



SÉRIE RELATÓRIOS

**BIOMONITORAMENTO
DA VEGETAÇÃO NA REGIÃO
DE CUBATÃO: FLUORETO,
CÁDMIO, CHUMBO,
MERCÚRIO E NÍQUEL**

2012 - 2013

**BIOMONITORAMENTO
DA VEGETAÇÃO NA REGIÃO
DE CUBATÃO: FLUORETO,
CÁDMIO, CHUMBO,
MERCÚRIO E NÍQUEL**

**GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO • SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE
CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO**

São Paulo
2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(CETESB – Biblioteca, SP, Brasil)

C418b CETESB (São Paulo)

Biomonitoramento da vegetação na região de Cubatão [recurso eletrônico] : fluoreto, cádmio, chumbo, mercúrio e níquel 2012 – 2013 / CETESB ; Coordenação técnica Rosângela Pacini Modesto ; Equipe técnica Mara Magalhães Gaeta Lemos ... [et al.]. – São Paulo : CETESB, 2015.

1 arquivo de texto (98 p.) : il. color. ; PDF ; 9 MB. – (Série Relatórios / CETESB, ISSN 0103-4103)

Publicado também de forma impressa e CD.

Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>

1. Ar – poluição – controle 2. Biomonitoramento 3. Cubatão (SP) 4. Fluoreto - concentração 5. Metais – concentração 6. Poluição industrial 7. Vegetação I. Lemos, Mara Magalhães Gaeta. II. Menezes, Gisela Vianna. III. Silva, Isabella Corrêa. IV. Modesto, Rosângela Pacini (Coord.). V. Título. VI. Série.

CDD (21.ed. esp.) 628.530 286 816 1

CDU (2.ed. port.) 628.512:581.5-047.36 (815.6)

Catalogação na fonte e normalização para editoração: Margot Terada CRB 8.4422



**GOVERNO DO ESTADO
DE SÃO PAULO**

Governador Geraldo Alckmin

SECRETARIA DO MEIO AMBIENTE

Secretária Patrícia Faga Iglecias Lemos

CETESB – Companhia Ambiental do Estado do São Paulo

Diretor Presidente Otavio Okano

Diretor Vice-Presidente Nelson Roberto Bugalho

Diretor de Gestão Corporativa Edson Tomaz de Lima Filho

Diretor de Engenharia e
Qualidade Ambiental Carlos Roberto dos Santos

Diretor de Controle e
Licenciamento Ambiental Aruntho Savastano Neto

Diretora de Avaliação de
Impacto Ambiental Ana Cristina Pasini da Costa

São Paulo

2015

FICHA TÉCNICA

Diretoria de Engenharia e Qualidade Ambiental

Eng. Carlos Roberto dos Santos

Departamento de Qualidade Ambiental

Eng. Carlos Komatsu

Divisão de Qualidade das Águas e do Solo

Eng. Nelson Menegon Jr.

Setor das Águas Subterrâneas e do Solo

Geóg. Rosângela Pacini Modesto

Coordenação Técnica

Geóg. Rosângela Pacini Modesto

Equipe Técnica

Biól. Mara Magalhães Gaeta Lemos

Biól. Gisela Vianna Menezes

Eng. Agr. Isabella Corrêa Silva

Biól. Gilmar Issa Galo

Est. Biól. Jéssica Carvalho Bagio

Est. Biól. Thainá Santos de Araujo

Est. Geóg. Thiago Esteves Nogueira

Geóg. Rosângela Pacini Modesto

Biól. Paulo Fernando Rodrigues

Biól. Fabio Netto Moreno

Geóg. Marise Carrari Chamani

Secret. Sonia Navarro

Téc. Adm. Marcos Lupertz Reis

Colaboração

Quím. Gilson Alves Quinaglia - CETESB/ELTA

Quím. Daniele Patricia R de Carvalho - CETESB/EQQA

Eng. Manoel Gaspar Neto - CETESB/CLU

Téc. Amb. Ivo Freitas de Oliveira - CETESB/ELTA

Quím. Francisco José Viana de Castro - CETESB/ELTA

Téc. Amb. Carlos Alberto Coimbra - CETESB/ELTA

Farm. Bioq. Daniela Dayrell Franca - CETESB/ELTA

Quím. Wallace Anderson Soares - CETESB/ELTA

Projeto Gráfico

Vera Severo

Editoração

Yelow Design

Produção Editorial e Distribuição

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

Av. Prof. Frederico Hermann Júnior, 345 – Alto de Pinheiros

CEP 05459-900 – São Paulo – SP – Brasil

Tel.: (11) 3133.3000

Este relatório está disponível também na página da CETESB: <http://www.cetesb.sp.gov.br>

Apresentação

O ano de 2014 foi atípico para a Qualidade Ambiental. No período de estiagem os corpos hídricos tem menos água para diluição de poluentes lançados e a atmosfera também fica prejudicada pela maior frequência de condições desfavoráveis à dispersão dos poluentes. A estiagem observada no final de 2013 e ao longo de todo o ano de 2014 trouxe consequências para o meio ambiente como um todo.

Em função dessa condição, a CETESB acompanhou de perto a evolução dos dados ambientais ao longo do ano. A rede de monitoramento cresceu e as campanhas de monitoramento intensificadas para que todas as ações fossem tomadas o mais rápido possível.

A rede de monitoramento da qualidade do ar foi ampliada. Duas novas estações de monitoramento automático foram instaladas: uma em São Bernardo do Campo e outra em Santa Gertrudes. A rede de monitoramento conta atualmente com 53 estações automáticas e 29 pontos de monitoramento manual no Estado de São Paulo.

A balneabilidade das praias do litoral foi monitorada semanalmente em duas novas praias: Florida Mirim, no município de Mongaguá e Suarão AFPESP, no município de Itanhaém. Foram emitidos 103 boletins, em 2014, informando a população sobre as condições de balneabilidade das 149 praias do litoral paulista distribuídos pelos 15 municípios que constituem a costa do litoral paulista.

A rede básica de monitoramento de água superficial passou de 384 pontos, em 2013, para 408 pontos, em 2014. A ampliação significativa nessa rede foi reflexo da necessidade de maior acompanhamento das condições de qualidade das águas nesse período de estiagem.

Com todas essas medidas, o Estado de São Paulo cumpre o seu papel de responder e, por vezes, se antecipar aos problemas ambientais com agilidade e transparência. Os relatórios de qualidade ambiental trazem os diagnósticos detalhados de cada área monitorada, o que representa uma pequena amostra de todo esse trabalho. Não há dúvida que mesmo com a criticidade climática, as situações foram e estão sendo acompanhadas devido a competência e a dedicação das equipes da CETESB.

Boa leitura a todos.

