0,02-0,18	5	0,06 ± 0,04	0,01-0,12	4	0,04 ± 0,01	0,03-0,05	2	0,03 ± 0,02	0,02-0,05

4.6.3. Contribuição marinha

As espécies químicas presentes na composição do material particulado podem apresentar diferentes fontes de emissão. Em regiões costeiras, uma das principais fontes de íons é o *spray* marinho, mesmo em locais afastados do mar. A área na qual este estudo foi realizado está situada entre 20 e 50 km da Baía da Guanabara. Para fazer a avaliação da contribuição de espécies de origem não marinha (*non sea salt* – *nss*) na concentrações dos íons encontrados, foram utilizadas as equações propostas por Mateus e Gioda (2017), baseadas nas razões entre os íons encontradas na água do mar. Essa abordagem assume que toda concentração de Na^+ (C_{Na^+}) em $\mu\text{g m}^{-3}$ encontrada é proveniente do *spray* marinho.

$$nss - \text{Ca}^{2+} = C_{\text{Ca}^{2+}} - 0,038 \times C_{\text{Na}^+}$$

$$nss - \text{Mg}^{2+} = C_{\text{Mg}^{2+}} - 0,12 \times C_{\text{Na}^+}$$

$$nss - \text{K}^+ = C_{\text{K}^+} - 0,035 \times C_{\text{Na}^+}$$

$$nss - \text{SO}_4^{2-} = C_{\text{SO}_4^{2-}} - 0,25 \times C_{\text{Na}^+}$$

Equação 10 - Cálculo da contribuição não marinha em $\mu\text{g m}^{-3}$ de Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} e Cl^-

As espécies que apresentaram maior contribuição de origem não marinha foi Ca^{2+} e SO_4^{2-} em todos os pontos estudados e nos dois períodos avaliados. Os percentuais de contribuição encontrados para essas espécies foram maiores na presença de obras. Barreiro foi o bairro com os maiores valores, 86 % para Ca^{2+} e 82 % para SO_4^{2-} . Os percentuais elevados para *nss* indicam que o *spray* marinho não é a principal fonte desses íons. Além desses íons, foi verificada moderada contribuição de origem não marinha para a concentração de K^+ , que apresentou percentuais de contribuição similares nos dois períodos avaliados (60 %), com exceção do bairro de Contorno que apresentou 82 % de contribuição não marinha no período com obras e 62 % para o período sem obras. Os percentuais mais baixos indicam que existem outras fontes que contribuem para as concentrações de K^+ encontradas.

Foram encontrados valores negativos para *nss-Mg*²⁺ e *nss-Cl*⁻, o que pode indicar que houve depleção desses íons. As perdas de Cl^- podem ocorrer por volatilização ou por formação de HCl , como demonstrado nas equações. Os valores anômalos encontrados para *nss-Mg*²⁺ podem estar relacionados com a metodologia de extração que não provoca a extração total das espécies contendo Mg , e pelo fato dos filtros de fibra de vidro apresentarem magnésio em sua composição, as concentrações obtidas para as PTS podem estar subestimadas.

4.6.4. Possíveis fontes para íons de origem antrópica

O estudo da contribuição não marinha para a composição das PTS coletadas ao longo da BR-040 revelou que aproximadamente 80 % do SO_4^{2-} é proveniente de outra fonte que não o *spray* marinho. A principal fonte antrópica desse ânion é a oxidação de SO_2 , que é emitido pela queima de combustíveis fósseis. O NO_3^- é outro ânion que também pode ser formado na atmosfera pela oxidação de NO_x . Um estudo dos perfis das fontes de emissão na Europa revela que as fontes que mais contribuem para emissão desses íons são a queima de carvão, lenha, combustíveis fósseis e os sistemas de exaustão (Pernigotti et al., 2016). Foram encontradas correlações moderadas para esses dois ânions. A mais alta delas foi encontrada em Contorno e está apresentada na Figura 24. Esses valores de correlação sugerem que essas espécies iônicas podem apresentar a mesma fonte de emissão.

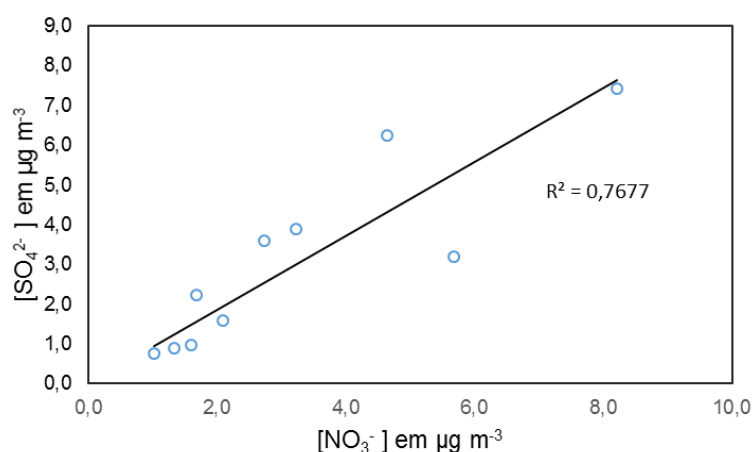


Figura 24 – Correlação linear entre os íons NO_3^- e SO_4^{2-} presente nas PTS coletadas em Contorno

Correlações ainda mais altas foram encontradas para Ca^{2+} e NO_3^- . A Figura 25 apresenta a maior correlação obtida, no bairro de Santa Rosa. Juntamente com o SO_4^{2-} , os íons cálcio foram os que apresentaram maior contribuição de origem não marinha. Sua correlação com os íons nitrato indica que sua origem pode ser antropogênica. Os íons cálcio fazem parte da composição do cimento, por esse motivo podem ser usado como marcadores de emissões provenientes de obras de construção (Masiol et al., 2015 e Pernigotti et al., 2016).

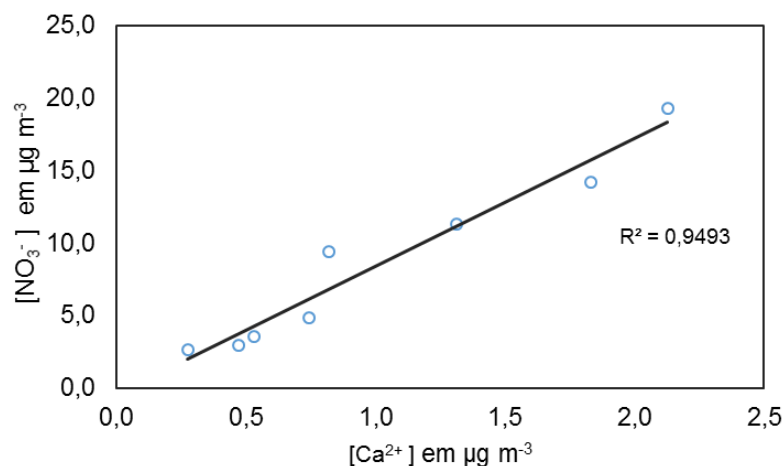


Figura 25 – Correlação linear entre os íons NO_3^- e Ca^{2+} presente nas PTS coletadas em Santa Rosa

As maiores correlações encontradas foi entre K^+ e Na^+ . A avaliação da contribuição de *nss- K⁺* revelou que o *spray* marinho é responsável por parte do aporte de K^+ para a composição do material particulado. As correlações elevadas encontradas para esses íons podem indicar que eles apresentem fontes de emissão similares, de forma que nem toda concentração de Na^+ presente nas partículas coletadas são de origem marinha, como foi assumido para avaliação de *non sea salt*. A principal fonte antropogênica para K^+ é a queima de biomassa, mas as partículas emitidas nesse processo tendem a apresentar tamanhos menores. Outras fontes para K^+ pode ser a ressuspensão de solo de regiões que utilizam fertilizantes contendo potássio (Scaramboni et al., 2015). Um estudo realizado em uma região de montanha da China com floresta tropical revelou que esporos de fungos podem contribuir para a concentração de K^+ no material particulado, principalmente na fração mais grossa como as PTS (Zhang et al., 2015).

4.7. Biomonitoramento

4.7.1. Concentração e fator de enriquecimento (FE) de metais em plantas

Durante o ano de 2018 foi realizado biomonitoramento em seis pontos ao longo da BR-040. Os biomonitores utilizados foram *T. stricta* e *T. usneoides*. Para que fosse avaliado o enriquecimento dos elementos nas plantas, uma amostra de cada uma das espécies coletadas em Seropédica (SE) e Jardim Botânico (JB) para o transplante foi reservada para análise. Foi realizada coleta nesses locais juntamente com as coletas na rodovia para comparações dos enriquecimentos.

O biomonitoramento foi realizado de forma ativa, assim, o fator de enriquecimento, foi calculado usando como referência as plantas removidas de seus locais de origem em março de 2018, de acordo com a Equação 11. Para interpretação dos resultados, $FE > 100 \%$ indicaram enriquecimento elevado, valores entre 50% e 100% indicaram enriquecimento moderado e valores $FE < 50 \%$ indicam que não ocorreu enriquecimento (De La Cruz et al., 2018; Figueiredo et al., 2007).

$$FE = \left(\frac{C_{amostra} - C_{referência}}{C_{referência}} \right) \times 100$$

Equação 11 - Cálculo do fator de enriquecimento em plantas

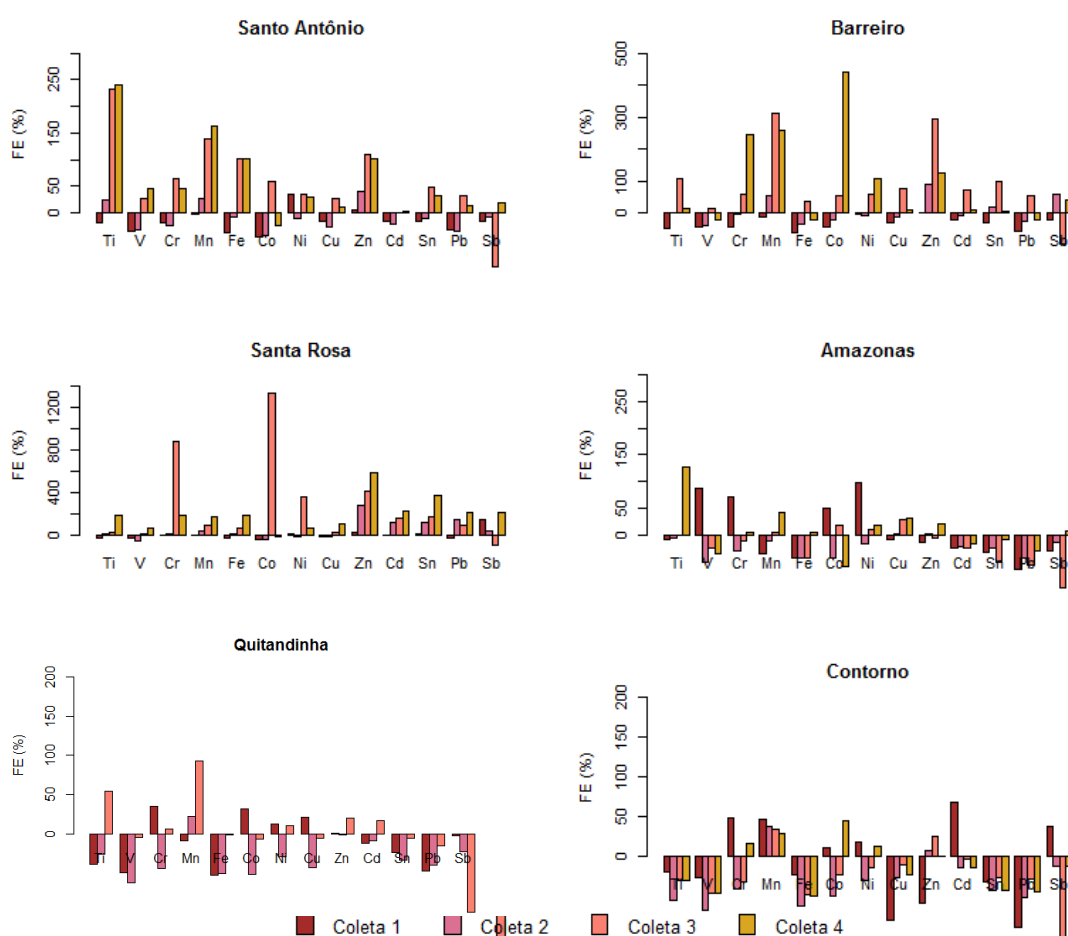


Figura 26 - Fator de enriquecimento para *T. usneoides* coletada na BR-040

A Figura 26 apresenta os FE obtidos para as quatro coletas de *T. usneoides* na BR-040. Observa-se que muitos elementos apresentaram valores negativos para o FE. Este fato pode estar relacionado com o local de onde as plantas foram removidas para o transplante. O JBRJ é um território de ampla área verde situado na zona sul da cidade do Rio de Janeiro, uma região urbana. As

ruas próximas ao jardim possuem tráfego intenso que pode ter contribuído para concentração alta dos elementos analisados nas plantas retiradas de lá. A Figura 27 mostra que ocorreu pouca variação nas concentrações encontradas nas plantas retiradas juntamente nas 4 coletas no JBRJ. Esse fato está de acordo com os fatores de enriquecimento negativos obtidos para os pontos da rodovia.

A rodovia BR-040 apresenta tráfego menor, além de menor densidade populacional, o que pode indicar que existem menos fontes de emissão no local do estudo. Uma vez que as plantas instaladas na rodovia já apresentavam concentrações elevadas dos elementos metálicos, a absorção foi baixa. É possível ainda, que a exposição a um ambiente com concentrações dos poluentes menores, as plantas tenham realizado algum processo de destoxificação, o que contribuiu para a diminuição da concentração dos poluentes nas plantas.

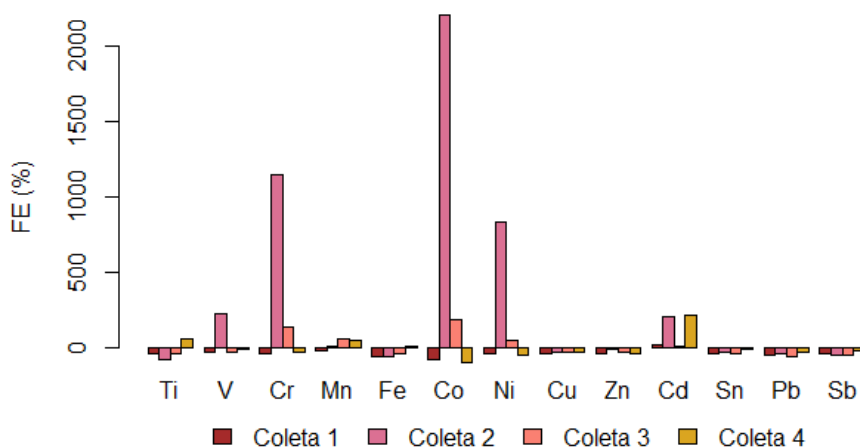


Figura 27 - Fator de enriquecimento para as *T. usneoides* removidas do JBRJ

Os maiores enriquecimentos foram obtidos em Santo Antônio, Barreiro e Santa Rosa. Os valores maiores para os dois primeiros bairros podem ser justificados pela localização próxima a Duque de Caxias, em ruas residenciais, onde o tráfego de carros é maior. Em Santa Rosa, as plantas foram instaladas a margem da pista, assim como em Barreiro, o que pode ter contribuído para o maior enriquecimento.

O principal elemento encontrado nas *T. usneoides* foi Mn, até mesmo nos bairros nos quais muitos elementos apresentaram valores de FE negativos. Esse elemento está associado a composição do solo, o que pode explicar sua presença em todos os bairros monitorados. Os valores mais altos encontrados em Barreiros podem estar relacionados com o fato deste bairro apresentar ruas sem pavimentação, o que provoca aumento da ressuspensão da poeira do solo. O enriquecimento de Zn se destacou em Santo Antônio, Barreiro e Santa Rosa. Este

elemento é o principal elemento em pneus, que pode ser emitido no desgaste da borracha pelo atrito com o solo (Pant e Harrison, 2013) .

Em Santo Antônio, Ti, Mn e Zn, elementos que apresentaram o maior enriquecimento, apresentaram boas correlações entre si. O dendrograma apresentado na Figura 28 mostra que esses elementos pertencem ao mesmo grupo. O Fe possui um grupo separado, o que pode ser atribuído ao fato dele ser o principal componente do solo. Os elementos associados as emissões antropogênicas formam o terceiro grupo. Os dendrogramas obtidos para Barreiro e Santa Rosa, apresentados nos anexos, foram similares ao de Santo Antônio, no entanto Co diminui sua similaridade com relação aos outros elementos.

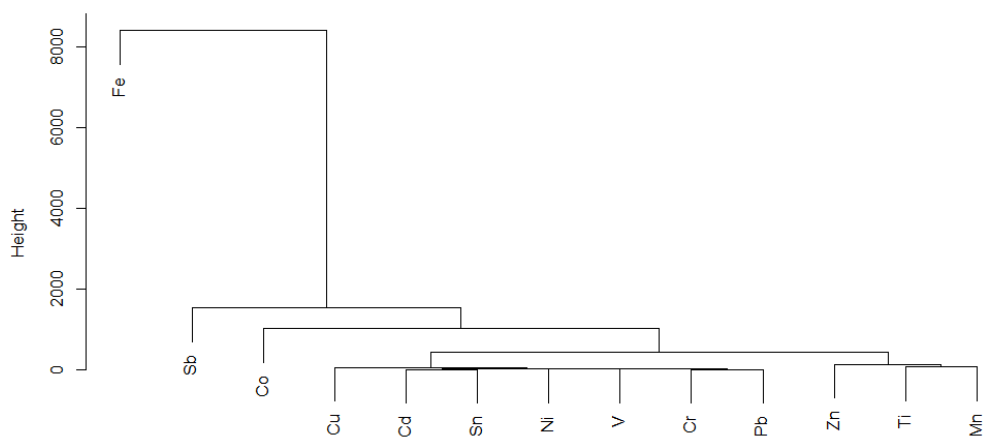


Figura 28 – Dendrograma representando o agrupamento de elementos nas 4 coletas de *T. usneoides* em Santo Antônio

O agrupamento dos elementos encontrados nas amostras de *T. usneoides* coletas no Jardim Botânico (Figura 29) se mostrou diferente dos pontos de amostragem na BR-040. Observa-se que Mn, Zn e Ti pertencem ao mesmo grupo dos elementos associados a emissões antropogênicas.