Otávio Okano
Diretor Presidente

Listas

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	– Estimativa de emissões relativas das fontes estacionárias em Cubatão - 2012.....	18
Tabela 3.2	– Médias anuais de partículas inaláveis (MP_{10}) por estação telemétrica automática da CETESB – 2007 a 2012	19
Tabela 3.3	– Descrição dos pontos de amostragem, poluentes analisados e tipos de biomonitoramento realizados em 2012	24
Tabela 4.1a	– Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo no Vale do Pilões e Caminho do Mar (PCM1 a PCM4).....	26
Tabela 4.1b	– Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo no Caminho do Mar (PCM5) e confluência dos rios Perequê e Cubatão	27
Tabela 4.2a	– Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo na Vila Parisi (PVP) e na margem direita do Rio Mogi (PMD1 e PMD2)	27
Tabela 4.2b	– Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo na margem direita do Rio Mogi (PMD3 a PMD9).....	28
Tabela 4.3	– Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo na margem esquerda do Rio Mogi.....	29
Tabela 5.1.1	– Períodos de exposição de plantas de <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) - 2012	33
Tabela 5.2.1	– Resultados de fluoreto foliar ($\mu\text{g g}^{-1}$ em ps) para as duas campanhas do biomonitoramento passivo – Vale do Pilões – ano 2012	34
Tabela 5.2.2	– Resultados de fluoreto foliar ($\mu\text{g g}^{-1}$ em ps) para as duas campanhas do biomonitoramento passivo – Caminho do Mar – ano 2012.....	35
Tabela 5.2.3a	– Resultados de fluoreto foliar ($\mu\text{g g}^{-1}$ em ps) para as duas campanhas do biomonitoramento passivo – Vila Parisi e Vale do Mogi (PMD1 a PMD6) – ano 2012.....	36
Tabela 5.2.3b	– Resultados de fluoreto foliar ($\mu\text{g g}^{-1}$ em ps) para as duas campanhas do biomonitoramento passivo – Vale do Mogi (PMD7 a PMD9) – ano 2012	37
Tabela 5.2.4	– Resultados das concentrações foliares de fluoreto, em $\mu\text{g g}^{-1}$ ps, obtidas no biomonitoramento passivo para <i>Tibouchina</i> sp – período 2012 e 2013	39
Tabela 5.2.1.1	– Série histórica dos resultados de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) obtidos no biomonitoramento passivo – Vale do Pilões – período 2007 a 2013	40
Tabela 5.2.1.2	– Série histórica dos resultados de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) obtidos no biomonitoramento passivo – Caminho do Mar – período 2007 a 2013	41
Tabela 5.2.1.3	– Série histórica dos resultados de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) no biomonitoramento passivo – Vale do Mogi – período 2007 a 2013	43
Tabela 5.3.1	– Concentrações foliares de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) em <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) obtidas nas três campanhas de biomonitoramento ativo de 2012	45
Tabela 5.3.2	– Acúmulo foliar de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) para as campanhas do biomonitoramento ativo do ano de 2008	47

Tabela 6.1 –	Valores orientadores e padrões legais de cádmio, mercúrio, níquel e chumbo da legislação, para os meios solo e água	52
Tabela 6.2 –	Principais efeitos e sintomas adversos na vegetação advindos de elevadas concentrações dos elementos metálicos	53
Tabela 6.1.1 –	Períodos de exposição de plantas de <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) em 2012.....	54
Tabela 6.2.1a –	Concentrações obtidas em mg kg ⁻¹ de peso seco para as amostras foliares coletadas no Vale do Pilões e Caminho do Mar (PCM1 a PCM3).....	56
Tabela 6.2.1b –	Concentrações obtidas em mg kg ⁻¹ de peso seco para as amostras foliares coletadas no Vale do Pilões e Caminho do Mar (PCM4 e PCM5).....	57
Tabela 6.2.2 –	Concentrações obtidas em mg kg ⁻¹ de peso seco para as amostras foliares coletadas na confluência dos rios Perequê e Cubatão	58
Tabela 6.2.3a –	Concentrações obtidas em mg kg ⁻¹ de peso seco para as amostras foliares coletadas em Vila Parisi e na margem direita do Vale do Mogi (PMD1 e PMD2)	58
Tabela 6.2.3b –	Concentrações obtidas em mg kg ⁻¹ de peso seco para as amostras foliares coletadas na margem direita do Vale do Mogi (PMD3 a PMD9)	59
Tabela 6.2.4 –	Concentrações obtidas em mg kg ⁻¹ de peso seco para as amostras foliares coletadas na margem esquerda do Vale do Mogi.....	60
Tabela 6.3.1 –	Concentrações foliares em <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) obtidas antes (Inicial) e após a exposição de 21 dias, para as duas campanhas de biomonitoramento ativo - 2012	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 –	Localização das regiões selecionadas para o biomonitoramento da vegetação	20
Figura 3.2 –	Localização dos pontos de amostragem e os principais empreendimentos na área de estudo	21
Figura 3.3 –	Localização dos pontos ao longo do Caminho do Mar e da confluência dos rios Perequê e Cubatão	22
Figura 3.4 –	Localização dos pontos no Vale do Mogi e Vila Parisi	23
Figura 5.1.1 –	Plantas de <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) em vasos com sistema de auto-rega	33
Figura 5.2.1 –	Concentrações foliares de fluoretos nas amostras coletadas nas duas campanhas de 2012 em Cubatão	38
Figura 5.2.1.1 –	Concentração foliar de fluoreto para <i>Tibouchina</i> sp coletadas entre 2007 e 2013	42
Figura 5.2.1.2 –	Concentração foliar de fluoreto para <i>Cecropia</i> sp coletadas entre 2007 e 2012	42
Figura 5.2.1.3 –	Concentração foliar de fluoreto para <i>Cecropia</i> sp e <i>Tibouchina</i> sp no Vale do Mogi coletadas entre 2007 e 2012	44
Figura 5.2.1.4 –	Concentração foliar de fluoreto para <i>Hedychium coronarium</i> e <i>Philodendron</i> sp no Vale do Mogi coletadas entre 2007 e 2012	44
Figura 5.3.1 –	Acúmulo foliar de fluoreto em <i>Cordyline terminalis</i> nas campanhas realizadas de biomonitoramento ativo em 2012	46
Figura 5.3.2 –	Acúmulo foliar de fluoreto em <i>Cordyline terminalis</i> nas campanhas realizadas de biomonitoramento ativo nos anos de 2008 e 2012	47
Figura 5.4.1 –	Síntese dos resultados do biomonitoramento de fluoretos, no município de Cubatão - 2012	49
Figura 6.1.1 –	Lavagem e secagem das amostras foliares	55
Figura 6.2.1 –	Concentrações foliares de cádmio nas amostras de Cubatão coletadas em 2012	62
Figura 6.2.2 –	Concentrações foliares de chumbo nas amostras de Cubatão coletadas em 2012	63
Figura 6.2.3 –	Concentrações foliares de mercúrio nas amostras de Cubatão coletadas em 2012	64
Figura 6.2.4 –	Concentrações foliares de níquel nas amostras de Cubatão coletadas em 2012	65
Figura 6.2.5 –	Concentrações foliares de cádmio por espécie nas diferentes áreas em Cubatão	67
Figura 6.2.6 –	Concentrações foliares de chumbo por espécie nas diferentes áreas em Cubatão	68
Figura 6.2.7 –	Concentrações foliares de mercúrio por espécie nas diferentes áreas em Cubatão	69
Figura 6.2.8 –	Concentrações foliares de níquel por espécie nas diferentes áreas em Cubatão	70
Figura 6.4.1 –	Síntese dos resultados do biomonitoramento de cádmio, no município de Cubatão - 2012	74
Figura 6.4.2 –	Síntese dos resultados do biomonitoramento de chumbo, no município de Cubatão - 2012	75
Figura 6.4.3 –	Síntese dos resultados do biomonitoramento de mercúrio, no município de Cubatão - 2012	76
Figura 6.4.4 –	Síntese dos resultados do biomonitoramento de níquel, no município de Cubatão - 2012	77