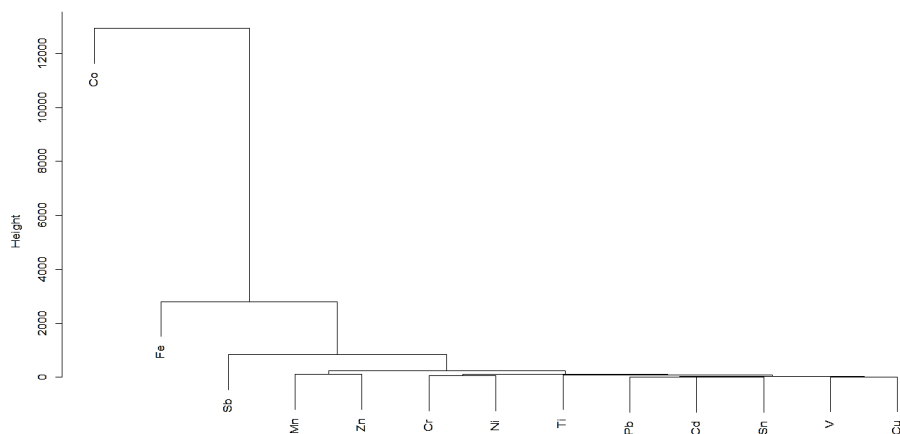


Figura 29 - Dendrograma representando o agrupamento de elementos nas 4 coletas de *T. usneoides* em Jardim Botânico

A Figura 30 apresenta o FE para as três coletas de *T. stricta*. Os maiores valores de enriquecimento em comparação com as *T. usneoides* pode ser atribuído ao local de onde as plantas foram removidas. Seropédica é uma cidade com características rurais, que embora possua uma rodovia federal cortando a cidade, apresenta majoritariamente fontes naturais de emissão, além das queimadas que ocorrem na região periodicamente. Essas características da cidade, podem ter contribuído para que as concentrações dos elementos estudados fossem baixas quando as plantas foram removidas para o transplante, o que permitiu absorção maior quando as plantas foram expostas ao ambiente da BR-040.

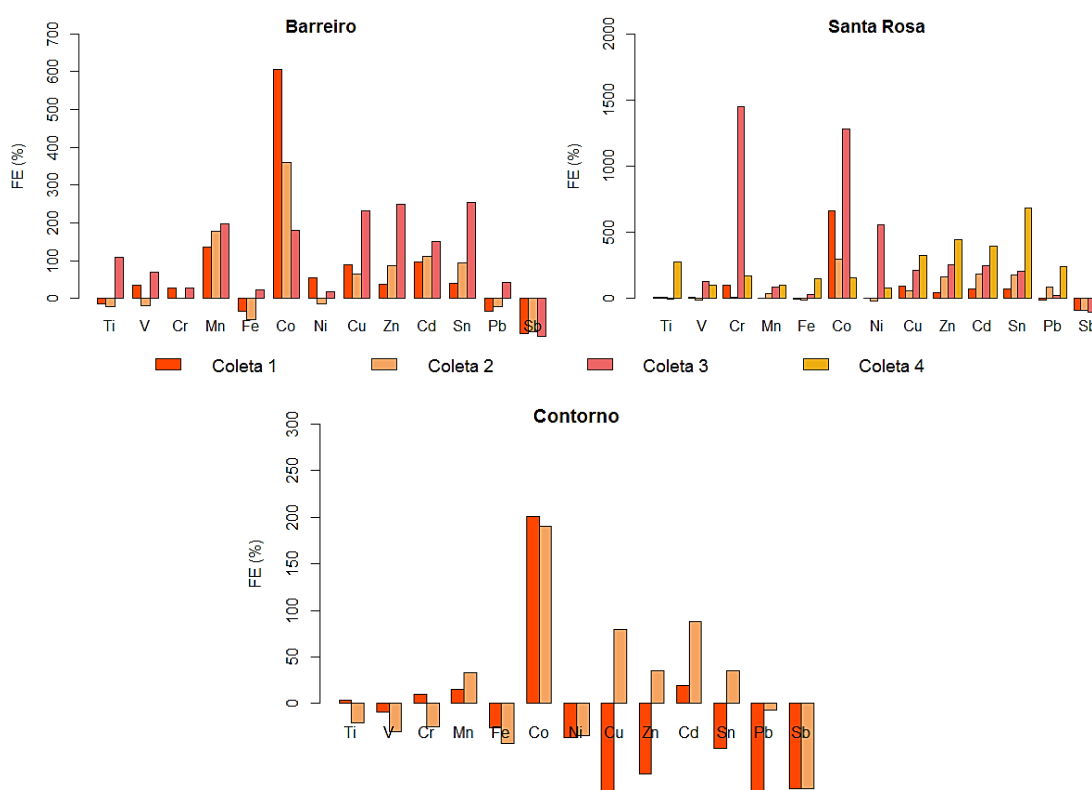


Figura 30 - Fator de enriquecimento para *T. stricta* coletadas na BR-040

A Figura 31 mostra que o enriquecimento em Seropédica variou nas coletas realizadas. Era esperado que os valores aumentassem da primeira para a quarta coleta. Diferenças com relação a esse comportamento podem ser explicadas pelo fato de que em cada coleta uma unidade de planta era removida do local, embora tenha ocorrido a busca por unidades similares em tamanho e cor para que fossem coletadas plantas com tempo de exposição semelhantes, no entanto, nem sempre era possível encontrar. Essas variações nas plantas podem ter ocasionado valores maiores para as coletas intermediárias. Os valores

negativos encontrados para a quarta coleta pode estar relacionado com a ocorrência de chuvas na região dias antes da coleta.

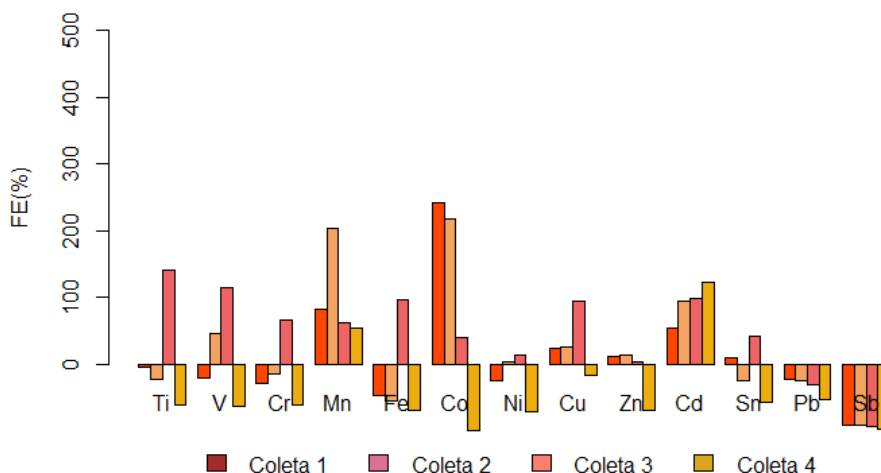


Figura 31 - Fator de enriquecimento para as *T. stricta* coletadas em Seropédica

Durante a realização do biomonitoramento ocorreu perda de algumas plantas, o que levou ao diferente número de coletas para alguns bairros. Em Contorno não foram encontradas *T. stricta* a partir da terceira coleta, situação que também ocorreu em Barreiro na quarta coleta. Para o experimento com *T. usneoides*, apenas em Quitandinha não foram encontradas plantas somente na quarta coleta. Dias antes da coleta foram realizadas obras no terreno no qual as plantas foram instaladas, e algumas árvores foram removidas, incluindo aquelas nas quais estavam as plantas.

É possível observar nos gráficos que as coletas 3 e 4 apresentaram maiores valores para o fator de enriquecimento. Esse fato pode estar relacionado com as condições meteorológicas. Embora as plantas tenham sido instaladas em árvores da região visando protegê-las da incidência direta da luz solar e chuvas intensas, em períodos de chuva ocorria lavagem das plantas. As duas primeiras coletas foram realizadas em períodos chuvosos, de forma que parte do material depositado na superfície das folhas pode ter sido removido pela ação da água da chuva.

Os dendrogramas obtidos para as *T. stricta* coletadas na BR-040 foram similares, apresentando três grupos principais, um que continha Fe, o segundo contendo Sb e o terceiro englobando os outros metais avaliados. No dendrograma obtido para as plantas coletadas em Seropédica, o Sb foi trocado pelo Mn.

A análise de cluster obtida para as duas espécies de *Tillandsia* apresentou algumas semelhanças com as obtidas por Santos; Almeida; Godoy (2017) nas proximidades de um complexo siderúrgico. Mesmo o local de estudo estando distante de indústrias siderúrgicas, o Fe se apresentou isolado em um grupo. Além

disso, Mn e Ti foram agrupados em um mesmo subgrupo na maioria dos locais, fato que pode ser atribuído a origem do solo. A principal diferença foi a separação de Co e Sb em grupos isolados. A relação desses elementos com tráfego de veículos pode ter levado a tal comportamento, uma vez que os pontos de amostragem estavam mais próximos da rodovia se comparado ao estudo realizado próximo a siderúrgica .

4.7.2. Avaliação da concentração de biomarcadores de estresse oxidativo

As plantas bioacumuladoras são capazes de sobreviverem em ambientes com elevadas concentrações de poluentes devido a existência de mecanismos que diminuem a toxicidade dessas substâncias para o organismo (Santosa, 2016; Tripathi et al., 2015). Para avaliar os processos de destoxificação e stress oxidativo, foi realizado um estudo exploratório de alguns biomarcadores. A quantificação de MT foi realizada nas amostras individuais, utilizando n que variou de 1 a 4. A quantificação de GSH e H_2O_2 foi feita em amostras compostas resultante da mistura de 0,5 g de cada umas das amostras individuais.

O principal biomarcador relacionado a destoxificação de metais em organismos vivos é a MT, a Figura 32 apresenta as concentrações encontradas nas plantas expostas na BR-040 coletadas em agosto e outubro de 2018. Na coleta 3 foi utilizado $n = 3$ para *T. usneoides* em todos os pontos, para *T. stricta* foi utilizado $n = 2$ em Barreiro e $n = 3$ em Seropédica e Santa Rosa. Na coleta 4, Santo Antônio, Santa Rosa e Contorno tiveram $n = 4$, Barreiro $n = 3$, JB $n = 2$ e Amazonas $n = 1$ para *T. usneoides* e para *T. stricta* Santa Rosa e Seropédica apresentaram $n = 2$. Como esperado, as plantas coletadas no JBRJ apresentaram maior concentração de MT, o que pode estar associado a maior quantidade de fontes antropogênicas nesse local. Para $p < 0,05$ a média obtida para as *T. usneoides* coletadas em JBRJ apresentou diferença estatística das encontradas em SA e SR. As *T. usneoides* coletadas em Barreiro apresentaram médias de MT diferentes das coletadas em Santa Rosa, no entanto as *T. stricta* coletadas nesses locais não apresentaram diferença estatísticas entre as médias de concentração de MT. Comparando os resultados das duas coletas, apenas em JBRJ as médias apresentaram diferença significativa.

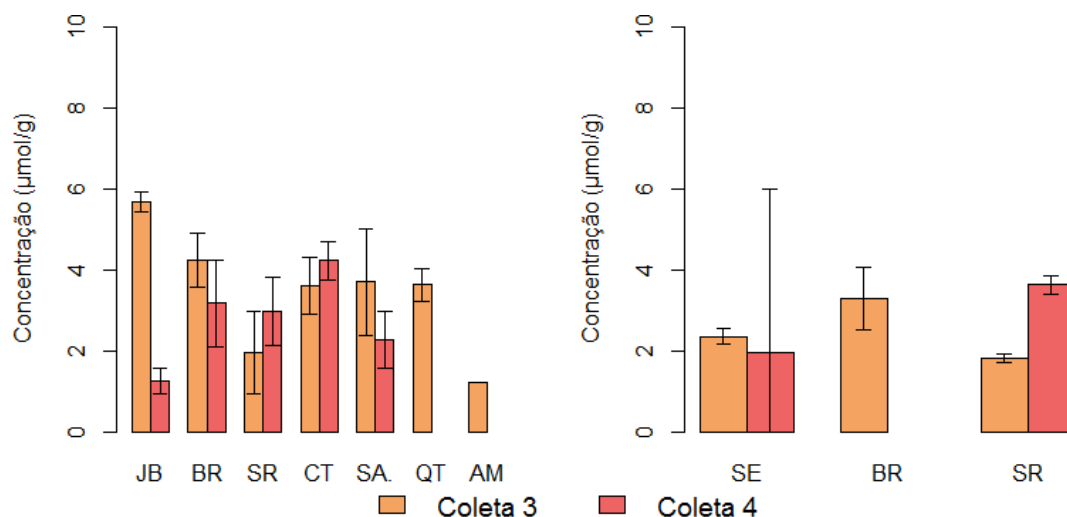


Figura 32 - Concentração de metalotioneína em (a) *T. usneoides* e (b) *T. stricta*

Foram encontradas altas correlação de Spearman entre a concentração de MT e alguns elementos metálicos, indicando que essa proteína pode estar atuando no processo de destoxificação desses elementos. No Jardim Botânico, altas correlações ($> 0,8$) foram encontradas entre MT e Fe, Mn e Co subcelulares. Em Santo Antônio a MT se correlacionou bem com Cu, Ni e Zn, elementos associados a emissões veiculares.

A GSH está relacionada com processos que combatem a formação de espécies reativas de oxigênio, responsáveis pelo estresse oxidativo (Varela et al., 2018). As concentrações obtidas nas análises de amostras compostas estão apresentadas na Figura 33. De acordo com a literatura, em briófitas, a GSH desempenha papel importante não apenas no combate a formação de espécies reativas de oxigênio, mas atua também quelando metais, função que em outras plantas é atribuído a MT (Varela et al., 2018).

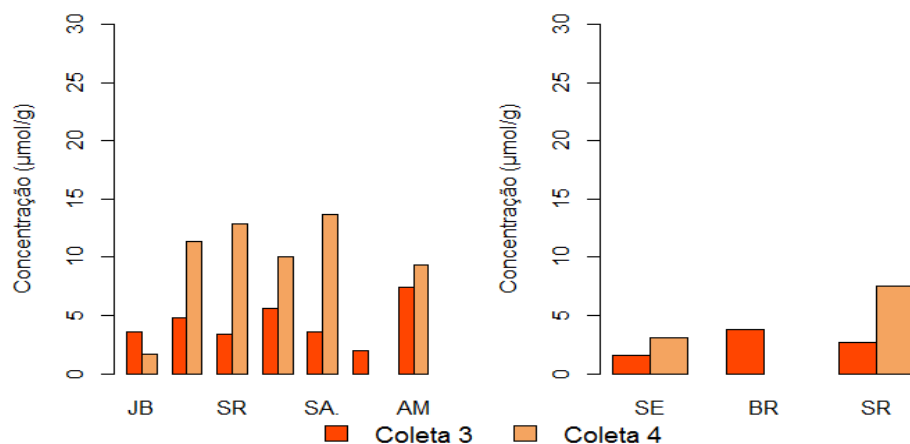


Figura 33 - Concentração de glutathiona reduzida em (a) *T. usneoides* e (b) *T. stricta*

Uma das principais espécies reativas de oxigênio produzida em situação de estresse oxidativo é H_2O_2 . Sua produção pode ser estimulada pela exposição a poluição, e em concentrações elevadas pode causar danos a metabólitos celulares (Hossain et al., 2015). As concentrações obtidas em amostras compostas de *Tillandsias* coletadas na BR-040 estão apresentadas na Figura 34. Foram encontradas concentrações similares nas duas coletas, exceto em Santa Rosa. Nesse local, foi observado aumento do enriquecimento dos elementos Ti, Mn, Fe, Zn, Cd, Pb, Sn e Sb, da terceira para a quarta coleta, o que pode ter estimulado a produção de H_2O_2 , no entanto essa hipótese requer outras análises para confirmação, como a quantificação de catalase, principal enzima destoxicante de peróxido de hidrogênio.

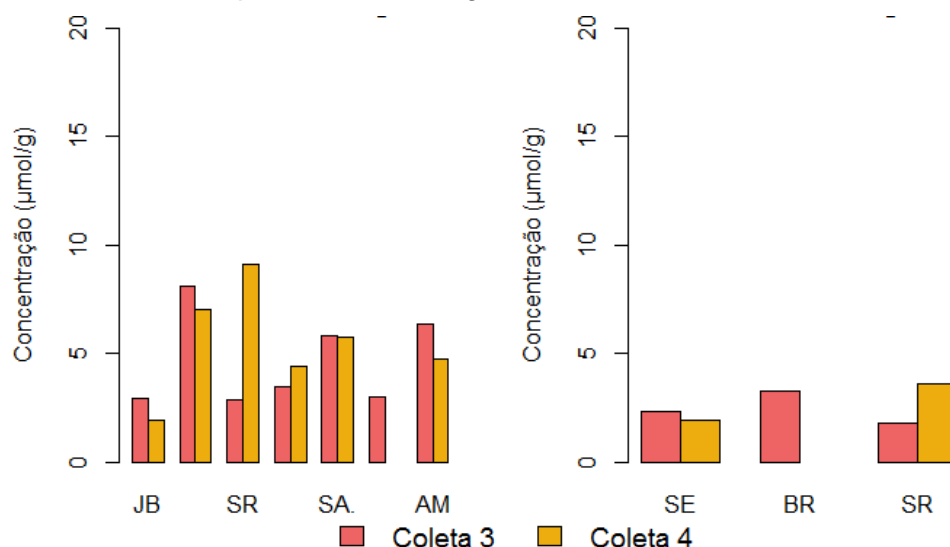


Figura 34 - Concentração de H_2O_2 em (a) *T. usneoides* e (b) *T. stricta*

4.7.3. Avaliação de metais ligados a MT e GSH

Um padrão contendo as proteínas ferritina (440 kDa), albumina bovina sérica (67 kDa), metalotioneína (6 – 7 kDa) e glutathione reduzida (0,3 kDa) e albumina bovina sérica (67 kDa) foi analisado por HPLC acoplado ao ICP-MS nos comprimentos de onda 254 nm e 280 nm para verificar em qual deles seria obtido a maior intensidade para as proteínas e posteriormente comparar com os espectros dos metais. A Figura 35 mostra o cromatograma obtido.