LISTA DE FOTOS

Foto 1 – Início da exposição de <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) – Caixa 10, Caminho do Mar.....	89
Foto 2 – Início da exposição de <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) – Vila Parisi.....	89
Foto 3 – <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) após a exposição de 21 dias – Núcleo Itutinga, Vale do Pilões.....	90
Foto 4 – <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) após a exposição de 21 dias – Vila Parisi	90
Foto 5 – Injúrias foliares em <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) após exposição de 21 dias Estação Telemétrica Vale do Mogi	91
Foto 6 – <i>Cordyline terminalis</i> (Dracena) após a exposição de 21 dias – Represa da Vale.....	91
Foto 7 – Amostragem de <i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra) no Caminho do Mar.....	92
Foto 8 – <i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra) selecionada no Caminho do Mar.....	92
Foto 9 – Vista geral das condições de <i>Cecropia</i> sp (Embaúba) na Estrada René Fonseca, atrás da Indústria A.A. Fosfatados, Vale do Mogi.....	93
Foto 10 – <i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo) selecionado na Estrada da Cachoeira do Ribeirão dos Bugres, Vale do Mogi	93
Foto 11 – Vista geral do ponto PMD9 – SAAM, Vale do Mogi.....	94
Foto 12 – <i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra) selecionada na Estação Telemétrica Vila Parisi.....	94
Foto 13 – Lavagem em campo das amostras foliares com água deionizada	95
Foto 14 – Amostras identificadas e acondicionadas na estufa para secagem	95
Foto 15 – Moagem das amostras vegetais.....	96
Foto 16 – Extração de amostras	96
Foto 17 – Determinação de fluoreto nas amostras.....	97
Foto 18 – Determinação de metais nas amostras.....	97

Sumário

1 • Introdução	13
2 • O biomonitoramento na avaliação da emissão de poluentes atmosféricos	15
3 • Caracterização e localização dos pontos de amostragem	17
4 • Espécies vegetais selecionadas	25
5 • Biomonitoramento vegetal para fluoretos	31
5.1 Procedimento metodológico	32
5.2 Resultados do biomonitoramento passivo	34
5.2.1 Avaliação da série histórica	39
5.3 Resultados do biomonitoramento ativo	45
5.4 Síntese dos resultados	48
6 • Biomonitoramento vegetal para elementos metálicos	51
6.1 Procedimento metodológico	53
6.2 Resultados do biomonitoramento passivo	55
6.3 Resultados do biomonitoramento ativo	71
6.4 Síntese dos resultados	72
7 • Considerações finais	79
8 • Referências	81
9 • Anexos	87
Anexo 1 - Metodologia analítica para fluoreto	87
Anexo 2 - Registro Fotográfico	89

1 • Introdução

No ano de 1985, chuvas intensas provocaram evento coletivo de escorregamentos na Serra do Mar no município de Cubatão. Após dois dias de chuvas excepcionais sobre o solo já saturado, ocorreram inúmeros escorregamentos, colocando em risco a população existente e as instalações industriais, tanto por ação direta (desmoronamentos, inundações, corridas de lama), como indiretamente, por vazamentos de produtos tóxicos contidos em dutos e reservatórios distribuídos por toda a região (AB'SABER, 1987).

Os escorregamentos foram favorecidos pelo alto nível de degradação da cobertura vegetal por efeito da poluição atmosférica advinda do complexo industrial de Cubatão, implantado na região a partir da década de 50, que inclui indústrias de grande porte químicas, petroquímicas, de fertilizantes e siderúrgicas.

Com a grande degradação da cobertura vegetal da região, foi rompido o equilíbrio morfodinâmico das escarpas (CETESB, 1995). Segundo Augusto-Filho (1989), a efetiva diminuição da densidade da cobertura arbórea da Serra do Mar na região de Cubatão, provocou alterações no ciclo hidrológico, especialmente no escoamento e infiltração da água no solo, e na resistência mecânica das raízes, aumentando de forma significativa a probabilidade de ocorrência de escorregamentos, que fazem parte da dinâmica natural das escarpas.

Entre os poluentes atmosféricos emitidos nesta região com elevada fitotoxicidade, destacaram-se os fluoretos gasosos, os óxidos de enxofre e de nitrogênio, originados principalmente das indústrias de fertilizantes e refinaria, e os materiais particulados emitidos por diversas fontes (FIALHO, 1997).

As emissões de poluentes industriais, associadas à topografia acidentada e às condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão de poluentes, favoreceram a degradação da cobertura vegetal.

Concentrações elevadas de poluentes atmosféricos representam um risco para a saúde humana, danificam flora e fauna e destroem monumentos históricos e construções modernas.

Além do efetivo controle da poluição atmosférica, tornou-se necessária a recuperação da cobertura vegetal de maneira a restabelecer, a médio e longo prazo, o equilíbrio das escarpas, através da ação mecânica das raízes e da regularização do balanço hídrico no solo, bem como recompor a biodiversidade da floresta, reduzida pela poluição.

Assim, foi criada uma Comissão Especial para restauração da Serra do Mar na região de Cubatão e um grande número de estudos e de ações foi realizado com o objetivo de reduzir para concentrações aceitáveis as emissões atmosféricas e reabilitar a vegetação nativa das encostas da Serra do Mar (GALVÃO FILHO, RODRIGUES e SHIRAIVA, 1985; SÃO PAULO, 1986). Segundo Alonso e Godinho (1992), ao final de 1990, 206 das 230 fontes de poluição já se encontravam sob controle.

Dentre as ações desenvolvidas pela CETESB, realizou-se levantamento da composição das espécies da flora afetada pela poluição, que resultou na identificação de espécies sensíveis (AIDAR, POMPÉIA e CHIMELO, 1988), tolerantes (POMPÉIA *et al.*, 1988) e em estudos fitossociológicos (GAETA *et al.*, 1988). Com base nesses estudos foi elaborado um modelo para a recuperação da Mata Atlântica estruturado em

duas etapas: a primeira envolveu a semeadura aérea de espécies pioneiras e tolerantes à poluição atmosférica, beneficiando áreas desprovidas de vegetação arbórea e de escorregamentos; a segunda visou acelerar o aumento da biodiversidade do ecossistema através da implantação de 20 bosques com espécies secundárias (CETESB, 1995 e 2000).

A partir do final da década de 1990, a CETESB implantou o biomonitoramento vegetal para fluoretos, considerado o principal poluente fitotóxico da região (CETESB, 2001).

O uso de bioindicadores é uma metodologia que tem sido considerada adequada para a detecção de efeitos de poluentes atmosféricos sobre organismos (KLUMPP *et al.*, 2001). Além da CETESB, pesquisadores do Instituto de Botânica têm também realizado trabalhos com biomonitoramento na região de Cubatão desde a década de 1990 (KLUMPP *et al.* 1994, DOMINGOS, KLUMP e KLUMP, 1998 e DOMINGOS, LOPES e VUONO, 2000).

Os trabalhos de biomonitoramento para avaliar os efeitos da poluição atmosférica na vegetação em Cubatão têm considerado três áreas com características diferentes quanto à poluição e danos à vegetação (KLUMPP *et al.* 1998; CETESB, 1996): Vale do Pilões, Caminho do Mar e Vale do Mogi.

Para a avaliação do potencial fitotóxico foram determinadas as concentrações de poluentes em amostras foliares de espécies vegetais já existentes no local (biomonitoramento passivo) e de plantas cultivadas em ambiente não poluído e expostas por tempo determinado (biomonitoramento ativo). Foram realizados biomonitoramento nos anos de 1998, 2003 e 2007/2008.

Em 2012, o biomonitoramento da vegetação considerou lista ampliada de poluentes, com inclusão de elementos metálicos, cujos resultados são apresentados no presente relatório.

A avaliação das concentrações foliares de elementos metálicos por biomonitoramento é a primeira realizada pela CETESB, após os eventos de degradação de vegetação e escorregamentos ocorridos na década de 1980. A importância deste estudo está relacionada ao fato do Polo Industrial da região apresentar várias tipologias industriais que podem emitir esses poluentes na atmosfera e que estes podem causar efeitos adversos graves à vegetação.

2 • O biomonitoramento na avaliação da emissão de poluentes atmosféricos

A qualidade do ar pode ser avaliada, em nível local, regional, nacional e internacional, por meio de estimativas das emissões, uso de modelos matemáticos e medidas das concentrações ambientais dos principais poluentes usando métodos físico-químicos, porém, essas técnicas não permitem conclusões imediatas sobre os impactos das concentrações atuais de poluentes em seres vivos (KLUMPP *et al.*, 2001).

O biomonitoramento vegetal consiste em usar respostas de plantas ou associações de plantas para detectar ou prever mudanças no ambiente (TEMMERMAN *et al.*, 2005). Segundo esses autores, muitas plantas são úteis, pois são bioacumuladoras e a seleção das espécies depende dos objetivos do biomonitoramento, que podem ser:

- a) Avaliar a distribuição espacial dos poluentes do ar, a fim de mapear os efeitos da poluição em escala regional (diferenças climáticas são mínimas);
- b) Avaliar a distribuição temporal - séries ao longo do tempo;
- c) Aplicável a uma ampla gama de poluentes;
- d) Avaliar a pressão da poluição do ar nas comunidades de plantas e ecossistemas para detectar efeitos sobre a biodiversidade;
- e) Dar suporte científico para elaboração de valores-limites e diretrizes sobre a qualidade do ar; e
- f) Alertar a opinião pública sobre os problemas de poluição do ar.

Segundo Franzaring e Klumpp (2004) o biomonitoramento com plantas tem sido usado para confirmar impactos fitotóxicos de poluentes atmosféricos e demonstrar descarga de compostos tóxicos no meio ambiente e na cadeia alimentar.

O biomonitoramento utilizando plantas é uma metodologia efetiva, fácil e econômica (MADEJON, MARANON e MURILLO, 2006 *apud* GHOLAMI, AMINI e KAR, 2012). Porém, cabe ressaltar que o emprego de bioindicadores não pretende e não consegue substituir medições de concentrações ambientais de poluentes através de métodos físico-químicos, mas fornece informações adicionais referentes a efeitos sobre organismos vivos (KLUMPP *et al.*, 2001).

Na literatura são reportados vários tipos de biomonitoramento com plantas, dentre eles a análise de amostras foliares. A avaliação de amostras foliares tem como objetivos avaliar o efeito de uma fonte de poluição específica, diferenciar uma determinada área da condição basal e monitorar o nível de poluição em uma área (TURAN *et al.*, 2011).

O biomonitoramento foliar é utilizado internacionalmente para avaliar o potencial de contaminação da vegetação advinda de deposições atmosféricas, segundo ICP Forests (2012).

No biomonitoramento realizado pela CETESB, são determinadas as concentrações de poluentes em amostras foliares de espécies vegetais já existentes no local (biomonitoramento passivo) e de plantas cultivadas em ambiente não poluído e expostas no ambiente poluído por tempo determinado (biomonitoramento ativo).

Os principais objetivos que se pretendeu alcançar com o biomonitoramento de espécies vegetais para fluoretos e elementos metálicos realizado em 2012, na região de Cubatão, foram:

- Mapear a presença de fluoretos e avaliar a evolução temporal do potencial de fitotoxicidade, por meio da série histórica dos monitoramentos realizados desde 1998, no município de Cubatão - Vale do Mogi, Caminho do Mar e Vila Parisi;
- Determinar as concentrações foliares de cádmio, chumbo, mercúrio e níquel em algumas espécies na região de Cubatão;
- Identificar áreas com concentrações anômalas de cádmio, mercúrio, níquel e chumbo, a partir da comparação dos resultados obtidos com valores limites de literatura especializada.
- Correlacionar as concentrações foliares dos elementos analisados com as principais fontes de poluição; e
- Fornecer subsídios para a gestão ambiental da região.

3 • Caracterização e localização dos pontos de amostragem

Para o biomonitoramento de 2012, realizaram-se coletas de amostras foliares de espécies vegetais existentes em locais próximos das escarpas da Serra do Mar, em Cubatão.

As características da circulação atmosférica em Cubatão que se destacam são (CETESB, 1993 *apud* CETESB, 2011):

- a) O fluxo de ventos e as condições de dispersão dos poluentes são fortemente influenciados pela topografia local;
- b) Existência de duas bacias aéreas principais: a do Vale do Mogi, que se estende de norte para nordeste da Vila Parisi e da área urbana de Cubatão, entre a montanha (Serra do Mar) e a região de manguezal.
- c) Fortes ventos de drenagem vindos do Vale do Mogi e dos declives voltados para nordeste do fundo do Vale do Quilombo fundem-se para levar as emissões industriais na direção da Vila Parisi. Ao amanhecer, a massa de ar estável, com a maior parte das emissões das indústrias de fertilizantes, desloca-se da base da montanha até a área urbana de Cubatão.

O clima na região está sujeito às variações de posição do anticiclone marítimo tropical, com os ventos de leste soprando da costa. A grande variação da pluviosidade na região é controlada pelas circulações de vento mar-terra e montanha-vale, havendo uma grande influência da convergência da brisa marítima na variação diurna de precipitação sobre Cubatão. O aquecimento solar dos declives resulta no desenvolvimento de ventos que ascendem as encostas (anabáticos) e de brisas marítimas, facilmente visualizadas pela trajetória das plumas das chaminés, gerando um fluxo do vale para as encostas da serra. (CETESB, 2009).