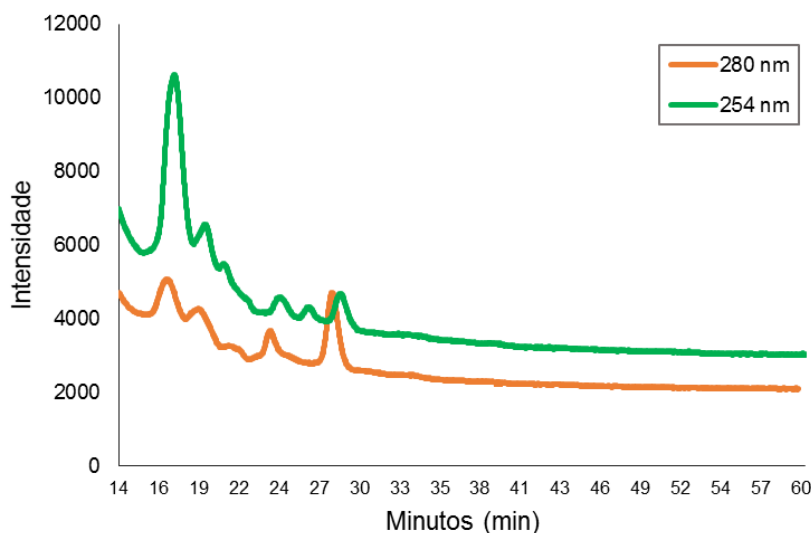


Figura 35 - Cromatograma do padrão de proteínas obtido em HPLC

Por se tratar de um estudo exploratório, foram analisadas duas amostras de plantas de um mesmo ponto de amostragem (Barreiro), uma de cada espécie de *Tillandsia*. O cromatograma obtido para cada uma delas está apresentado na Figura 36.

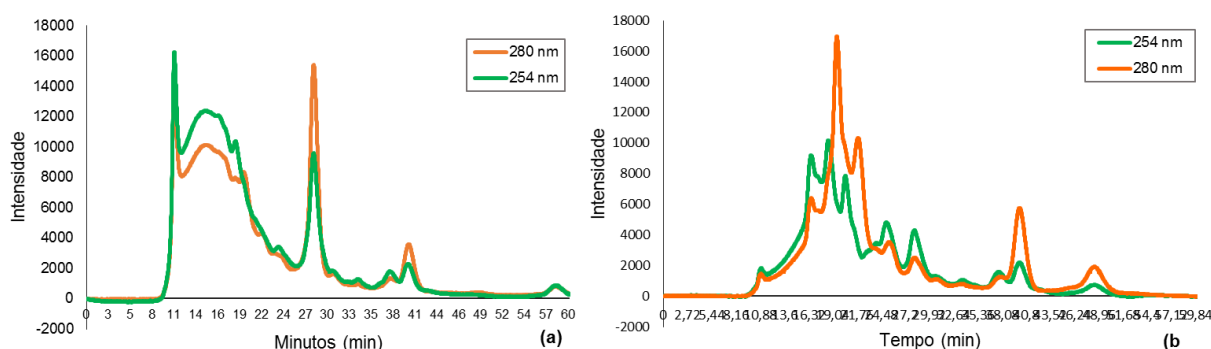


Figura 36 - Cromatograma da amostra de *T. stricta* (a) e *T. usneoides* (b) coletadas em Barreiro obtido em HPLC

Na Figura 37 é possível verificar picos de alguns metais que ocorreram próximo dos 20 minutos de corrida, mesmo momento no qual pode ser identificado um pico de GSH no cromatograma de proteínas. Essa sobreposição de picos pode indicar que esses elementos estão associados a rotas de destoxificação das plantas, no entanto, é possível que existam outras proteínas de tamanho similar a GSH que apresentem pico nessa mesma região, o que impede a confirmação da associação dos metais a GSH. No caso da GSH, as concentrações desses metais podem estar associadas a formação de espécies reativas de oxigênio ou complexação de elementos metálicos com GSH.

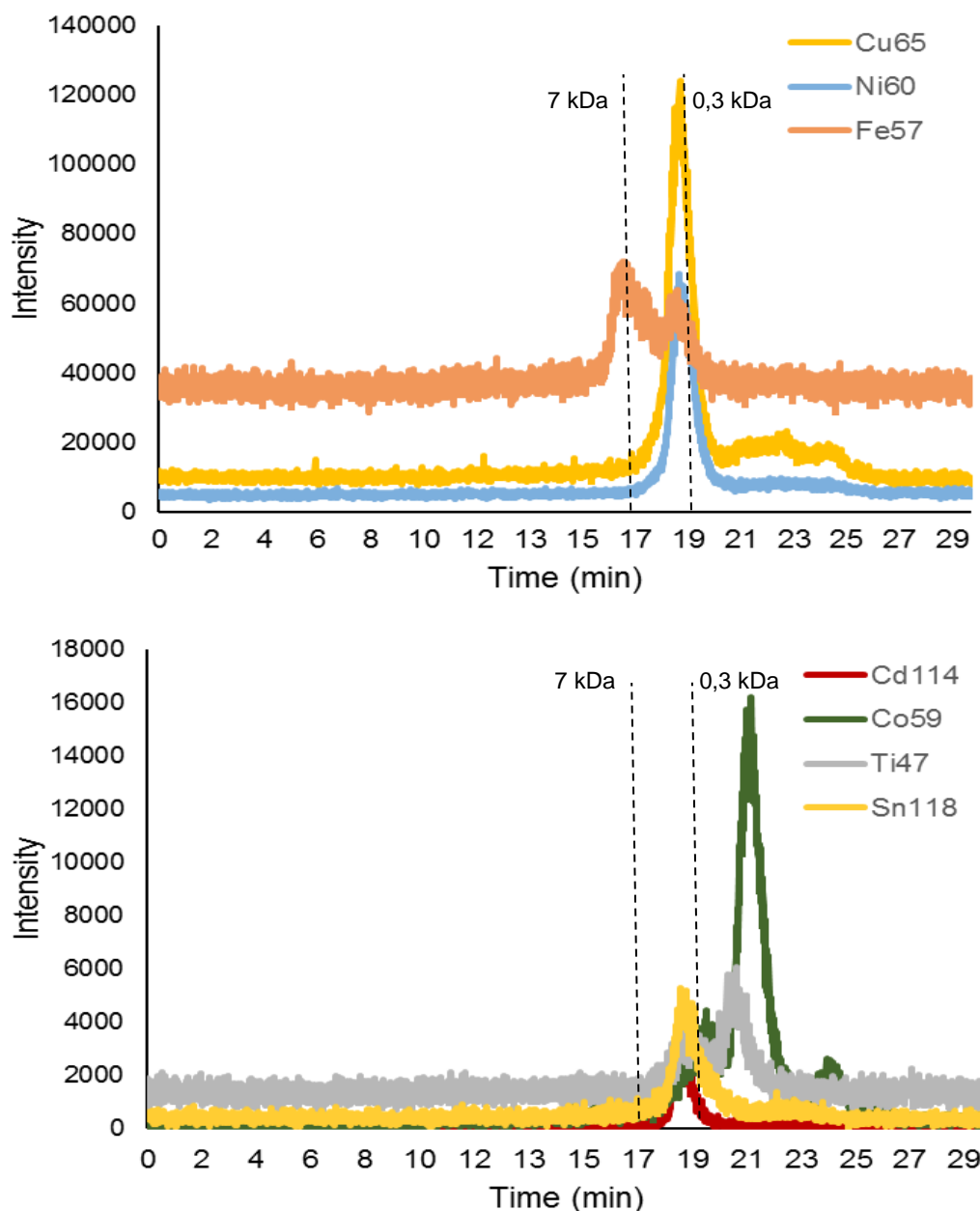


Figura 37 - Cromatograma com pico de metais associados à proteínas nas amostras de *T. usneoides*

Na Figura 38 estão demonstrados os metais associados as proteínas na amostra de *T. stricta*. Assim como no cromatograma das proteínas, observa-se alguns picos com as bases mais alargadas. O pico de MT ocorre um pouco antes do pico de GSH, próximo dos 16 minutos, assim, o alargamento do pico pode ter sido causado pela junção dos picos correspondentes às duas proteínas ou pode ter sido gerado por isoformas de MT que apresentam pequena variação no peso molecular. Neste caso, a associação de metais a MT ou GSH, pode indicar que a concentração desses elementos pode estar acima dos níveis fisiológicos, ativando então os mecanismos de destoxificação das plantas.

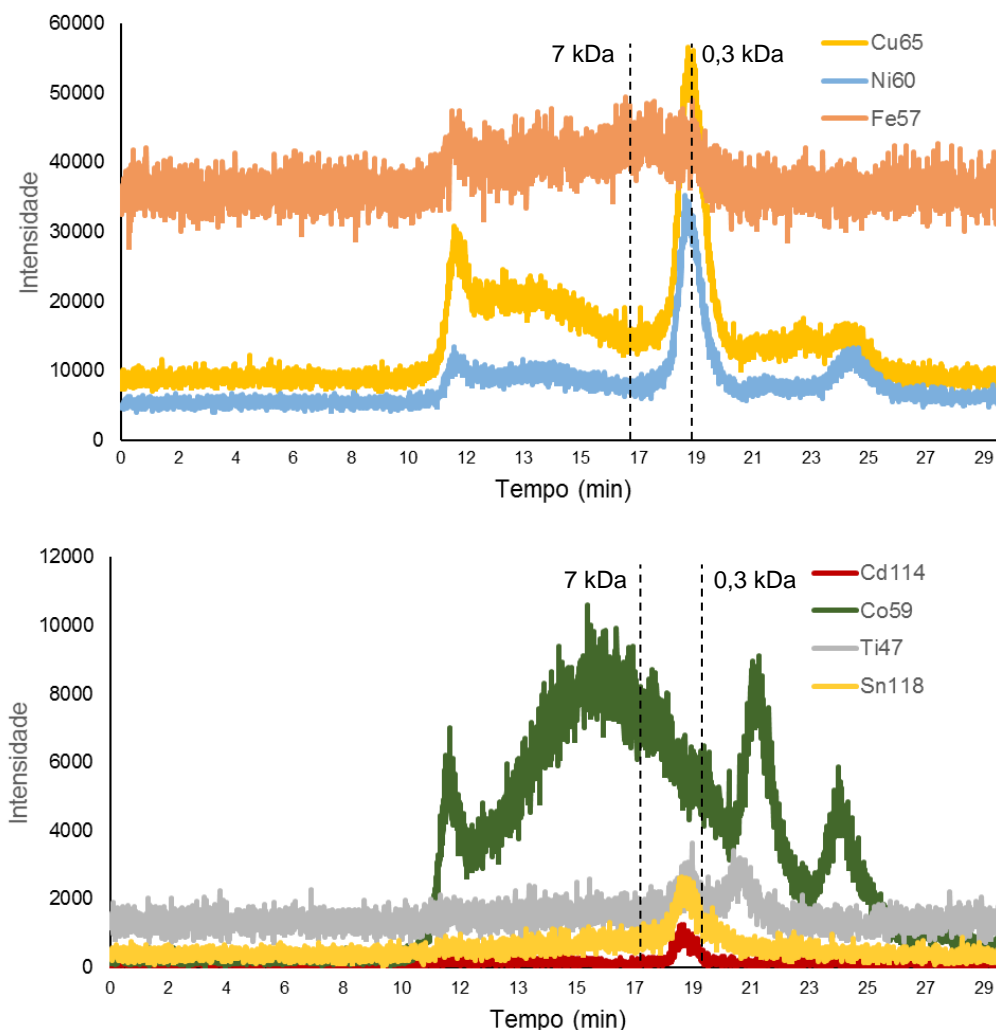


Figura 38 - Cromatograma com pico de metais associados à proteínas nas amostras de *T. stricta*

Os resultados obtidos nas análises por HPLC-ICP-MS são qualitativos e podem indicar a associação dos metais com diferentes proteínas, permitindo inferir seus efeitos nas plantas, no entanto, para que tais inferência sejam feitas, faz-se necessário um estudo mais profundo dessas associações, utilizando mais amostras e considerando outras variáveis, como sazonalidade. Outra avaliação que pode ser feita é a verificação da presença de fitoquelatinas, pequenos peptídeos com função similar a MT (Melendez et al., 2012). No cromatograma das proteínas são verificados picos posteriores ao da MT, esses picos podem corresponder a outras proteínas ou fitoquelatinas que também podem ser associadas a destoxificação de elementos metálicos.

5 CONCLUSÃO

Neste estudo foi possível avaliar a qualidade do ar na rodovia BR-040 durante período de obras de construção na pista e rotina da rodovia a partir da obtenção da concentração de PTS de 2014 a 2016, composição de PTS coletadas no ano de 2016 e biomonitoramento com *T. usneoides* e *T. stricta*.

As maiores médias anuais e concentrações diárias de PTS foram verificadas em Barreiro, no período de construção da praça do pedágio na proximidade deste bairro. Nos anos de 2014 e 2015, quando as atividades estavam sendo desenvolvidas, este bairro foi o único que apresentou diferença significativa entre as médias anuais, em comparação com os outros bairros. Considerando os três anos monitorados, é possível dizer que apenas em Barreiro a qualidade do ar foi afetada pelas obras na rodovia, provocando aumento da emissão de material particulado.

As concentrações diárias de PTS para os três anos avaliados foram maiores para os locais de amostragem localizados em Duque de Caxias, antes da subida da serra de Petrópolis. Esse fato pode ser atribuído ao maior número de fontes de emissão existentes nessa região e as condições meteorológicas, que podem dificultar a dispersão de poluentes. Os locais de amostragens situados ao longo da serra estão submetidos a ventos com velocidades maiores, e mais dias chuvosos, o que contribui para a remoção de poluentes da atmosfera.

Considerando as médias de PTS dos dois semestres de 2016 é possível verificar que neste ano a concentração de material particulado não foi afetada pelas obras na rodovia, uma vez que não foram encontradas diferenças significativas entre a média do segundo semestre, quando não ocorreram obras, e do primeiro semestre. A semelhança entre as médias semestrais pode ser atribuída as características das obras nesse período, que se concentraram nas escavações do túnel, provocando emissões subterrâneas.

A avaliação da composição das PTS revelou que o componente principal foi Fe, elemento majoritário na composição do solo. O fator de enriquecimento calculado com relação a concentração de Fe encontrada no solo dos locais de amostragem revelou maiores enriquecimentos para Cu, Cd, Ni e Pb, elementos associados a emissões veiculares. As correlações fortes encontradas para esses elementos podem indicar que são provenientes da mesma fonte de emissão. A

maior contribuição para a fração aquosa do material particulado foi de NO_3^- e SO_4^{2-} íons associados a queima de combustível fóssil.

O biomonitoramento realizado em 2018, considerando apenas o cenário de rotina da rodovia, apresentou maior enriquecimento nos bairros de Santo Antônio, Barreiro e Santa Rosa. Os dois primeiros locais são caracterizados pela existência de maior quantidade de fontes de emissão e em Santa Rosa as plantas foram instaladas à margem da rodovia, o que pode ter contribuído para maior acumulação dos elementos no tecido das plantas.

Verificou-se que ocorreu maior enriquecimento para *T. stricta*. Esse fato pode ser atribuído ao local de origem das plantas, que é considerado rural, portanto apresenta menos fontes de emissão antropogênicas em comparação com Jardim Botânico, local de origem das *T. usneoides*. Dessa forma, seria possível que as *T. usneoides* já apresentassem concentrações elevadas de elementos metálicos em seus tecidos e estivessem realizando um processo de destoxificação.

A avaliação de biomarcadores relacionados aos mecanismos de destoxificação das plantas revelou concentrações mais elevadas para as *T. usneoides*, o que está de acordo com a hipótese dessas plantas estarem sendo destoxificadas quando expostas na BR-040. Verificou-se ainda que as concentrações de GSH foram maiores que de MT. Foi observado que a GSH atua em processos de destoxificação por meio da associação com metais tóxicos como, Ni, Cd e Cu, além de alguns metais essenciais, como Zn e Fe, verificada por meio da análise por SEC-HPLC-ICP-MS.

Alguns elementos metálicos como Zn, Cu e Fe são utilizados pelas plantas para a síntese de biomoléculas, no entanto níveis elevados e a presença de outros elementos tóxicos podem causar alterações nos processos bioquímicos. Elevadas concentrações de Zn podem diminuir a produção de folhas e Cu pode causar danos subcelulares. Alguns dos metais encontrados nas plantas podem ser responsáveis também pela inibição da fotossíntese, comprometendo a fixação de CO_2 .

As duas abordagens utilizadas para o monitoramento revelaram a presença de Cu, Cd e Ni, elementos comumente associados a atividades antropogênicas. Esse fato indica que a utilização de biomonitores se mostrou adequada para avaliação da qualidade do ar na região da BR-040, porque permitiu fazer inferências acerca dos elementos presentes no ar.

A importância da realização deste estudo se deu pela avaliação do impacto de obras na qualidade do ar de uma região situada próximo a importâncias áreas de preservação ambiental. Embora muitas atividades provoquem emissões de

poluentes para a atmosfera, a maioria dos estudos busca avaliar a contribuição do tráfego para a poluição atmosférica. Considerando a importância da preservação dos últimos remanescentes de mata atlântica na região sudeste, faz-se necessário o monitoramento das emissões e os impactos gerados por atividades desenvolvidas nas regiões do entorno das áreas de preservação. Para complementar este estudo, é possível aprofundar os testes ecotoxicológicos visando verificar os efeitos da exposição das plantas a ambientes com concentrações elevadas de poluentes.

6 REFERÊNCIAS

AL-THANI; KOÇ; ISAIFAN. A review on the direct effect of particulate atmospheric pollution on materials and its mitigation for sustainable cities and societies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 28, p. 27839–27857, 2018.