No inverno e final do outono as condições meteorológicas são mais desfavoráveis à dispersão e diluição dos poluentes na atmosfera, observando-se períodos de calmaria durante a noite e madrugada, com ocorrências de inversões térmicas próximas à superfície. Assim, deve-se objetivar a máxima redução da emissão de poluentes nesta época do ano (CETESB, 2011).

Atualmente este polo Industrial apresenta 230 fontes de emissão de poluentes, e em decorrência das ações de controle da poluição, as emissões se mantêm relativamente estáveis. A tabela 3.1 apresenta a estimativa de emissões atmosféricas de 2012 das indústrias localizadas próximas aos pontos de amostragem, enquanto que a tabela 3.2 contém as médias anuais dos últimos anos de partículas inaláveis (MP_{10}), medidas nas estações automáticas da CETESB localizadas no município de Cubatão.

As estimativas de emissão por indústria foram calculadas com base no resultado de uma campanha de amostragem de emissão multiplicado pelas horas trabalhadas. As indústrias que emitem fluoretos são as produtoras de fertilizantes que em seu processo utilizam ataque ácido da matéria prima e a Petrobrás S/A (RBPC), na produção de combustível de aviação.

Tabela 3.1 – Estimativa de emissões relativas das fontes estacionárias em Cubatão - 2012

Empreendimento	Emissões de Poluentes (t ano ⁻¹) - Ano base 2012										
	CO	HC	NOx	SOx	MP	NH ₃	F-	Cloro	HCl		
Carbocloro Indústrias Químicas	-	-	64,03	3,79	1,64	-	-	1,13	1,31		
Columbian Chemical do Brasil Ltda	264,37	34,60	350,84	41,75	43,04	-	-	-	-		
Companhia Brasileira de Estireno - CBE	33,59	4,39	101,58	2,08	2,39	-	-	-	-		
Anglo American Fosfatados (Copebrás Ltda)	3,08	0,45	10,40	1.472,05	75,19	0,45	11,80	-	-		
Indústria de Fertilizantes Cubatão - IFC	-	-	-	-	5,03	-	-	-	-		
Vale Fertilizantes (Mosaic Fertilizantes do Brasil S/A)	1,51	0,31	16,65	145,10	31,34	1,40	4,33	-	-		
MD Papéis Cubatão S/A (Água Fria Ind.Papéis S/A)	15,95	2,10	19,89	3,03	1,66	-	-	-	-		
Petrobras S/A - RPBC	940,07	746,54	3.138,20	5.498,26	560,91	19,90	23,51	-	-		
Petrobras Distribuidora S/A - TECUB	-	231,12	-	-	-	-	-	-	-		
Petrobras Transportes S/A - Transpetro	-	54,44	-	-	-	-	-	-	-		
Petrocoque S.A - Indústria e Comércio	0,97	0,20	634,33	1.902,51	59,57	-	-	-	-		
Quattor Química S/A (antiga Polietilenos) *	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Vale Fertilizante Cubatão fosfatados (Ultrafertil Complexo Cubatão - CCB)	-	-	464,97	-	2,72	2,15	-	-	-		
Vale Fertilizante Piaçaguera (Ultrafertil Complexo Piaçaguera - CPG)	-	-	348,59	1.149,69	304,58	2,01	3,41	-	-		
Ultrafertil Terminal Marítimo - TM	-	-	-	-	0,29	-	-	-	-		
USIMINAS (antiga COSIPA)	2.134,32	36,73	2.429,58	4.967,93	1.894,75	12,55	-	-	2,15		
Bunge Vale Fosfatado S/A (antiga Bunge 1)	0,35	0,02	36,76	608,13	63,35	1,23	10,84	-	-		
Votorantim Cimentos Brasil Ltda	1,51	0,20	1,79	1,57	11,08	-	0,12	-	-		
Total	3.395,72	1.111,10	7.617,61	15.795,89	3.057,54	39,69	54,01	1,13	3,46		

* Quattor Química S/A (antiga Polietilenos) desativação da caldeira de vapor

Tabela 3.2 – Médias anuais de partículas inaláveis (MP₁₀) por estação telemétrica automática da CETESB – 2007 a 2012

Poluente (µg m ⁻³)	Estação Telemétrica (Rede Automática)	2007	2008	2009	2010	2011	2012
MP ₁₀	Cubatão – Centro	37	32	29	34	38	34
	Cubatão – Vale do Mogi	57	54	48	59	61	59
	Cubatão – Vila Parisi	108	99	68	86	99	93

Fonte: Adaptado de CETESB (2013)

Geralmente o biomonitoramento é realizado no inverno, período com maior número de dias desfavoráveis à dispersão de poluentes. Segundo Fialho (1997) as análises de amostras foliares de 42 espécies vegetais dos vales do Mogi e Pilões, coletadas no inverno e no verão, demonstraram que em 68 % dos indivíduos do Vale do Mogi as concentrações foliares de fluoreto foram maiores no inverno.

O biomonitoramento em Cubatão tem sido realizado em três áreas com diferentes características geográficas, que estão submetidas a diferentes fontes de poluição e, conseqüentemente, apresentam diferentes danos à vegetação (KLUMPP *et al.* 1997; CETESB, 1996):

- Vale do Pilões – Altitude de 40 a 150 m - área referência, aparentemente sem danos na vegetação.
- Caminho do Mar – Altitude de 80 a 740 m - danos à vegetação por poluentes emitidos pelas refinarias de óleo e indústrias petroquímicas e por poluentes secundários.
- Vale do Mogi – Altitude de 20 a 250 m - danos à vegetação por poluentes emitidos por indústrias de fertilizantes, fábricas de aço e de cimento.

O Vale do Pilões foi selecionado como área de referência a partir dos estudos de Leitão Filho (1993 *apud* KLUMPP *et al.* 1997) que concluiu que esse vale apresenta florestas secundárias não afetadas pela poluição atmosférica.