ALEXIEVA ET AL. The effect of drought and ultraviolet radiation on growth and stress markers in pea and wheat. **Plant, Cell and Environment**, v. 24, n. 12, p. 1337–1344, 2001.

ALVES. Aerossóis atmosféricos: Perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, aerossóis de sulfato e nitrato, v. 28, n. 5, p. 859–870, 2005.

ALVES; MOURA; DOMINGOS. Structural analysis of *Tillandsia usneoides* L. exposed to air pollutants in São Paulo City-Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 189, n. 1–4, p. 61–68, 2008.

ARRUDA; MOREIRA; PEREIRA. **Amostragem e Cuidados na Coleta de Solo para Fins de Fertilidade**. . Manaus: (Documentos / Embrapa Amazônia Ocidental, ISSN 1517-3135; 115. Disponível em: <https://journals.lww.com/soilsci/Citation/1944/10000/PRINCIPLES_OF_SOIL_SAMPLING.3.aspx>. , 2014

BARBOSA ET AL. Plant generation and enzymatic detoxification of reactive oxygen species. **Ciência Rural**, p. 453–460, mar. 2014.

BILOS ET AL. Sources, distribution and variability of airborne trace metals in La Plata City area, Argentina. **Environmental Pollution**, v. 111, n. 1, p. 149–158, 2001.

CALASANS; MALM. Elemental mercury contamination survey in a chlor-alkali plant by the use of transplanted Spanish moss, *Tillandsia usneoides* (L.). **Science of the Total Environment**, v. 208, n. 3, p. 165–177, 1997.

CARSLAW; ROPKINS. openair: an R package for air quality data analysis. **Environmental Modelling & Software**. v 27-28, p. 52-61, 2012.

CAWLEY; FLENKER. The application of carbon isotope ratio mass spectrometry to doping control. **Journal of mass spectrometry : JMS**, v. 43, n. 7, p. 854–864, 2008.

ÇEVİK ET AL. An assessment of metal pollution in surface sediments of Seyhan dam by using enrichment factor, geoaccumulation index and statistical analyses. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 152, n. 1–4, p. 309–317, 2009.

CHEN, C. W. ET AL. Distribution and accumulation of heavy metals in the sediments of Kaohsiung Harbor, Taiwan. **Chemosphere**, v. 66, n. 8, p. 1431–1440, 2007.

CHEN, L. ET AL. Experimental examination of effectiveness of vegetation as bio-filter of particulate matters in the urban environment. **Environmental Pollution**, v. 208, p. 198–208, 2016.

CHEN, M.; MA. Comparison of Three Aqua Regia Digestion Methods for Twenty Florida Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, n. 2, p. 491, 2001.

COLLINS; BRAGA; BONATO. **Introdução a métodos cromatográficos**. 7. ed. Campinas: Editora da UNICAMP, 1997.

CONCER; UFRRJ. **Plano Básico Ambiental (PBA) Da Nova Subida Da Serra – Br 040**. . Rio de Janeiro: [s.n.], 2011.

CONTI; CECCHETTI. Biological monitoring with lichens as bioindicators of air pollution assessment (A review). **Environmental Pollution**, v. 114, p. 471–492, 2001.

CUMMINS; DOWLING; O 'CONNOR. Ion-Exchange Chromatography: Basic Principles and Application to the Partial Purification of Soluble Mammalian Prolyl Oligopeptidase. **Protein Chromatogr. Methods Mol. Biol.** [S.l.]: Springer Science+Business Media, LLC, 2011. p. 215–228.

DATTA ET AL. Quantification and characterization of particulate matter generated from unpaved roads in the oil development area of Western North Dakota. 2016, [S.l.: s.n.], 2016.

DE LA CRUZ ET AL. Trace element biomonitoring in the Peruvian andes metropolitan region using *Flavoparmelia caperata* lichen. **Chemosphere**, v. 210, p. 849–858, 2018.

DE PAULA ET AL. Biomonitoring of metals for air pollution assessment using a hemiepiphyte herb (*Struthanthus flexicaulis*). **Chemosphere**, v. 138, p. 429–437, 2015.

DRAXLER; ROLPH, HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), Model access via NOAA ARL READY Website (<https://www.ready.noaa.gov/hypub-bin/trajsrc.pl>), 2003

ERK. Evaluation of different purification procedures for the electrochemical quantification of mussel metallothioneins. **Talanta**, v. 57, n. 6, p. 1211–1218, 19 jul. 2002.

ESCOBEDO; KROEGER; WAGNER. Urban forests and pollution mitigation: Analyzing ecosystem services and disservices. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 8–9, p. 2078–2087, 2011.

ESPINOSA; ROSA; SANCHEZ. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain). **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 2595–2601, 2000.

FABER; DREWNICK; BORRMANN. Aerosol particle and trace gas emissions from earthworks, road construction, and asphalt paving in Germany: Emission factors and influence on local air quality. **Atmospheric Environment**, v. 122, p. 662–671, 2015.

FALLA ET AL. Biological air quality monitoring: A review. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 64, n. 3, p. 627–644, 2000.

FEKETE ET AL. Theory and practice of size exclusion chromatography for the analysis of protein aggregates. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 101, p. 161–173, 2014.

FIGUEIREDO ET AL. Assessment of atmospheric metallic pollution in the metropolitan region of São Paulo, Brazil, employing *Tillandsia usneoides* L. as biomonitor. **Environmental Pollution**, v. 145, n. 1, p. 279–292, 2007.

FILIP ET AL. **Spectrophotometric Measurements Techniques for fermentation process - Base Theory for UV-Vis Spectrophotometric measurements.** . [S.l.: s.n.], 2012. Disponível em: <<http://www.huro-cbc.eu/>>.

GAINES. ICP Operations Guide: A Guide for using ICP-OES and ICP-MS. **Inorganic Ventures**, p. 44, 2011.

GINÉ-ROSIAS. **Espectrometria de massas com fonte de plasma. (ICP-MS)**. Piracicaba: CENA/USP, 1999.

GIODA ET AL. Chemical composition, sources, solubility, and transport of aerosol trace elements in a tropical region. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 13, n. 8, p. 2134–2142, 2011.

GONÇALVES ET AL. Chemical characterisation of total suspended particulate matter from a remote area in Amazonia. **Atmospheric Research**, v. 182, p. 102–113, 2016.

GONZÁLEZ-MACÍAS ET AL. Distribution, enrichment and accumulation of heavy metals in coastal sediments of Salina Cruz Bay, México. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 118, n. 1–3, p. 211–230, 2006.

GRANTZ; GARNER; JOHNSON. Ecological effects of particulate matter. **Environment International**, v. 29, n. 2–3, p. 213–239, 2003.

GULIA ET AL. Urban air quality management-A review. **Atmospheric Pollution Research**, v. 6, n. 2, p. 286–304, 2015.

HAUSER-DAVIS ET AL. Accumulation and toxic effects of microcystin in tilapia (*Oreochromis niloticus*) from an eutrophic Brazilian lagoon. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 112, p. 132–136, 2015.

HAYS ET AL. Particle size distributions of metal and non-metal elements in an urban near-highway environment. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 4, p. 925–934, 2011.

HEALTHCARE GE SCIENCES LIFE. **Spectrophotometry - Handbook**. [S.I.]: GE Healthcare Life Sciences, 2013.

HOSSAIN ET AL. Hydrogen peroxide priming modulates abiotic oxidative stress tolerance: insights from ROS detoxification and scavenging. **Frontiers in Plant Science**, v. 6, p. 1–19, 2015.

INEA, 2016. **Relatório da qualidade do ar do estado do Rio de Janeiro- Ano base 2015**. Rio de Janeiro, 2016.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA). Disponível em: <
<http://www.inea.rj.gov.br/Portal/MegaDropDown/Monitoramento/Monitoramentodoar-EmiQualidade/index.htm&lang=>> Acesso em: 10 de dezembro 2018.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Disponível em: <
<http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=estacoes/estacoesAutomaticas>>
Acesso em 12 de novembro de 2018.

ISIDOROV; ZENKEVICH; IOFFE. Volatile organic compounds in the atmosphere of forests. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 19, n. 1, p. 1–8, 1985.

JACOBSON. **Atmospheric Pollution: History, Science and Regulation**. 1st. ed. New York: Cambridge University Press, 2002. v. 39.

KASSAMBARA; MUNDT. factextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses. R package version 1.0.5. <https://CRAN.R-project.org/package=factextra>, 2017.

KHAN ET AL. Characterization of PM_{2.5}, PM_{2.5–10} and PM₁₀ in ambient air, Yokohama, Japan. **Atmospheric Research**, v. 96, n. 1, p. 159–172, 2010.

KUPIEC. Sensitivity can be increased by derivatization of the compound of interest, optimization of chromatographic system or miniaturization of the system Chromatographic Mechanisms. **International Journal of Pharmaceutical Compounding**, v. 8, n. 3, p. 223–227, 2004.

LALITHA; DHAKSHINAMOORTHY. Forms of soil potassium: a review. **Agricultural Reviews**, v. 35, n. 1, p. 64–68, 2014.

LIN ET AL. Characteristics of metals in nano/ultrafine/fine/coarse particles collected beside a heavily trafficked road. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 21, p. 8113–8122, 2005.

MASOL ET AL. The size distribution of chemical elements of atmospheric aerosol at a semi-rural coastal site in Venice (Italy). The role of atmospheric circulation. **Chemosphere**, v. 119, p. 400–406, 2015.

MATEUS ET AL. Study of the chemical composition of particulate matter from the Rio de Janeiro metropolitan region, Brazil, by inductively coupled plasma-mass spectrometry and optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 86, p. 131–136, 2013.

MATEUS; GIODA. A candidate framework for PM_{2.5} source identification in highly industrialized urban-coastal areas. **Atmospheric Environment**, v. 164, p. 147–164, 2017.

MELENDEZ ET AL. Determinação de Metalotioneínas e Fitoquelatinas utilizando a técnica de HPLC-ICP-MS. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 6, p. 612–622, 2012.

MKOMA ET AL. Atmospheric particle dry deposition of major ions to the South Atlantic coastal area observed at Baía de Todos os Santos, Brazil. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 86, n. 1, p. 37–55, 2014.

MOUSTAFA; MORSI. Ion Exchange Chromatography - An Overview. **Column Chromatography Book**, p. 1–30, 2013.

OLIVEIRA. Comparação das diferentes técnicas para a exclusão de “outliers”. **Metrologia**, teste de Grubbs, v. 21, p. 3211–9223, 2008.

ONIANWA. Monitoring atmospheric metal pollution: A review of the use of mosses as indicators. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 71, n. 1, p. 13–50, 2001.

PANT ET AL. The PM10 fraction of road dust in the UK and India: Characterization, source profiles and oxidative potential. **Science of the Total Environment**, v. 530–531, p. 445–452, 2015.

PANT; HARRISON. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 78–97, 2013.

PERNIGOTTI; BELIS; SPANÓ. SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles. **Atmospheric Pollution Research**, v. 7, n. 2, p. 307–314, 2016.

PETERSON. of the Protein Assay Method of Lowryetal . Which is More Generally Applicable. **Analytical Biochemistry**, v. 83, p. 346–356, 1977.

PÖSCHL. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. **Angewandte Chemie**, v. 44, n. 46, p. 7520–7540, 2005.

RAI. Impacts of particulate matter pollution on plants: Implications for environmental biomonitoring. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 129, p. 120–136, 2016.

Resolução CONAMA Nº3/90 de 28 de junho de 1990. . Brasil: [s.n.]. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>>. , 1990

Resolução nº 491/18 de 18 de novembro de 2018. . Brasil: [s.n.]. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>>. , 2018

ROCHA ET AL. Seasonal Distribution of Airborne Trace Elements and Water-Soluble Ions in São Paulo Megacity, Brazil Gisele. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 23, n. 10, p. 1915–1924, 2012.

RStudio Team (2016). RStudio: Integrated Development for R. RStudio, Inc., Boston, MA URL <http://www.rstudio.com/>.

SALCEDO ET AL. Assessment of sample preparation methods for the analysis of trace elements in airborne particulate matter. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 29, n. 4, p. 753–761, 2014.

SANTOS; ALMEIDA; GODOY. Alternative Source Apportionment in the Surrounding Region of a Large Steel Industry Applying Tillandsia usneoides as Biomonitor. **Química Nova**, v. 15, p. 1–6, 2017.

SANTOSA. The analysis, identification, and formulation of metallothionein extract available in roots, stems, leaves, flowers, and grains of rice, corns, beans, and soybeans. **International Journal of Science and Engineering(IJSE)**, v. 10, p. 17–20, 2016.

SCARAMBONI ET AL. Total sugars in atmospheric aerosols: An alternative tracer for biomass burning. **Atmospheric Environment**, v. 100, p. 185–192, 2015.

SEN-CHAO ET AL. Characterizing ionic species in PM2.5 and PM10 in four Pearl River Delta cities, South China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, p. 933–938, 2007.

SHEN ET AL. Ionic composition of TSP and PM2.5 during dust storms and air pollution episodes at Xi'an, China. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 18, p. 2911–2918, 2009.

SHIBATA. Spectrophotometry of intact biological materials: Absolute and relative measurements of their transmission, reflection and absorption spectra. **The Journal of Biochemistry**, v. 45, n. 8, p. 599–623, 1958.

SOBRAL ET AL. Regime de Vento na Serra do Mar - Rio de Janeiro , Brasil
Wind Regime in Serra do Mar Ridge - Rio de Janeiro , Brazil. p. 441–451, 2018.

SOLURI, D. **ESTUDO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO EM SUSPENSÃO NO AR NA CIDADE DO RIO DE JANEIRO**. 2005. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

SONG; GAO. Size distributions of trace elements associated with ambient particular matter in the affinity of a major highway in the New Jersey-New York metropolitan area. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 37, p. 6714–6723, 2011.

TECHATO; SALAEH; VAN BEEM. Use of Atmospheric Epiphyte Tillandsia usneoides (Bromeliaceae) as Biomonitor. **APCBEE Procedia**, v. 10, p. 49–53, 2014.

THOMAS. **Practical Guide to ICP-MS**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2004.

TRIPATHI ET AL. Recent Advances in the Expression and Regulation of Plant Metallothioneins for Metal Homeostasis and Tolerance. In: CHANDRA, R. (Org.). **Environ. Waste Manag.** 1. ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2015. p. 551–564.

VARELA ET AL. Levels of antioxidant compound glutathione in moss from industrial areas. **Atmosphere**, v. 9, n. 7, p. 1–8, 2018.

VIANNA ET AL. Assessment of heavy metals in the particulate matter of two Brazilian metropolitan areas by using Tillandsia usneoides as atmospheric biomonitor. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 18, n. 3, p. 416–427, 2011.

VIARENGO ET AL. A simple spectrophotometric method for metallothionein evaluation in marine organisms: An application to Mediterranean and Antarctic molluscs. **Marine Environmental Research**, v. 44, n. 1, p. 69–84, 1997.

WANG ET AL. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 16, p. 2935–2952, 2006.

WANG; SHOOTER. Water soluble ions of atmospheric aerosols in three New Zealand cities: Seasonal changes and sources. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 34, p. 6031–6040, 2001.

WANNAZ ET AL. Assessment of heavy metal accumulation in two species of Tillandsia in relation to atmospheric emission sources in Argentina. **Science of the Total Environment**, v. 361, n. 1–3, p. 267–278, 2006.

WEI; SIMKO. R package "corrplot": Visualization of a Correlation Matrix (Version 0.84). Disponível em: <https://github.com/taiyun/corrplot>, 2017

WHO. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide**. . Genebra: [s.n.], 2005.

WOSKIE ET AL. Exposures to quartz, diesel, dust, and welding fumes during heavy and highway construction. **American Industrial Hygiene Association Journal**, v. 63, n. 4, p. 447–457, 2002.

XIU ET AL. Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai campus ambient air. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 2, p. 227–236, 2004.

YU ET AL. When aerosol sulfate goes up, so does oxalate: Implication for the formation mechanisms of oxalate. **Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 1, p. 128–133, 2005.

ZHANG ET AL. Significant influence of fungi on coarse carbonaceous and potassium aerosols in a tropical rainforest. **Environmental Research Letters**, v. 10, n. 3, 2015.

ZHANG; SHEN; ZHANG. Life cycle assessment of the air emissions during building construction process: A case study in Hong Kong. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 17, p. 160–169, 2013.

7 ANEXO I

7.1. Cromatograma de ânions

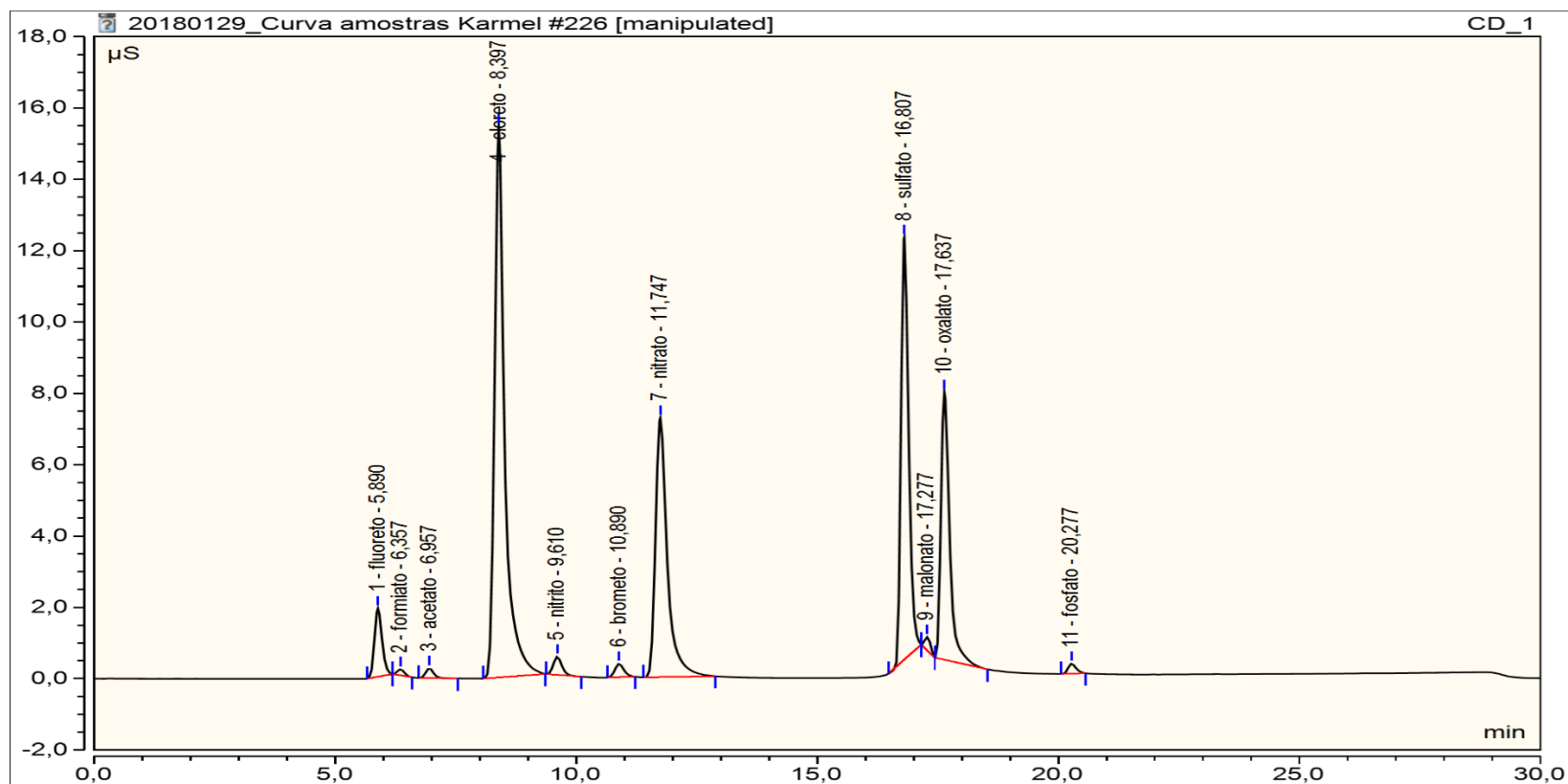


Figura 39 - Cromatograma obtido na corrida de ânions do ponto *check* de 15 mg L⁻¹

7.2. Cromatograma de cátions

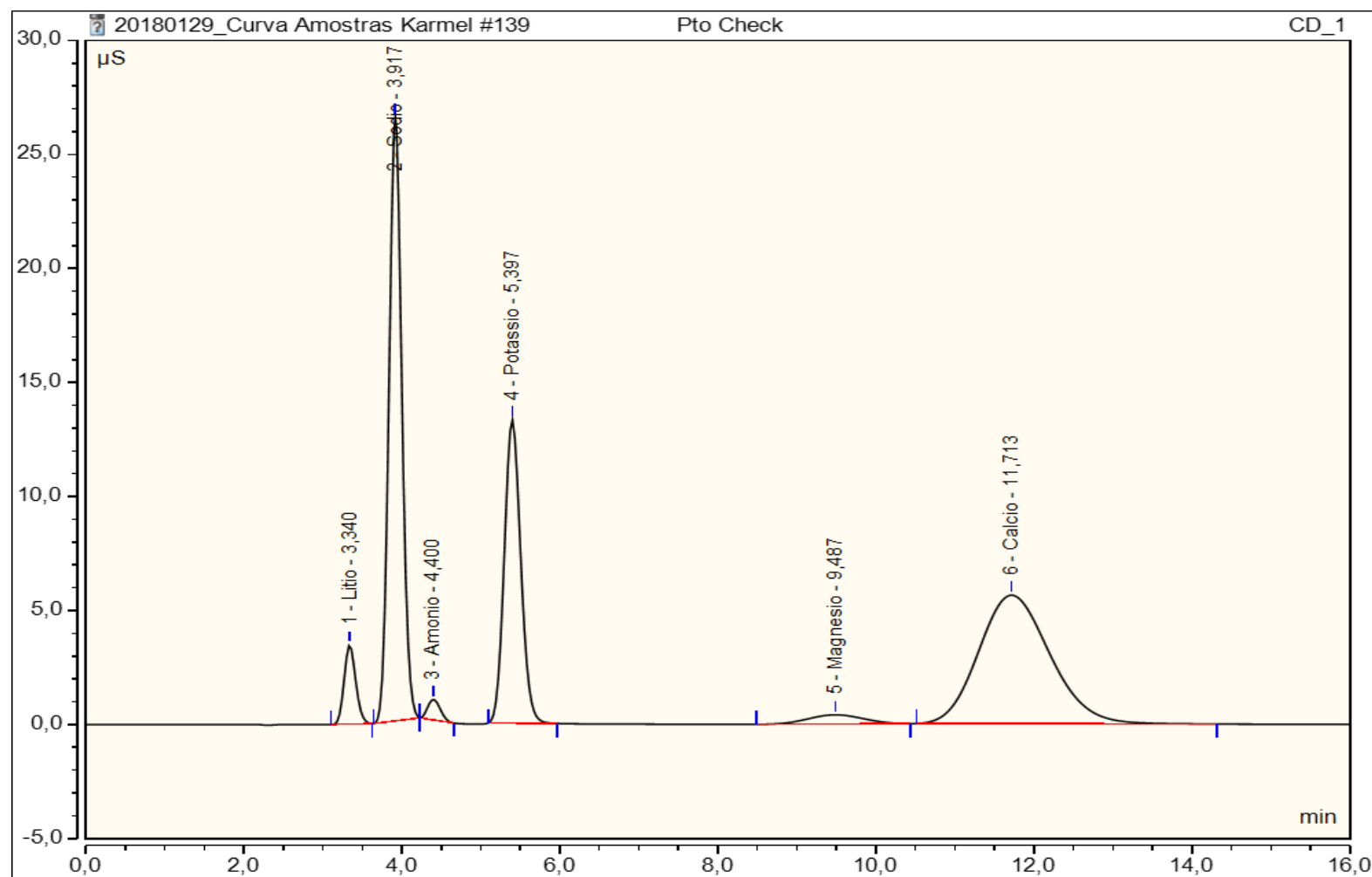


Figura 40 - Cromatograma obtido na corrida de cátions do ponto *check* de 15 mg L^{-1}

8 ANEXO II

8.1. Curvas analíticas de íons

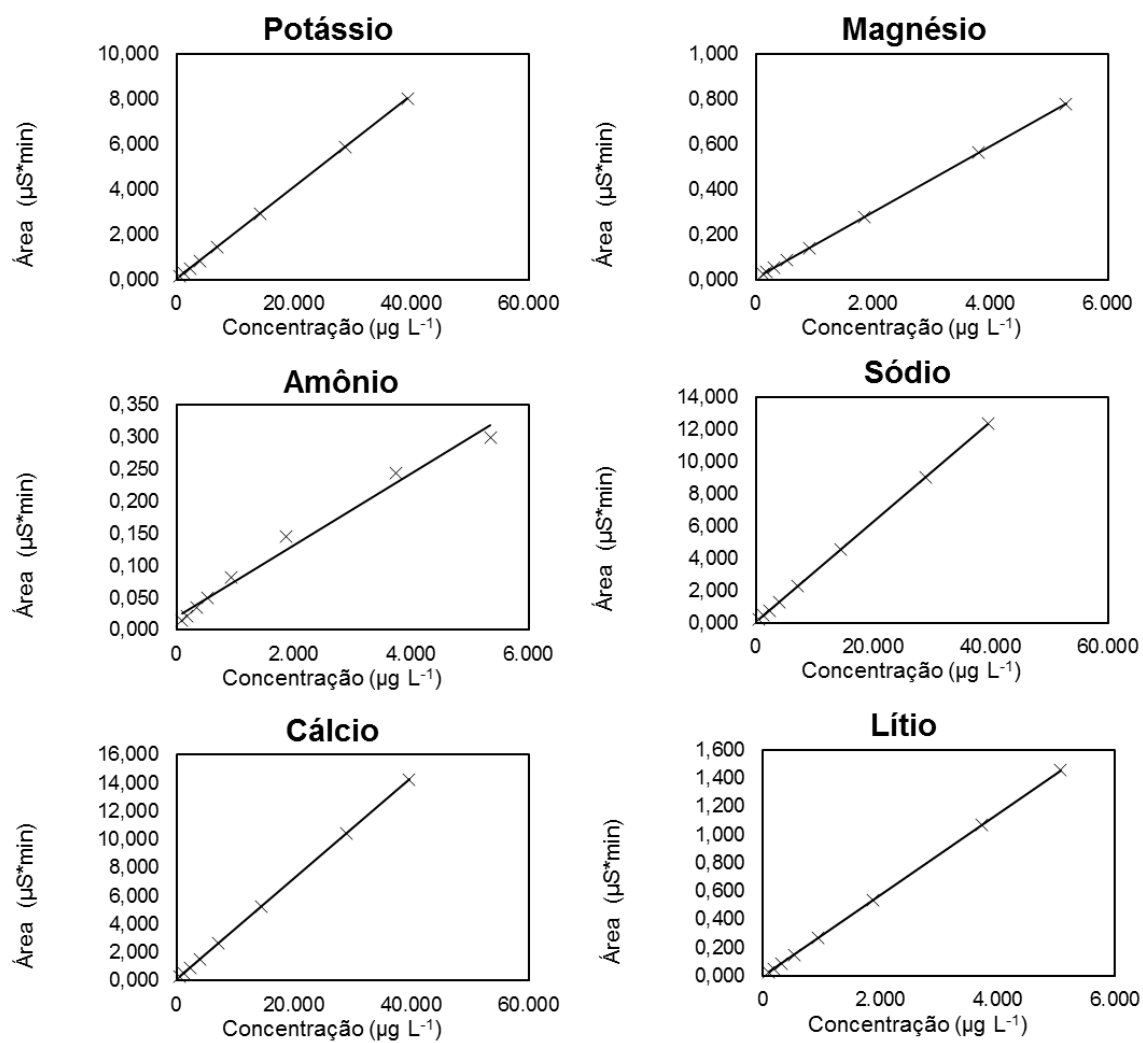


Figura 41 - Curvas analíticas de cátions usadas nas análises por Cromatografia Iônica

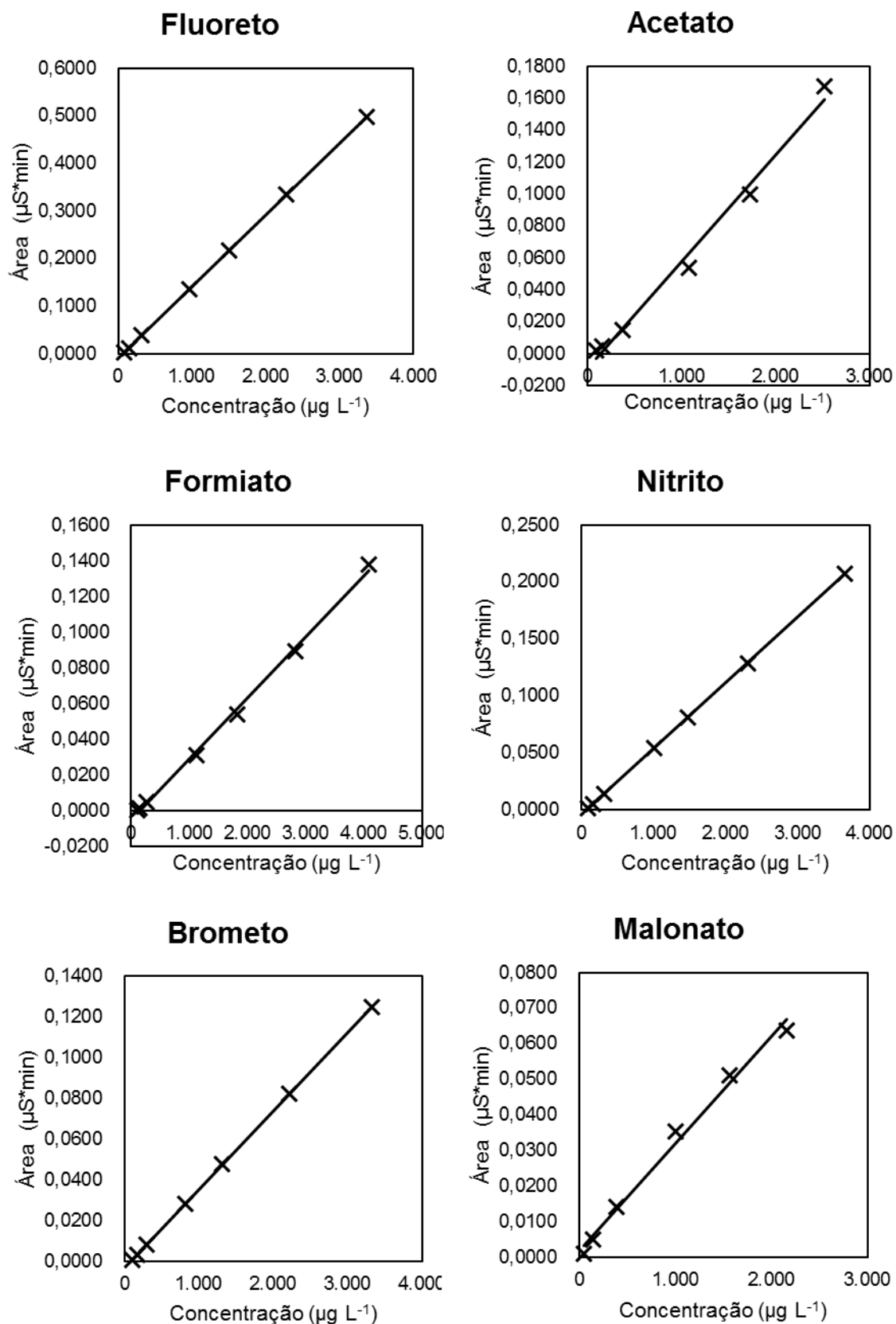


Figura 42 - Curvas analíticas de ânions minoritários usada nas análises por Cromatografia iônica

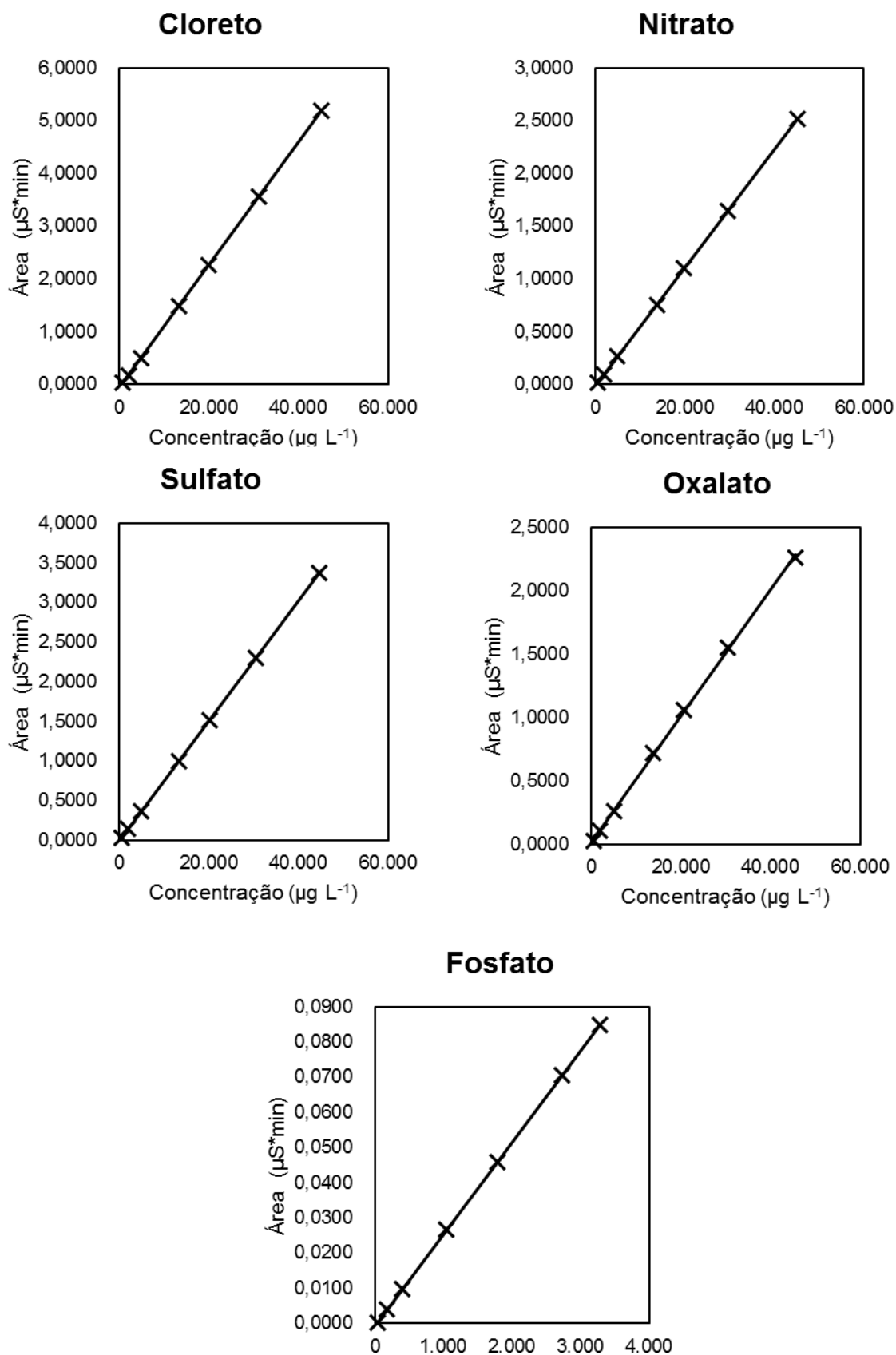


Figura 43 - Curvas analíticas de ânions majoritários e fosfato usadas nas análises por Cromatografia Iônica