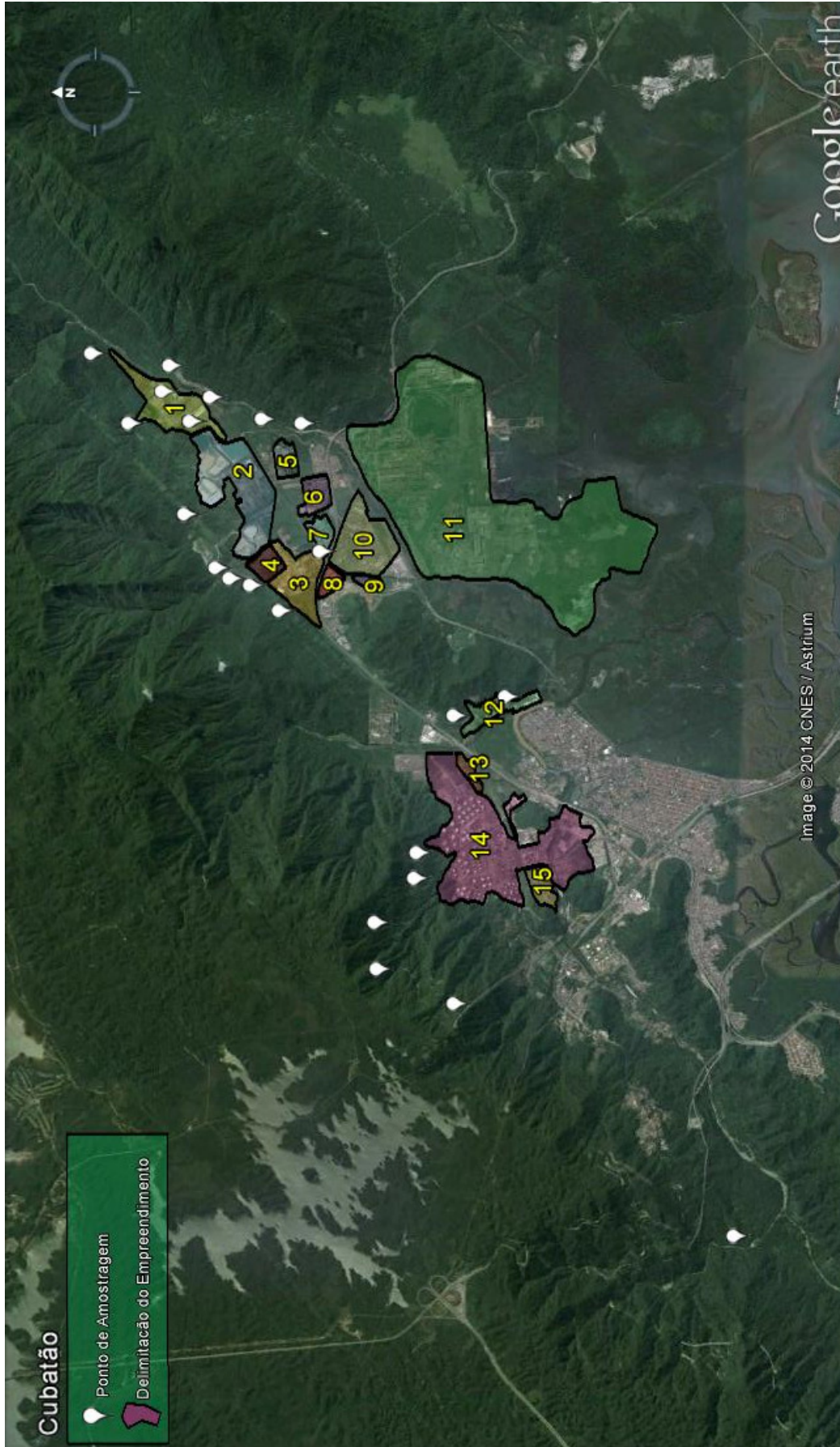
As figuras 3.1 e 3.2 apresentam as regiões de amostragem selecionadas: Vale do Pilões, considerada como área de referência; o Caminho do Mar, o Vale do Mogi e a Vila Parisi que se localizam na área de influência das emissões atmosféricas advindas das indústrias.

Nessas figuras também se encontra a nova região de amostragem, localizada na confluência dos rios Perequê e Cubatão. Esta área foi incluída em 2012 com o intuito de monitorar o impacto de elementos metálicos emitidos neste trecho, notadamente para avaliar a presença de mercúrio.

Figura 3.1 – Localização das regiões selecionadas para o biomonitoramento da vegetação



Figura 3.2 – Localização dos pontos de amostragem e os principais empreendimentos na área de estudo



1- Cesari e SAAM Transportadoras; 2- Vale Fertilizantes Piaçaguera; 3- Anglo American Fosfatados; 4- Columbian Chemicals; 5- Bunge Vale; 6- Vale Fertilizantes; Cubatão Fosfatados; 7- Vale Fertilizantes (Mosaic Cubatão); 8- Votorantim; 9- Yara Fertilizantes; 10- Ecopátio Logística LTDA.; 11- Usiminas Cosipa; 12- Petrocoque; 14- Refinaria Presidente Bernardes; 15- Vale Fertilizantes Cubatão.

O ponto selecionado no Vale do Pilões localiza-se próximo à sede do Núcleo Itutinga.

No Caminho do Mar foram definidos cinco pontos ao longo da estrada (PCM1 a PCM5), em distâncias e altitudes crescentes em relação à planície, conforme localização apresentada na figura 3.3. Pode-se visualizar ainda, a localização de dois pontos definidos no fragmento de mata próximo à margem esquerda da confluência do Rio Perequê com o Rio Cubatão, a saber: PRPE e PRCE.

Figura 3.3 – Localização dos pontos ao longo do Caminho do Mar e da confluência dos rios Perequê e Cubatão



No Vale do Mogi foram selecionados nove pontos na margem direita do Rio Mogi (PMD1 a PMD9) e quatro na margem esquerda (PME1 a PME4), sendo que suas localizações podem ser visualizadas na figura 3.4.

Esta figura também apresenta a localização do ponto em Vila Parisi (PVP), junto à Estrada Cônego Domênico Rangoni (SP 55), que além de se localizar na área de influência de emissão atmosférica industrial apresenta impacto das emissões veiculares, notadamente de caminhões.

Figura 3.4 – Localização dos pontos no Vale do Mogi e Vila Parisi

A descrição dos pontos de amostragem, as coordenadas geográficas, os poluentes analisados e o tipo de monitoramento (ativo ou passivo) encontram-se na tabela 3.3.

No total foram selecionados vinte e dois (22) pontos para biomonitoramento passivo, destacando-se que para fluoretos não houve coleta de amostras nos pontos localizados na margem esquerda do Vale do Mogi e na confluência entre os rios Perequê e Cubatão.

Desses pontos, selecionaram-se seis (6) para a realização do biomonitoramento ativo, a saber: um ponto no Núcleo Itutinga (PI), um ponto no Caminho do Mar (PCM2), três pontos no Vale do Mogi (PMD5, PMD6 e PMD7) e um ponto na Vila Parisi (PVP).