8.2. Curvas analíticas de elementos metálicos

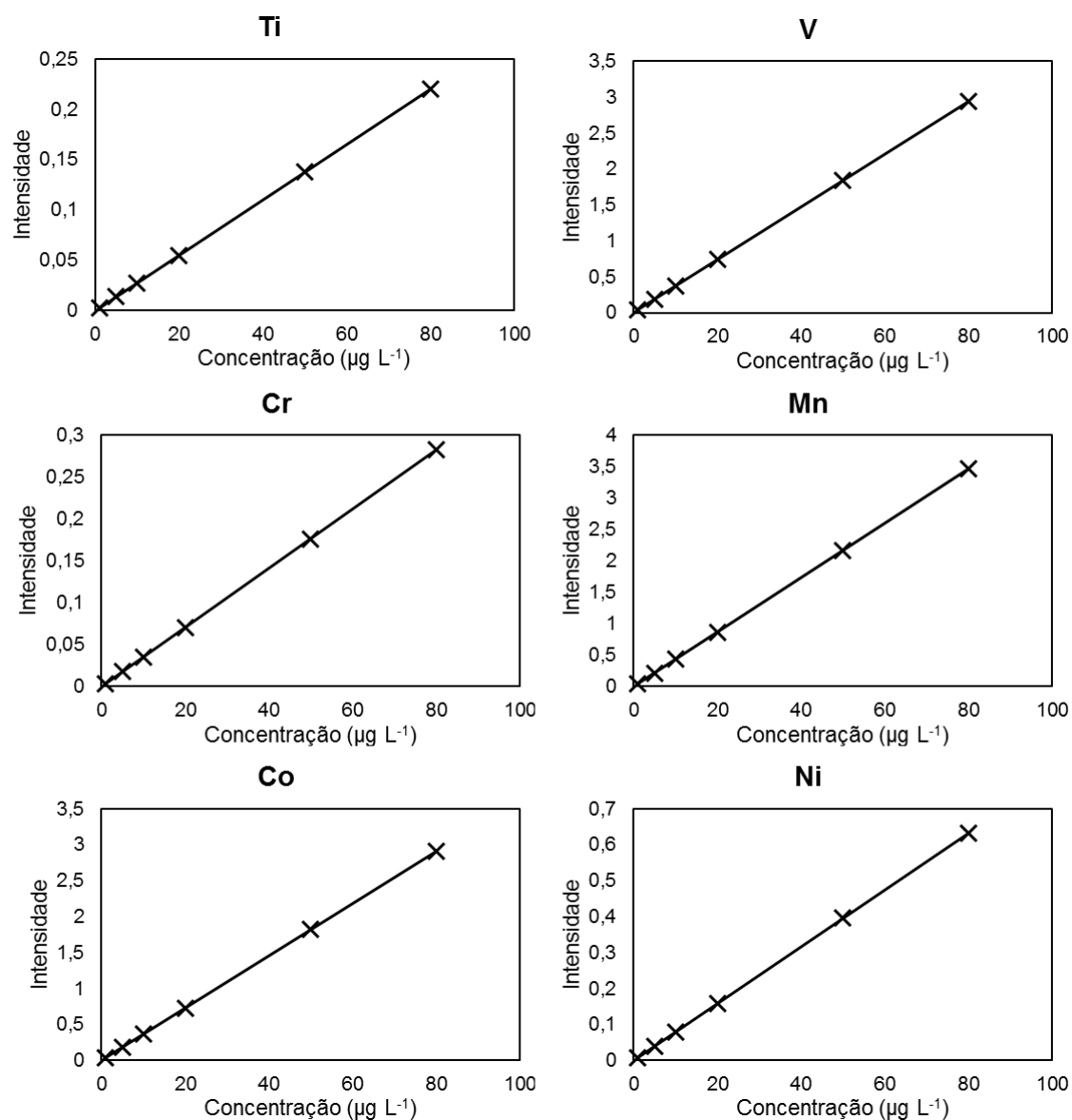


Figura 44 - Curvas analíticas de elementos metálicos usadas nas análises por ICP-MS

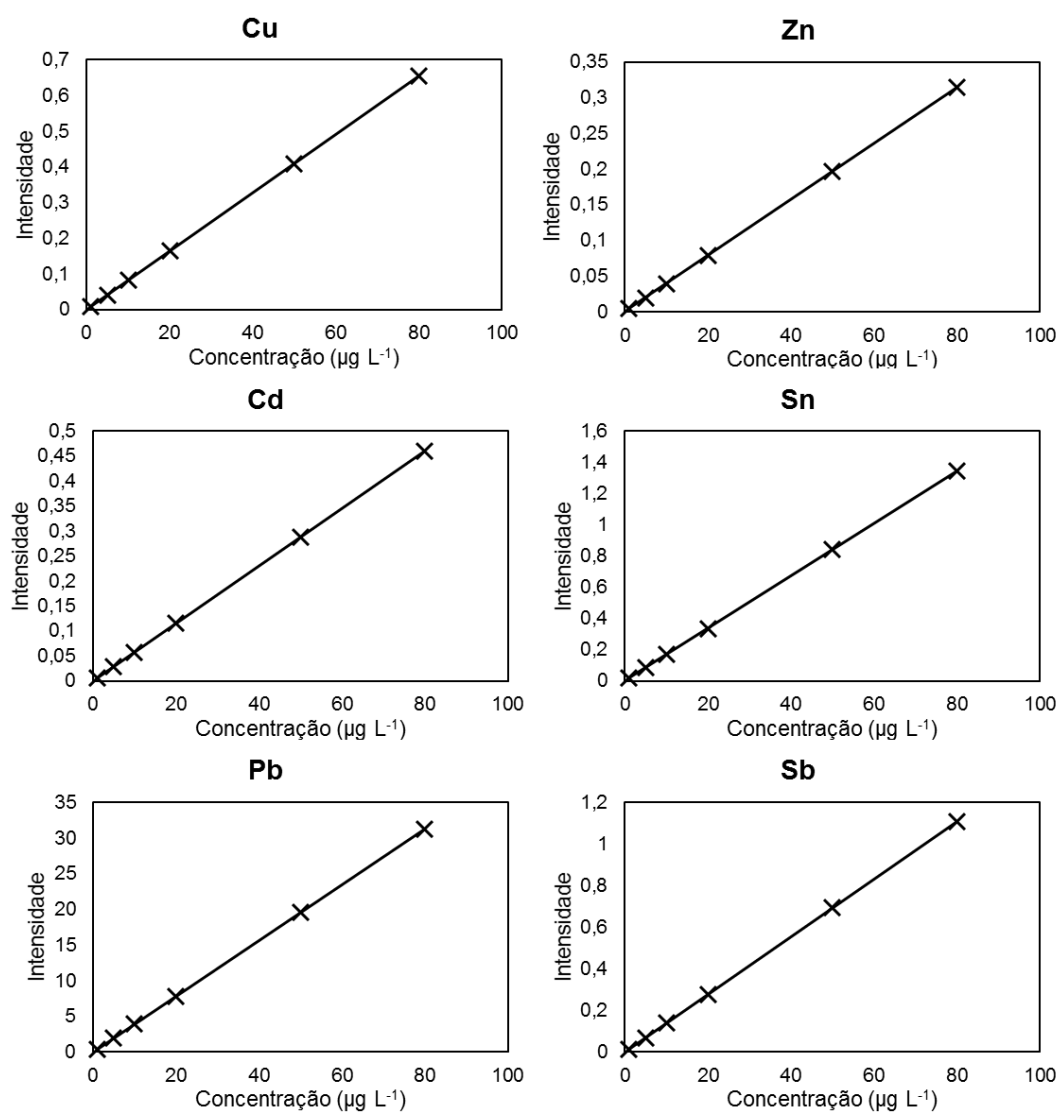


Figura 45 - Curvas analíticas de elementos metálicos usadas nas análises por ICP-MS

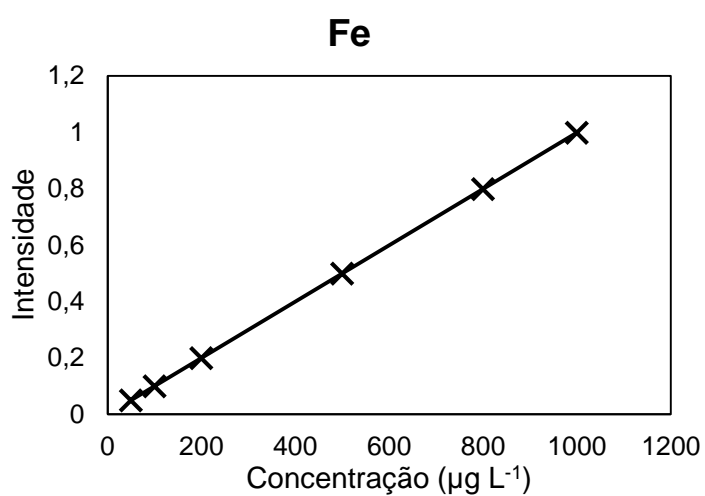


Figura 46 - Curva analítica de ferro usadas nas análises por ICP-MS

9 ANEXO III

9.1. Resultados dos extratos aquosos de PTS por pontos de amostragem

Tabela 20 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Santo Antônio em 2016

Data	PTS ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	F ⁻	CHOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	CH ₂ (COO) ₂ ⁻²	C ₂ O ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³
05/02/2016	130,76	2,25	0,24	0,30	0,30	0,05	< LD	< LD	2,22	0,01	4,60	1,84	0,27	0,70	0,15
17/05/2016	57,65	2,84	0,35	1,08	1,22	0,13	< LD	< LD	5,93	0,02	5,04	4,09	0,38	0,67	0,07
10/06/2016	75,75	1,77	0,19	0,30	0,60	< LD	< LD	< LD	1,21	0,01	5,20	2,47	0,29	0,45	< LD
04/07/2016	54,93	6,84	0,64	0,32	2,94	0,06	< LD	< LD	1,53	0,01	8,54	10,51	0,73	1,91	0,04
03/08/2016	61,85	11,04	0,82	0,56	1,30	0,08	< LD	< LD	13,17	0,02	4,96	4,93	0,35	1,34	0,07
08/09/2016	32,40	7,05	0,52	0,36	0,99	< LD	< LD	< LD	5,55	0,01	7,28	4,35	0,47	1,19	0,05
26/10/2016	33,14	2,33	0,19	0,09	0,40	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00	2,83	1,21	0,12	0,63	0,03
07/11/2016	66,57	< LD	0,09	0,05	0,31	< LD	< LD	< LD	1,45	0,01	5,38	5,03	0,47	1,06	0,09
31/12/2016	66,98	8,02	0,90	0,33	1,73	0,07	< LD	< LD	1,61	0,01	6,65	8,76	0,73	2,49	0,07

Tabela 21 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Barreiro em 2016

Data	PTS ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	F ⁻	CHOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	CH ₂ (COO) ₂ ⁻²	C ₂ O ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³
06/01/2016	79,70	1,78	0,16	0,46	1,31	0,04	0,17915	< LD	1,99	0,01	6,03	2,28	< LD	0,44	< LD
11/02/2016	45,02	1,26	< LD	0,10	0,13	< LD	< LD	< LD	0,97	0,01	1,86	1,49	0,09	0,33	0,04
23/04/2016	53,28	2,36	0,34	0,48	1,19	0,05	< LD	< LD	< LD	0,01	5,30	5,45	< LD	0,98	0,06
23/05/2016	63,69	2,50	0,22	0,52	0,48	< LD	< LD	< LD	4,63	0,01	2,62	3,04	0,15	0,40	< LD
29/05/2016	75,44	1,87	0,20	0,36	0,82	0,02	< LD	< LD	2,60	0,01	2,91	2,99	0,34	0,50	0,06
16/06/2016	83,03	1,79	0,24	0,44	1,12	0,07	< LD	0,10	2,54	0,01	5,86	2,23	0,27	0,56	< LD
04/07/2016	54,01	7,06	0,72	0,34	3,79	0,05	0,26	< LD	2,33	0,02	9,96	10,82	0,62	1,46	0,05
03/08/2016	53,34	11,93	0,87	0,68	1,55	0,06	0,39	< LD	14,81	< LD	5,27	5,13	0,51	1,24	0,04
26/09/2016	57,90	9,95	0,64	0,46	1,56	< LD	< LD	< LD	5,08	0,02	6,52	13,09	0,75	1,86	0,01
14/10/2016	35,73	1,26	0,20	0,53	1,08	0,03	< LD	< LD	< LD	0,01	3,63	2,81	< LD	0,54	0,11
13/11/2016	61,85	1,19	0,17	0,39	1,45	< LD	0,09	0,09	< LD	0,01	5,00	3,63	0,24	0,35	< LD
31/12/2016	52,76	5,04	0,59	0,19	1,29	0,05	< LD	< LD	< LD	0,01	4,25	5,95	0,49	1,58	0,04

Tabela 22 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Santa Rosa em 2016

Data	PTS ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	F ⁻	CHOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	CH ₂ (COO) ₂ ⁻²	C ₂ O ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³
06/01/2016	25,69	4,61	0,62	0,80	2,13	0,19	< LD	< LD	4,35	0,05	19,28	9,03	0,11	2,86	< LD
27/08/2016	70,78	12,12	1,81	0,49	1,83	0,10	< LD	< LD	2,60	0,04	14,19	9,73	0,77	3,25	0,06
08/09/2016	33,23	9,12	0,64	0,36	0,82	0,02	0,19	< LD	6,15	0,02	9,37	5,84	0,57	2,24	0,15
26/10/2016	86,99	< LD	0,17	0,07	0,27	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	2,61	1,29	0,15	1,07	0,05
25/11/2016	26,41	3,32	0,21	0,22	0,53	< LD	< LD	< LD	1,52	0,01	3,55	3,53	0,28	1,07	0,02
19/12/2016	57,36	9,20	0,61	0,23	0,74	0,11	0,39	< LD	5,57	0,01	4,81	6,24	0,59	1,45	0,13
24/01/2017	93,85	14,57	1,15	0,33	1,31	0,06	< LD	< LD	2,01	0,03	11,27	14,98	1,03	4,00	0,04
01/03/2017	39,03	5,31	0,42	0,11	0,47	0,04	< LD	< LD	1,48	0,01	2,90	5,97	0,56	1,45	0,18

Tabela 23 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Amazonas em 2016

Data	PTS ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	F ⁻	CHOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	CH ₂ (COO) ₂ ⁻²	C ₂ O ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³
30/01/2016	48,79	1,75	0,15	0,24	0,43	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	4,77	2,51	0,31	0,64	0,12
17/02/2016	32,76	1,94	0,15	0,36	0,56	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	4,23	3,61	0,22	0,76	< LD
18/03/2016	71,20	1,74	0,20	0,41	0,88	0,05	< LD	0,11	1,03	0,01	5,23	2,10	< LD	0,82	0,07
23/04/2016	46,88	1,23	0,13	0,17	0,33	0,05	< LD	< LD	1,04	0,01	1,75	1,88	0,16	0,61	0,05
10/06/2016	35,16	1,34	0,12	0,18	0,28	0,02	< LD	< LD	< LD	0,01	3,12	0,99	0,07	0,42	< LD
04/07/2016	42,31	5,74	0,37	0,19	0,82	< LD	0,30	< LD	2,88	0,01	4,65	5,34	0,33	1,14	0,04
03/08/2016	36,09	1,91	0,13	0,10	0,23	< LD	< LD	< LD	1,78	0,01	1,34	1,04	0,11	0,41	0,01
09/08/2016	60,97	8,79	0,98	0,52	3,18	0,08	< LD	< LD	< LD	0,02	13,44	11,77	0,85	3,02	0,12
14/09/2016	92,38	8,86	1,05	0,57	2,70	0,11	0,35	< LD	4,66	0,02	13,52	5,97	0,76	1,74	0,05
26/10/2016	72,49	4,79	0,35	0,15	0,64	< LD	< LD	< LD	1,33	0,01	5,18	3,97	0,31	1,63	0,06
07/11/2016	36,82	8,01	0,38	0,29	0,88	0,05	< LD	< LD	6,82	0,01	6,00	4,82	0,49	1,34	< LD
31/12/2016	38,31	8,95	1,00	0,39	1,21	0,07	0,22	< LD	2,42	0,01	10,08	8,43	0,66	2,74	0,07

Tabela 24 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Quitandinha em 2016

Data	PTS ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	F ⁻	CHOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	CH ₂ (COO) ₂ ⁻²	C ₂ O ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³
06/01/2016	46,39	1,83	0,18	0,20	0,29	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	3,32	4,66	< LD	0,78	0,09
29/02/2016	55,00	6,38	0,34	2,41	0,77	< LD	< LD	< LD	12,48	0,03	6,83	5,40	0,15	0,59	< LD
18/03/2016	134,78	2,12	0,25	0,66	1,06	0,03	< LD	< LD	2,26	0,03	9,35	3,73	< LD	0,50	< LD
23/05/2016	92,38	< LD	< LD	0,06	0,12	0,03	< LD	< LD	< LD	0,01	0,99	1,26	0,07	0,26	< LD
10/06/2016	81,86	1,26	0,14	0,17	0,32	0,03	< LD	< LD	< LD	0,01	3,03	1,49	0,10	0,42	< LD
04/07/2016	48,53	5,80	0,35	0,21	0,99	0,04	< LD	< LD	3,51	0,01	4,64	6,00	0,33	1,09	0,03
21/08/2016	30,19	5,47	0,36	0,11	0,46	< LD	< LD	< LD	3,12	0,01	3,44	4,13	0,26	1,32	0,03
08/09/2016	27,01	< LD	0,09	0,06	0,23	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	1,81	0,96	0,11	0,34	< LD
26/10/2016	87,71	4,46	0,30	0,14	0,66	< LD	0,22	< LD	< LD	0,02	3,81	3,51	0,39	1,63	0,04
13/11/2016	115,81	3,64	0,20	0,04	0,20	0,09	0,18	< LD	1,87	0,01	0,88	2,99	0,17	1,04	0,05
19/11/2016	56,05	17,66	0,99	1,23	3,62	0,05	0,60	0,27	23,20	0,02	9,20	7,62	0,51	1,47	0,04

Tabela 25 - Concentrações diárias ($\mu\text{g m}^{-3}$) de íons nos extratos aquosos das partículas coletadas em Contorno em 2016