Tabela 3.3 – Descrição dos pontos de amostragem, poluentes analisados e tipos de biomonitoramento realizados em 2012

Região	Ponto	Coordenadas UTM Fuso 23 Datum WGS 84	Descrição	Poluentes	Biomonito- ramento
Vale do Pilões	PI	0348168 7355346	Núcleo Itutinga-Pilões do Parque Estadual da Serra do Mar – próximo a sede	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Ativo Passivo
Caminho do Mar	PCM1	0354026 7360230	Antigo Escorregamento	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
	PCM2	0353618 7360257	Caixa 10	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Ativo Passivo
	PCM3	0352975 7360837	Ponte Km 48	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
	PCM4	352262 7360802	Ponte Km 47	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
	PCM5	352065 7360087	Rancho da Maioridade	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
Confluência dos rios Perequê e Cubatão	PRPE	356087 735988	Mata na margem esquerda Rio Perequê	Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
	PECE	356383 7358904	Mata na margem esquerda Rio Cubatão	Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
Vila Parisi	PVP	358580 7361751	Estação Telemétrica Vila Parisi	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Ativo Passivo
Vale do Mogi	PMD1	357666 7362364	Entrada da empresa A. A. Fosfatados	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
	PMD2	358051 7362807	Estrada René Fonseca com A. A. Fosfatados	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
	PMD3	358152 7363122	Estrada René Fonseca, atrás A. A. Fosfatados	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
	PMD4	358312 7363335	Estrada René Fonseca, atrás do depósito de gesso da Vale, antiga Fosfértil	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
	PMD5	359061 7363851	Represa da Vale, antiga Fosfértil	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Ativo Passivo
	PMD6	361006 7364177	Estação Telemétrica Vale do Mogi	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Ativo Passivo
	PMD7	359127 7363814	Estrada da Cachoeira do Ribeirão dos Bugres	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Ativo Passivo
	PMD8	360512 7363681	Portão P3	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
	PMD9	361661 7365261	SAAM P8	Fluoreto, Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
	PME1	360453 7362046	300 m da estrada SP55	Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
	PME2	360512 7362652	200 m após cruzar o trilho de trem	Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
	PME3	360842 7363445	600 m após cruzar o trilho de trem	Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo
	PME4	361166 7364050	1,1 Km após cruzar o trilho de trem	Cd, Pb, Hg, Ni	Passivo

4 • Espécies vegetais selecionadas

As cinco espécies utilizadas no biomonitoramento passivo foram selecionadas com base nos estudos realizados pela CETESB, com relação à identificação de espécies sensíveis (AIDAR, POMPEIA e CHIMELO, 1988) e resistentes e tolerantes (POMPÉIA *et al.*, 1988) à poluição atmosférica do Polo Industrial de Cubatão e que podem ser encontradas em grande quantidade nas regiões de estudo.

Segundo Leitão Filho *et al.* (1988), na área poluída das escarpas da Serra do Mar em Cubatão predominam vegetais das famílias Melastomataceae, Cecropiaceae (atual Urticaceae), Moraceae e Fabaceae.

As espécies selecionadas são:

- Resistentes à poluição - *Hedychium coronarium* (Lírio do Brejo, família Zingiberales), *Philodendron* sp (família Araceae) e *Tibouchina* sp (Manacá da Serra, família Melastomataceae).
- Pouco tolerante - *Cecropia* sp (Embaúba, família Urticaceae).
- Sensíveis à poluição - *Psidium guajava* (Goiabeira, família Myrtaceae)

Weinstein e Davison (2004) reportam, para a América do Sul, a sensibilidade relativa de espécies vegetais à poluição atmosférica por fluoretos, na qual se consideram *Cecropia* sp e *Philodendron imbe* como intermediária e *Psidium guajava* como sensível.

As espécies vegetais amostradas por ponto de monitoramento encontram-se nas tabelas 4.1a e 4.1b para o Vale do Pilões, Caminho do Mar e confluência dos rios Perequê e Cubatão, nas tabelas 4.2a e 4.2b para Vila Parisi e o Vale do Mogi – margem direita do rio e na tabela 4.3 para o Vale do Mogi – margem esquerda do rio.

Considerou-se a coleta de amostra foliar de pelo menos duas espécies por ponto de monitoramento, com exceção de três pontos do Vale do Mogi, PMD2, PMD6 e PMD8, onde só houve possibilidade de amostragem para uma espécie, respectivamente, *Cecropia* sp (Embaúba), *Cordyline terminalis* (Dracena) e *Hedychium coronarium* (Lírio do Brejo).

O número de amostras foliares coletadas por campanha de monitoramento foi cinco para o Vale do Pilões, vinte e cinco para o Caminho do Mar, sete para a confluência dos rios Perequê e Cubatão. Para o Vale do Mogi, foram coletadas vinte e nove amostras na margem direita do rio e onze na margem esquerda do rio. No total, setenta e nove (79) amostras foram coletadas.

Para o biomonitoramento ativo, a CETESB utiliza, desde 1991, plantas de *Cordyline terminalis* (Dracena), uma espécie perenifólia da família Liliaceae, encontrada facilmente em jardins e projetos paisagísticos e que, apesar de exótica, está amplamente adaptada ao clima, requerendo poucos cuidados e podendo facilmente ser propagada por estacas. Além disso, trata-se de uma planta muito sensível aos fluoretos gasosos e as injúrias características aparecem facilmente em suas folhas (CETESB, 1998).

Tabela 4.1a – Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo no Vale do Pilões e Caminho do Mar (PCM1 a PCM4)

Região	Ponto	Nº	Espécie
Vale do Pilões	PI Núcleo Itutinga	A1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
		A2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
		A3	<i>Philodendron</i> sp
		A4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)
		A5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)
Caminho do Mar	PCM1 Escorregamento	B1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
		B2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
		B3	<i>Philodendron</i> sp
		B4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)
		B5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)
	PCM2 Caixa 10	C1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
		C2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
		C3	<i>Philodendron</i> sp
		C4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)
		C5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)
	PCM3 Ponte Km 48	D1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
		D2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
		D3	<i>Philodendron</i> sp
		D4	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)
	PCM4 Ponte Km 47	E1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
		E2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
		E3	<i>Philodendron</i> sp
		E4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)
		E5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)

Tabela 4.1b – Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo no Caminho do Mar (PCM5) e confluência dos rios Perequê e Cubatão

Região	Ponto	Nº	Espécie
Caminho do Mar	PCM5 Rancho da Maioridade	F1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
		F2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
		F3	<i>Philodendron</i> sp
		F4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)
		F5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)
		F6	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena)
Confluência dos rios Perequê e Cubatão	PRPE Mata na margem esquerda Rio Perequê (atrás da Rhodia)	G1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
		G2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
		G5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)
	PRCE Mata na margem esquerda Rio Cubatão (atrás da Carbocloro)	H1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
		H2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
		H3	<i>Philodendron</i> sp
		H5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)

Tabela 4.2a – Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo na Vila Parisi (PVP) e na margem direita do Rio Mogi (PMD1 e PMD2)

Ponto	Nº	Espécie
PVP Estação Telemétrica Vila Parisi	I5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)
	I7	<i>Handroanthus</i> sp (Ipê)
PMD1 Entrada da A. A. Fosfatados	J2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
	J3	<i>Philodendron</i> sp
	J5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)
PMD2 Estrada Rene Fonseca com A.A. Fosfatados	K1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)

Tabela 4.2b – Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo na margem direita do Rio Mogi (PMD3 a PMD9)

Ponto	Nº	Espécie
PMD3 Estrada René Fonseca, atrás A.A. Fosfatados	L1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
	L3	<i>Philodendron</i> sp
	L4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)
PMD4 Estrada René Fonseca, atrás do depósito de gesso da Vale	M1a	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
	M1b	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
	M4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)
	M5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)
PMD5 Represa da Vale	N1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
	N2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
	N3	<i>Philodendron</i> sp
	N4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)
	N5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)
PMD6 Estação Telemétrica Vale do Mogi	O6a	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena A)
	O6b	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena B)
	O6c	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena C)
PMD7 Estrada da Cachoeira do Ribeirão dos Bugres	P1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
	P2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
	P3	<i>Philodendron</i> sp
	P4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)
	P5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)
PMD8 – Portão P3	Q2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
PMD9 SAAM P8	R1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
	R2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
	R3	<i>Philodendron</i> sp
	R5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)