Data	PTS ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	F ⁻	CHOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻²	CH ₂ (COO) ₂ ⁻²	C ₂ O ₄ ⁻²	PO ₄ ⁻³
12/01/2016	123,28	1,23	0,12	0,13	0,22	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	2,09	1,58	0,15	0,69	0,17
17/02/2016	37,81	1,75	0,13	0,29	0,55	< LD	< LD	< LD	< LD	0,01	3,22	3,89	0,26	0,84	0,04
23/04/2016	49,86	< LD	0,11	0,17	0,65	0,04	< LD	< LD	< LD	0,01	1,68	2,23	0,17	0,43	0,04
17/05/2016	38,49	< LD	< LD	0,09	0,09	0,04	< LD	< LD	< LD	0,01	1,02	0,76	0,03	< LD	< LD
10/06/2016	50,57	< LD	< LD	0,19	0,43	0,06	0,17	< LD	< LD	0,01	1,60	0,97	0,08	0,33	< LD
04/07/2016	27,37	5,80	0,32	0,21	1,34	0,05	< LD	< LD	3,37	0,02	4,64	6,26	0,58	1,28	0,07
03/08/2016	37,87	1,54	0,11	0,08	0,22	< LD	< LD	< LD	1,58	0,01	1,34	0,89	0,12	0,48	< LD
08/09/2016	27,71	5,69	0,38	0,17	1,13	0,03	< LD	< LD	3,80	0,01	5,67	3,19	0,19	1,10	0,02
25/11/2016	26,85	7,60	0,55	0,32	1,68	< LD	0,29	< LD	2,97	0,02	8,21	7,43	0,31	1,78	0,05
31/12/2016	58,71	5,44	0,23	0,15	0,59	0,07	< LD	< LD	4,57	0,01	2,73	3,58	0,28	0,94	< LD

9.2. Resultados dos extratos ácidos de PTS por pontos de amostragem

Tabela 26 - Concentrações diárias (ng m⁻³) de elementos metálicos nas partículas coletadas em Santo Antônio em 2016

Data	PTS (µg m ⁻³)	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	Pb
05/02/2016	130,76	1,99	10,11	895	0,34	2,99	85,23	2,73	18,44
17/05/2016	57,65	5,07	25,48	3022	0,38	< LD	38,75	0,72	3,86
10/06/2016	75,75	2,86	21,94	1235	0,37	< LD	< LD	0,47	6,17
04/07/2016	54,93	1,15	7,91	570	< LD	0,69	4,03	0,25	8,60
03/08/2016	61,85	1,12	5,28	333	< LD	0,34	1,81	< LD	1,14
08/09/2016	32,40	0,73	< LD	142	< LD	0,66	< LD	< LD	0,74
26/10/2016	33,14	0,35	3,19	226	< LD	0,16	< LD	0,12	0,62
07/11/2016	66,57	0,70	5,15	361	< LD	0,31	1,69	< LD	0,89
31/12/2016	66,98	0,71	5,53	324	< LD	0,32	< LD	< LD	1,26

Tabela 27 - Concentrações diárias (ng m⁻³) de elementos metálicos nas partículas coletadas em Barreiro em 2016

Data	PTS (µg m⁻³)	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	Pb
06/01/2016	79,70	6,84	73,37	3383	0,75	< LD	14,33	0,72	3,65
11/02/2016	45,02	0,71	< LD	372	< LD	< LD	< LD	< LD	1,06
23/04/2016	53,28	4,68	45,02	3912	0,75	< LD	19,87	0,72	4,75
23/05/2016	63,69	3,37	17,62	1580	0,39	< LD	< LD	0,25	3,80
29/05/2016	75,44	4,71	34,11	2742	0,35	< LD	20,86	0,45	3,91
16/06/2016	83,03	6,28	62,29	3646	1,53	3,00	17,16	1,47	6,20
04/07/2016	54,01	1,99	16,54	1217	0,41	1,07	11,24	0,53	17,01
03/08/2016	53,34	3,27	34,30	2082	0,38	< LD	37,06	0,24	8,86
26/09/2016	57,90	2,80	25,96	708	0,36	< LD	< LD	0,23	4,79
14/10/2016	35,73	0,78	5,56	434	< LD	0,35	2,53	0,26	2,79
13/11/2016	61,85	0,37	< LD	151	< LD	0,33	1,79	< LD	2,26
31/12/2016	52,76	0,24	< LD	116	< LD	< LD	< LD	< LD	0,61

Tabela 28 - Concentrações diárias (ng m⁻³) de elementos metálicos nas partículas coletadas em Santa Rosa em 2016

Data	PTS (µg m ⁻³)	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	Pb
06/01/2016	25,69	< LD	2,86	< LD	< LD	0,23	< LD	< LD	1,75
27/08/2016	70,78	< LD	8,76	696	0,57	< LD	< LD	4,77	3,94
08/09/2016	33,23	0,48	< LD	135	< LD	0,43	< LD	< LD	0,74
26/10/2016	86,99	0,71	5,57	396	< LD	0,64	1,72	< LD	1,80
25/11/2016	26,41	0,60	< LD	141	< LD	0,14	< LD	0,10	0,69
19/12/2016	57,36	0,66	8,34	513	< LD	1,18	3,18	< LD	1,33
24/01/2017	93,85	0,38	< LD	149	< LD	0,34	< LD	< LD	0,39
01/03/2017	39,03	0,84	5,75	392	< LD	0,76	< LD	< LD	4,28

Tabela 29 - Concentrações diárias (ng m⁻³) de elementos metálicos nas partículas coletadas em Amazonas em 2016

Data	PTS (µg m⁻³)	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	Pb
30/01/2016	48,79	2,30	17,77	1940	0,40	< LD	< LD	0,25	2,73
17/02/2016	32,76	6,58	47,95	3817	0,85	2,67	13,70	0,55	2,52
18/03/2016	71,20	1,75	18,93	1443	0,36	< LD	< LD	0,23	2,83
23/04/2016	46,88	2,87	25,78	3002	0,74	2,25	< LD	0,24	1,44
10/06/2016	35,16	1,73	16,99	1603	0,36	< LD	< LD	0,23	2,26
04/07/2016	42,31	0,38	2,96	272	< LD	0,34	< LD	< LD	0,58
03/08/2016	36,09	0,41	< LD	251	< LD	0,37	< LD	< LD	0,42
09/08/2016	60,97	0,77	4,53	400	< LD	0,35	< LD	< LD	1,57
14/09/2016	92,38	1,95	16,19	1247	0,40	1,05	3,15	< LD	1,79
26/10/2016	72,49	0,39	3,03	259	< LD	0,35	< LD	< LD	0,40
07/11/2016	36,82	0,39	3,01	256	< LD	0,35	< LD	< LD	0,39
31/12/2016	38,31	0,74	5,18	399	< LD	0,33	1,78	< LD	2,25

Tabela 30 - Concentrações diárias (ng m⁻³) de elementos metálicos nas partículas coletadas em Quitandinha em 2016

Data	PTS (µg m⁻³)	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	Pb
06/01/2016	46,39	0,38	< LD	787,2	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
29/02/2016	55,00	5,38	10,48	674,5	0,37	< LD	14,28	0,48	15,15
18/03/2016	134,78	4,24	13,86	1698,6	0,40	< LD	186,33	0,77	2,94
23/05/2016	92,38	1,42	24,16	1245,3	0,37	6,08	< LD	0,24	1,61
10/06/2016	81,86	2,58	26,26	1868,7	0,38	< LD	13,85	0,24	2,80
04/07/2016	48,53	0,80	8,63	674,0	< LD	0,72	3,25	< LD	1,43
21/08/2016	30,19	0,40	2,76	165,0	< LD	0,72	< LD	< LD	0,61
08/09/2016	27,01	0,39	< LD	229,4	< LD	0,35	< LD	< LD	0,40
26/10/2016	87,71	3,01	14,39	1596,2	0,39	1,01	5,16	< LD	1,72
13/11/2016	115,81	0,75	4,72	431,5	< LD	0,68	2,13	< LD	0,58
19/11/2016	56,05	0,38	< LD	141,4	< LD	0,34	< LD	< LD	0,19

Tabela 31 - Concentrações diárias (ng m⁻³) de elementos metálicos nas partículas coletadas em Contorno em 2016

Data	PTS (µg m⁻³)	V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Cd	Pb
12/01/2016	123,28	0,36	4,95	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
17/02/2016	37,81	15,27	116,13	6808	2,03	2,13	< LD	0,26	2,98
23/04/2016	49,86	3,32	39,86	2400	0,38	< LD	< LD	0,24	1,67
17/05/2016	38,49	1,19	6,65	308	0,41	< LD	< LD	0,26	< LD
10/06/2016	50,57	1,41	17,96	865	0,37	< LD	17,70	0,23	1,23
04/07/2016	27,37	0,45	3,55	247	< LD	0,40	< LD	0,30	0,68
03/08/2016	37,87	0,86	3,06	275	< LD	0,39	< LD	< LD	0,66
08/09/2016	27,71	0,80	5,03	364	< LD	0,72	< LD	< LD	2,23
25/11/2016	26,85	0,91	6,05	448	< LD	0,82	< LD	< LD	1,15
31/12/2016	58,71	0,39	< LD	153	< LD	0,35	< LD	< LD	0,60

9.3. Resultados dos extratos ácidos de plantas

Tabela 32 – Concentração (mg kg⁻¹) de elementos metálicos em *T. usneoides* de Santo Antônio de Barreiro

Local	Santo Antônio				Barreiro			
Coleta	1	2	3	4	1	2	3	4
Ti	19,93 ± 2,39	30,25 ± 6,20	81,52 ± 21,95	83,50 ± 16,83	13,04 ± 2,31	24,45 ± 3,88	50,74 ± 55,11	27,73 ± 9,70
V	1,53 ± 0,53	1,56 ± 0,15	2,93 ± 0,81	3,36 ± 0,69	1,26 ± 0,86	1,38 ± 0,50	2,64 ± 2,14	1,82 ± 0,38
Cr	1,88 ± 0,19	1,79 ± 0,34	3,75 ± 1,33	3,36 ± 0,66	1,32 ± 0,45	2,18 ± 0,51	3,62 ± 3,88	7,88 ± 5,92
Mn	31,88 ± 6,11	41,13 ± 6,28	77,36 ± 13,52	84,67 ± 14,47	27,51 ± 6,78	49,92 ± 12,90	132,19 ± 83,51	115,44 ± 29,60
Fe	494,38 ± 46,49	722,40 ± 188,30	1598 ± 431	1588 ± 391	312,80 ± 59,99	524,45 ± 66,96	1075,52 ± 1147,33	632,27 ± 114,60
Co	81,65 ± 8,72	84,48 ± 53,83	229,66 ± 102,19	110,98 ± 114,40	81,10 ± 27,22	111,23 ± 86,54	223,51 ± 279,65	788,62 ± 801,71
Ni	2,31 ± 0,93	1,51 ± 0,21	2,28 ± 0,49	2,17 ± 0,14	1,64 ± 0,28	1,56 ± 0,20	2,67 ± 2,82	3,54 ± 2,27
Cu	6,77 ± 2,52	5,98 ± 0,81	10,35 ± 1,94	9,08 ± 0,77	5,51 ± 0,72	6,92 ± 0,64	14,37 ± 17,64	8,80 ± 0,95
Zn	39,74 ± 7,20	52,96 ± 4,25	78,41 ± 8,49	75,60 ± 6,96	38,51 ± 6,68	70,72 ± 4,57	147,11 ± 143,74	84,50 ± 9,51
Cd	0,12 ± 0,01	0,11 ± 0,02	0,14 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,24 ± 0,28	0,16 ± 0,02
Sn	0,35 ± 0,06	0,37 ± 0,05	0,62 ± 0,15	0,55 ± 0,06	0,30 ± 0,05	0,49 ± 0,04	0,82 ± 0,90	0,43 ± 0,10
Pb	2,08 ± 0,75	2,01 ± 0,31	0,07 ± 0,01	0,04 ± 0,01	1,30 ± 0,21	2,26 ± 0,18	0,07 ± 0,08	0,02 ± 0,01
Sb	219,12 ± 35,52	240,81 ± 30,31	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	203,07 ± 23,48	408,21 ± 187,14	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00

Tabela 33 - Concentração (mg kg⁻¹) de elementos metálicos em *T. usneoides* de Santa Rosa e Amazonas

Local	Santa Rosa				Amazonas			
Coleta	1	2	3	4	1	2	3	4
Ti	18,23 ± 3,98	27,06 ± 1,84	30,09 ± 8,61	71,13 ± 21,92	22,19 ± 4,92	22,83 ± 3,54	24,52 ± 3,01	55,91 ± 0,87
V	1,58 ± 0,62	1,15 ± 0,09	2,64 ± 0,73	3,74 ± 1,26	4,33 ± 5,53	1,13 ± 0,37	1,76 ± 1,08	1,49 ± 0,05
Cr	2,29 ± 0,49	2,67 ± 0,65	22,40 ± 26,51	6,64 ± 1,44	3,92 ± 3,36	1,60 ± 0,37	2,05 ± 0,28	2,41 ± 0,15
Mn	32,69 ± 5,93	46,14 ± 8,21	62,92 ± 7,36	88,91 ± 16,50	21,03 ± 1,64	29,02 ± 5,74	34,01 ± 5,43	46,11 ± 1,76
Fe	567,64 ± 129,27	882,01 ± 114,41	1245,91 ± 210,51	2212,91 ± 745,21	449,37 ± 63,72	441,80 ± 47,75	439,09 ± 37,33	817,99 ± 18,43
Co	92,60 ± 50,68	77,88 ± 65,23	2088,13 ± 2732,68	127,46 ± 69,09	217,95 ± 171,00	83,10 ± 21,46	172,00 ± 62,62	58,50 ± 6,36
Ni	1,99 ± 0,45	1,44 ± 0,23	7,77 ± 8,21	2,88 ± 0,43	3,35 ± 2,50	1,42 ± 0,10	1,85 ± 0,53	1,98 ± 0,09
Cu	6,32 ± 0,50	6,49 ± 1,14	10,54 ± 2,06	16,93 ± 3,21	7,33 ± 0,96	8,36 ± 0,91	10,39 ± 1,83	10,72 ± 0,03
Zn	44,97 ± 4,47	139,99 ± 11,89	188,99 ± 27,82	256,04 ± 71,52	32,41 ± 8,89	38,41 ± 3,46	35,69 ± 4,71	45,54 ± 0,39
Cd	0,14 ± 0,02	0,30 ± 0,03	0,36 ± 0,05	0,46 ± 0,09	0,11 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,12 ± 0,01
Sn	0,38 ± 0,06	0,88 ± 0,09	1,10 ± 0,53	1,98 ± 0,63	0,28 ± 0,06	0,31 ± 0,05	0,21 ± 0,05	0,38 ± 0,02
Pb	2,07 ± 0,52	7,68 ± 1,12	0,05 ± 0,01	0,08 ± 0,02	1,08 ± 0,39	1,73 ± 0,23	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00
Sb	613,25 ± 505,36	342,24 ± 56,37	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	183,72 ± 56,35	224,31 ± 28,33	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00

Tabela 34 - Concentração (mg kg⁻¹) de elementos metálicos em *T. usneoides* de Quitandinha e Contorno

Local	Quitandinha			Contorno			
Coleta	1	2	3	1	2	3	4
Ti	14,89 ± 1,17	18,02 ± 2,55	37,74 ± 10,05	19,72 ± 31,89	11,23 ± 1,35	17,19 ± 4,80	17,41 ± 3,23
V	1,16 ± 0,34	0,86 ± 0,19	2,20 ± 0,60	1,72 ± 1,97	0,77 ± 0,34	1,26 ± 0,77	1,24 ± 0,28
Cr	3,10 ± 1,80	1,28 ± 0,13	2,45 ± 0,37	3,44 ± 5,65	1,37 ± 0,17	1,57 ± 0,53	2,69 ± 2,08
Mn	29,29 ± 4,59	39,51 ± 5,49	62,08 ± 4,96	47,25 ± 80,49	44,27 ± 45,95	43,27 ± 8,21	41,52 ± 9,85
Fe	367,13 ± 37,98	384,95 ± 47,07	777,85 ± 290,27	615,48 ± 1057,72	301,67 ± 27,82	411,75 ± 122,57	402,86 ± 45,74
Co	191,68 ± 225,95	69,96 ± 32,35	136,39 ± 75,67	161,93 ± 316,48	73,23 ± 23,65	113,28 ± 89,23	212,21 ± 270,04
Ni	1,90 ± 0,55	1,19 ± 0,12	1,86 ± 0,24	2,01 ± 2,78	1,20 ± 0,16	1,47 ± 0,35	1,93 ± 0,88
Cu	9,75 ± 7,15	4,62 ± 0,78	7,60 ± 0,48	1,68 ± 2,39	6,00 ± 0,98	7,34 ± 1,69	6,30 ± 0,57
Zn	37,14 ± 14,45	37,05 ± 4,29	44,93 ± 3,03	15,79 ± 16,11	40,26 ± 3,30	47,21 ± 7,38	37,89 ± 3,91
Cd	0,12 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,16 ± 0,01	0,24 ± 0,40	0,12 ± 0,01	0,14 ± 0,03	0,12 ± 0,02
Sn	0,32 ± 0,13	0,27 ± 0,04	0,39 ± 0,06	0,28 ± 0,40	0,24 ± 0,06	0,31 ± 0,07	0,24 ± 0,05
Pb	1,62 ± 0,36	1,82 ± 0,23	0,03 ± 0,00	0,40 ± 0,56	1,51 ± 0,21	0,03 ± 0,01	0,01 ± 0,00
Sb	250,41 ± 61,58	198,56 ± 27,94	0,00 ± 0,00	357,86 ± 578,55	225,85 ± 56,73	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00

Tabela 35 - Concentração (mg kg⁻¹) de elementos metálicos em *T. usneoides* do Jardim Botânico

Local	Jardim Botânico			
Coleta	1	2	3	4
Ti	13,04 ± 0,43	3,45 ± 0,16	15,03 ± 2,91	37,94 ± 5,42
V	1,43 ± 0,14	7,45 ± 0,80	1,57 ± 0,12	2,02 ± 0,34
Cr	1,33 ± 0,07	28,71 ± 6,18	5,31 ± 2,34	1,46 ± 0,14
Mn	24,38 ± 0,81	33,23 ± 0,60	49,67 ± 1,39	46,92 ± 7,45
Fe	266,96 ± 2,52	329,28 ± 18,91	483,65 ± 13,52	743,62 ± 135,86
Co	30,77 ± 3,37	3360,43 ± 434,69	410,86 ± 258,43	0,52 ± 0,32
Ni	1,01 ± 0,07	15,79 ± 0,77	2,53 ± 0,79	0,86 ± 0,03
Cu	4,64 ± 0,31	5,58 ± 0,21	5,38 ± 0,34	5,42 ± 0,22
Zn	21,76 ± 0,62	33,39 ± 2,20	24,12 ± 1,45	20,24 ± 1,74
Cd	0,16 ± 0,01	0,42 ± 0,03	0,15 ± 0,03	0,44 ± 0,07
Sn	0,24 ± 0,00	0,26 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,35 ± 0,03
Pb	1,51 ± 0,03	1,62 ± 0,11	0,02 ± 0,00	0,05 ± 0,00
Sb	153,02 ± 3,04	132,78 ± 16,57	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00

Tabela 36 - Concentração (mg kg⁻¹) de elementos metálicos em *T. stricta* de Barreiro e Santa Rosa

Local	Barreiro			Santa Rosa			
Coleta	1	2	3	1	2	3	4
Ti	19,28 ± 11,22	17,44 ± 3,65	46,13 ± 2,26	23,82 ± 2,61	24,70 ± 10,22	20,59 ± 2,31	83,10 ± 27,68
V	2,09 ± 1,59	1,27 ± 0,73	2,62 ± 0,08	1,65 ± 0,58	1,38 ± 0,87	3,50 ± 0,13	3,09 ± 0,73
Cr	2,62 ± 0,64	2,10 ± 0,67	2,63 ± 0,06	4,14 ± 1,34	2,31 ± 0,22	31,91 ± 2,66	5,62 ± 1,68
Mn	172,24 ± 72,21	203,57 ± 21,97	217,67 ± 0,82	74,79 ± 27,65	102,84 ± 7,18	136,72 ± 4,72	145,37 ± 50,53
Fe	646,45 ± 402,70	436,86 ± 105,71	1188,63 ± 45,53	906,14 ± 104,55	837,78 ± 420,70	1257,38 ± 49,70	2376,02 ± 807,83
Co	148,61 ± 51,76	97,08 ± 36,52	59,39 ± 7,80	161,19 ± 110,54	84,37 ± 43,36	291,75 ± 35,21	54,20 ± 23,14
Ni	2,56 ± 0,72	1,41 ± 0,38	1,96 ± 0,04	1,74 ± 0,29	1,41 ± 0,19	10,82 ± 1,04	2,99 ± 1,39
Cu	4,86 ± 1,32	4,22 ± 0,87	8,56 ± 0,87	4,94 ± 1,20	4,16 ± 1,38	8,10 ± 0,32	11,06 ± 3,16
Zn	49,35 ± 9,56	67,24 ± 4,54	124,94 ± 2,19	52,44 ± 6,22	94,75 ± 15,99	128,56 ± 5,64	194,45 ± 70,33
Cd	0,15 ± 0,03	0,16 ± 0,01	0,18 ± 0,01	0,13 ± 0,03	0,21 ± 0,02	0,26 ± 0,01	0,36 ± 0,13
Sn	0,20 ± 0,09	0,27 ± 0,05	0,50 ± 0,03	0,24 ± 0,03	0,40 ± 0,17	0,44 ± 0,02	1,10 ± 0,46
Pb	1,69 ± 0,86	1,97 ± 0,34	0,04 ± 0,00	2,26 ± 0,53	4,67 ± 1,12	0,02 ± 0,00	0,05 ± 0,02
Sb	131,38 ± 67,39	170,27 ± 20,71	0,00 ± 0,00	133,76 ± 15,03	161,74 ± 46,81	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00

Tabela 37 - Concentração (mg kg⁻¹) de elementos metálicos em *T. stricta* de Contorno e Seropédica

Local	Contorno		Seropédica			
Coleta	1	2	1	2	3	4
Ti	22,78 ± 10,84	17,47 ± 9,69	20,94 ± 1,45	16,95 ± 1,23	53,16 ± 1,31	8,32 ± 1,57
V	1,40 ± 0,88	1,07 ± 0,51	1,23 ± 0,10	2,25 ± 0,11	3,28 ± 0,10	0,57 ± 0,12
Cr	2,28 ± 0,64	1,55 ± 0,32	1,47 ± 0,10	1,77 ± 0,17	3,44 ± 0,12	0,78 ± 0,12
Mn	84,13 ± 26,04	97,59 ± 58,15	133,04 ± 10,41	222,12 ± 14,10	118,02 ± 2,19	112,23 ± 7,15
Fe	707,68 ± 382,92	550,76 ± 306,74	505,10 ± 47,10	428,28 ± 26,93	1878,35 ± 81,73	293,65 ± 62,16
Co	63,42 ± 40,07	61,15 ± 31,77	72,20 ± 9,06	66,90 ± 6,11	29,51 ± 4,98	0,16 ± 0,03
Ni	1,05 ± 0,27	1,07 ± 0,12	1,23 ± 0,12	1,70 ± 0,09	1,86 ± 0,09	0,47 ± 0,02
Cu	0,11 ± 0,34	4,63 ± 0,79	3,16 ± 0,26	3,22 ± 0,22	4,98 ± 0,02	2,13 ± 0,25
Zn	8,77 ± 7,59	48,36 ± 6,92	39,79 ± 3,54	40,58 ± 0,11	36,64 ± 0,93	10,71 ± 3,05
Cd	0,09 ± 0,01	0,14 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,04
Sn	0,07 ± 0,06	0,19 ± 0,07	0,15 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,06 ± 0,03
Pb	0,09 ± 0,15	2,35 ± 1,07	1,94 ± 0,16	1,86 ± 0,14	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00
Sb	129,82 ± 35,23	136,67 ± 32,17	123,06 ± 12,02	126,34 ± 1,59	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00

9.4. Resultados das análises dos biomarcadores

Tabela 38 - Concentrações ($\mu\text{mol g}^{-1}$) dos biomarcadores em *T. usneoides*

Local	Santo Antônio			Barreiro			Santa Rosa			Amazonas		
Biomarcador	MT (média± desvio)	GSH	H ₂ O ₂	MT (média± desvio)	GSH	H ₂ O ₂	MT (média± desvio)	GSH	H ₂ O ₂	MT (média± desvio)	GSH	H ₂ O ₂
Coleta 3	3,71 ± 1,08	3,57	5,8	4,24 ± 0,66	4,77	8,12	1,97 ± 1,02	3,43	2,88		7,43	6,33
Coleta 4	2,26 ± 0,70	13,69	5,76	3,18 ± 1,15	11,37	7,04	2,97 ± 0,84	12,9	17,04	1,23	9,31	4,73

Tabela 39 - Concentrações ($\mu\text{mol g}^{-1}$) dos biomarcadores em *T. usneoides*

Local	Quitandinha			Contorno			Jardim Botânico		
Biomarcador	MT (média± desvio)	GSH	H ₂ O ₂	MT (média± desvio)	GSH	H ₂ O ₂	MT (média± desvio)	GSH	H ₂ O ₂
Coleta 3	3,63 ± 0,41	4,12	3,01	3,62 ± 0,70	5,57	3,49	5,68 ± 0,25	3,55	2,92
Coleta 4				4,23 ± 0,48	10	4,39	1,15 ± 0,31	1,69	1,93

Tabela 40 - - Concentrações ($\mu\text{mol g}^{-1}$) dos biomarcadores em *T. stricta*

Local	Barreiro			Santa Rosa			Seropédica		
Biomarcador	MT (média± desvio)	GSH	H ₂ O ₂	MT (média± desvio)	GSH	H ₂ O ₂	MT (média± desvio)	GSH	H ₂ O ₂
Coleta 3	3,59 ± 0,77	3,79	3,3	1,80 ± 0,10	2,72	1,83	3,39 ± 0,19	1,63	2,36
Coleta 4	1,55 ± 0,23	7,49	3,64	3,89 ± 4,03	3,04	1,95			

9.5. Resultado do extrato ácido de solo

Tabela 41 - Concentração (mg kg⁻¹) de elementos metálicos no solo coletado nos pontos de amostragem

Elemento	Barreiro	Santo Antônio	Santa Rosa	Amazonas	Quitandinha	Contorno	Jardim Botânico	Seropédica
Ti	584,9 ± 7,9	137,3 ± 30,6	3508 ± 93	2004 ± 41	1571 ± 11	1374 ± 55	1291 ± 142	436,2 ± 9,2
V	63,60 ± 0,90	65,37 ± 5,08	127,39 ± 2,64	42,51 ± 0,80	113,53 ± 3,34	84,80 ± 3,00	62,77 ± 5,11	37,08 ± 0,80
Cr	13,57 ± 1,05	11,59 ± 0,72	87,24 ± 2,68	7,59 ± 0,24	17,89 ± 0,81	18,19 ± 0,35	31,06 ± 5,18	33,32 ± 0,52
Mn	540,5 ± 52,0	379,0 ± 39,2	985,3 ± 33,8	197,5 ± 7,5	343,0 ± 6,3	375,5 ± 12,9	327,6 ± 24,8	352,5 ± 8,8
Fe	41941 ± 204	46668 ± 1803	57255 ± 1374	28150 ± 975	37068 ± 442	33544 ± 1085	21831 ± 2243	15198 ± 413
Co	26,44 ± 2,52	52,90 ± 3,13	41,71 ± 4,24	151,2 ± 4,6	39,41 ± 1,32	43,65 ± 2,39	7,41 ± 1,07	279,2 ± 5,2
Ni	3,52 ± 0,07	2,44 ± 0,23	29,34 ± 0,64	4,19 ± 0,11	10,09 ± 0,29	8,52 ± 0,41	10,25 ± 0,83	9,68 ± 0,39
Cu	9,89 ± 0,45	4,80 ± 0,37	20,37 ± 0,59	7,56 ± 0,41	21,78 ± 0,40	12,79 ± 0,72	19,48 ± 1,35	28,22 ± 0,51
Zn	64,21 ± 1,57	34,53 ± 1,70	134,86 ± 4,20	60,46 ± 2,55	130,6 ± 1,2	66,64 ± 0,98	89,70 ± 7,37	141,1 ± 6,4
Cd	0,11 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,12 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,65 ± 0,04	0,13 ± 0,01
Sn	0,35 ± 0,03	0,15 ± 0,06	0,93 ± 0,03	0,29 ± 0,03	0,37 ± 0,02	0,35 ± 0,02	0,43 ± 0,02	0,46 ± 0,02
Pb	30,12 ± 0,94	27,22 ± 2,14	33,93 ± 0,87	11,23 ± 0,10	28,25 ± 0,06	20,98 ± 0,27	36,50 ± 4,38	13,08 ± 0,27

10 Anexo IV

10.1. Dendrogramas

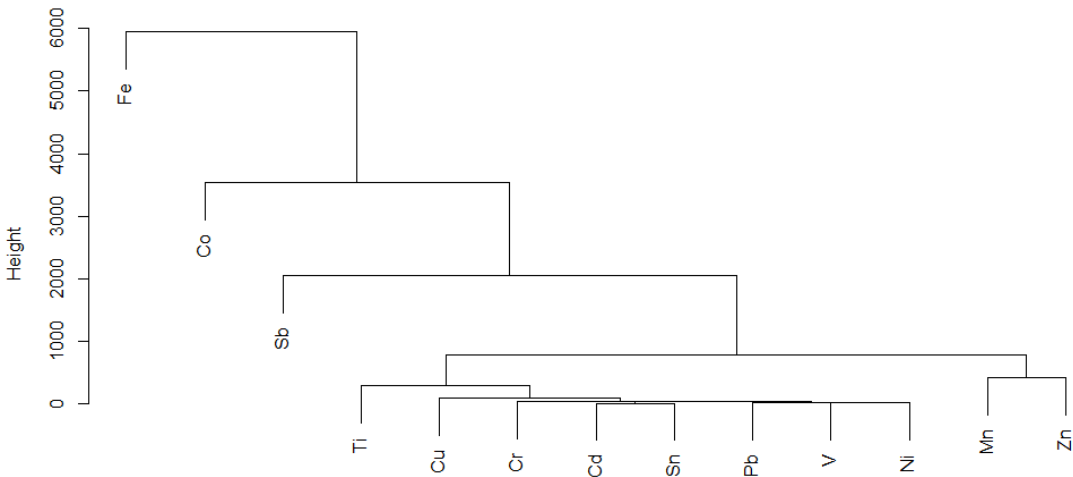


Figura 47 - Dendrograma representando o agrupamentos dos elementos metálicos em *T. usneoides* em Barreiro

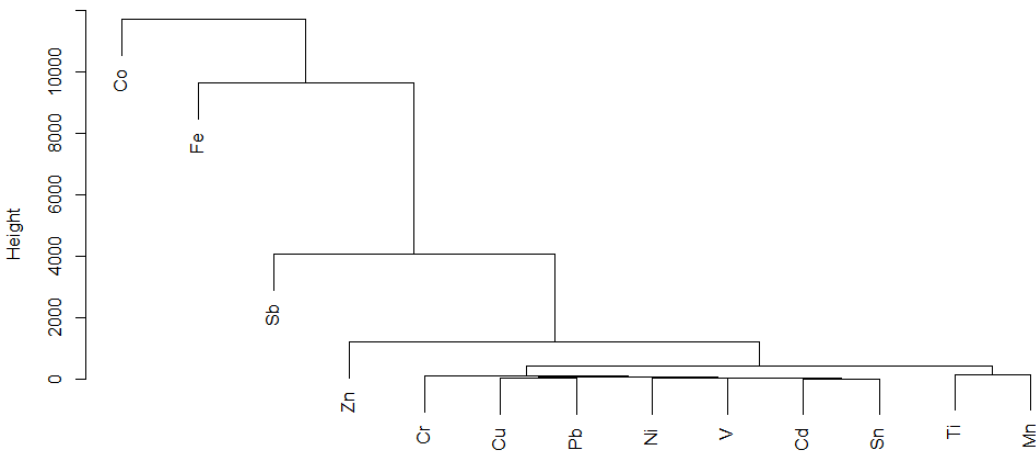


Figura 48 - Dendrograma representando o agrupamentos dos elementos metálicos em *T. usneoides* em Santa Rosa

11 Anexo V

11.1. Trajetórias de massas de ar

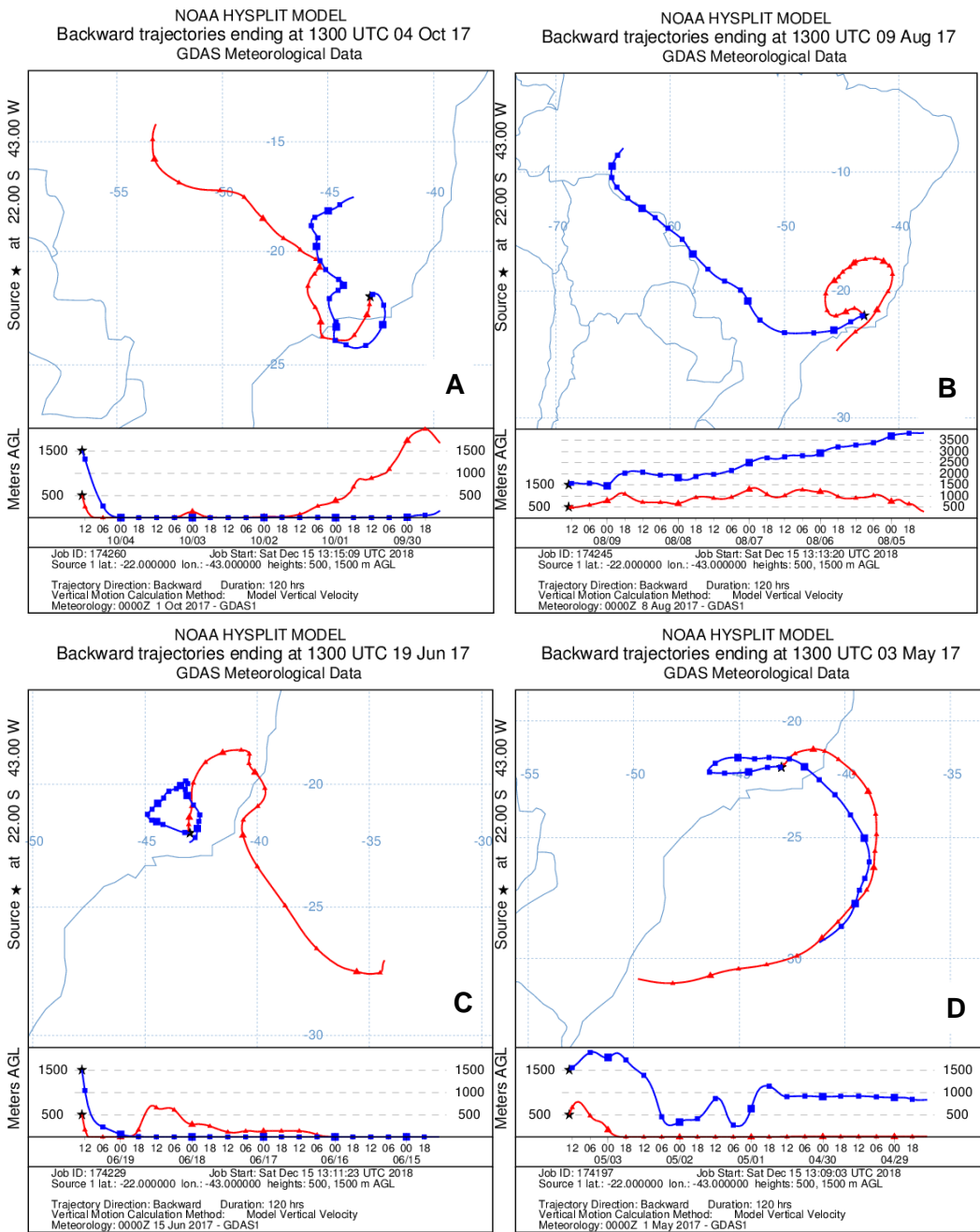


Figura 49 - Trajetórias de massa de ar obtidas para 1 semana antes da coleta 1 (A); coleta 2 (B); coleta 3 (C); coleta 4 (D)