Tabela 4.3 – Espécies vegetais amostradas para o biomonitoramento passivo na margem esquerda do Rio Mogi

Ponto / Local	Nº	Espécie
PME 1 300 m SP55	S1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
	S2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
	S3	<i>Philodendron</i> sp
PME 2 200 m após cruzar o trilho de trem	T2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
	T3	<i>Philodendron</i> sp
PME3 600 m após cruzar o trilho de trem	U2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
	U3	<i>Philodendron</i> sp
	U6	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena)
PME 4 1,1 km após cruzar o trilho de trem	V1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)
	V2	<i>Hedychium coronarium</i> (Lírio do Brejo)
	V3	<i>Philodendron</i> sp

Deve-se destacar que a sensibilidade relativa dos organismos aos poluentes atmosféricos é um critério essencial na escolha de bioindicadores adequados.

Para o biomonitoramento ativo, a CETESB (1996) também avaliou o grau de abertura estomática de indivíduos de *Cordyline terminalis*, pelo método do xilol, concluindo que durante o dia os estômatos permanecem abertos nos períodos de menor radiação e fechados durante as horas de maior temperatura e luminosidade. Durante a noite, nenhum dos indivíduos estudados apresentou qualquer abertura estomática, sugerindo que caso haja emissão noturna de fluoretos, essa espécie bioindicadora absorverá pouco poluente.

5 • Biomonitoramento vegetal para fluoretos

Os fluoretos ocorrem naturalmente no ambiente como fluoretos orgânicos e inorgânicos. Os fluoretos inorgânicos apresentam-se na atmosfera sob a forma de fluoretos particulados e gasosos (JACOBSON e HILL, 1970).

Os fluoretos gasosos são mais fitotóxicos que os particulados, pois são mais facilmente absorvidos pela vegetação, causando injúrias, que vão desde alterações metabólicas, lesões foliares, redução no crescimento e desenvolvimento, até prejuízos ao ecossistema como um todo (ARDNT, FLORES e WEINSTEIN, 1995). São absorvidos da atmosfera principalmente pelas folhas.

Pode ocorrer absorção da solução do solo pelas raízes, mas somente em solos muito ácidos ou arenosos, ou quando grande quantidade de flúor foi adicionada ao solo de modo que sua capacidade de inativá-lo pela formação de compostos insolúveis tenha sido superada. Assim, a deposição no solo tem pouco ou nenhum efeito sobre o conteúdo foliar (WEINSTEIN, 1977; ADRIANO, 2001).

Segundo Taylor (1973), o fluoreto gasoso penetra na folha através dos estômatos e dissolve-se no vapor d'água da cavidade sub-estomática. Também pode penetrar no tecido foliar, em menor proporção, através da cutícula e lenticelas de ramificações (MCCUNE, SILBERDMANN e WEINSTEIN, 1977). No mesófilo, migram com a corrente de transpiração para as zonas foliares de maior evapotranspiração, ou seja, as margens e extremidades (GARREC, PLEBIN e LHOSTES, 1977).

Após chuvas repetitivas, compostos de flúor podem ser lavados das folhas, o que sugere que alguma quantidade de flúor pode estar presente em forma solúvel e móvel (JACOBSON *et al.*, 1966).

O fluoreto gasoso tem grande potencial de fitotoxicidade, pois pode causar injúrias em espécies vegetais suscetíveis, em concentrações atmosféricas de um centésimo a um décimo que os outros poluentes (WEINSTEIN, 1977). Weinstein e Davison (2004) reportaram cinco casos históricos de contaminação por fluoretos que mostram a magnitude dos efeitos potenciais danosos à vegetação: fundição de alumínio em Fort William e Kimlochleven, Escócia; fundição de alumínio em Troutdale, Oregon, Estados Unidos; fundição de alumínio em Kitimat, Canada; complexo industrial em Cubatão, Brasil; e erupções vulcânicas na Islândia.

Arndt *et al.* (1995) afirmam que o fluoreto comporta-se de forma diferente dos demais poluentes atmosféricos, seja na dispersão ou no transporte pois, devido à alta reatividade, especialmente na forma de ácido fluorídrico, não é observado transporte a longas distâncias das fontes emissoras em quantidades significativas.

De acordo com Pushnik e Miller (1990, *apud* FIALHO 1997), a concentração máxima considerada de ocorrência normal é 20 ppm para plantas sensíveis; sendo que acima desse valor podem surgir injúrias foliares características dos danos causados por fluoretos. No entanto, segundo Treshow e Pack (1970), concentrações entre 10 e 20 ppm nas folhas são consideradas como não-usuais. Segundo Arnesen (1997 *apud* Adriano 2001) as concentrações de fluoretos são geralmente inferiores a 10 ppm. Com base nesses estudos, a CETESB tem utilizado 20 µg g⁻¹ em peso seco, como valor limite (VLA) para ocorrência de efeitos fitotóxicos para espécies sensíveis.

5.1 Procedimento metodológico

No **biomonitoramento passivo** para determinação de fluoreto em amostras foliares, realizaram-se pelo menos duas campanhas de amostragem em 2012 nas regiões selecionadas no município de Cubatão. As coletas no Vale do Mogi, Vale do Pilões, Vila Parisi e Caminho do Mar foram realizadas respectivamente em 12/06, 19/06, 28/06 e 05/07 para a primeira campanha e nos dias 4/10, 18/10 e 25/10 para a segunda campanha.

Em 2013 também foi realizada uma campanha de amostragem em 18/06, especificamente para coletar amostras foliares de *Tibouchina* sp.

No total foram coletadas 120 amostras foliares de sete espécies vegetais, distribuídas em dezesseis pontos de amostragem e três campanhas de monitoramento.

Em campo as amostras foram lavadas com água deionizada e posteriormente acondicionadas em sacos de papel pardo, devidamente identificados e encaminhadas ao laboratório.

O **biomonitoramento ativo** foi realizado em seis pontos, para três campanhas de monitoramento.

Em cada ponto foram expostas a céu aberto três plantas bioindicadoras da espécie *Cordyline terminalis* (Dracena), plantadas em vasos com sistema de auto-rega e identificadas com lacre. O sistema de auto-rega consiste em vaso com uma corda inserida na parte inferior para absorver água armazenada em um recipiente (Figura 5.1.1).

O plantio em vasos e a manutenção dos indivíduos vegetais até a exposição é realizado em viveiro que se localiza na sede da CETESB (Bairro Alto de Pinheiros, São Paulo).

Foram realizadas três campanhas de monitoramento de vinte e um dias de exposição, nos meses do inverno de 2012 (tabela 5.1.1). O período de vinte e um dias (3 semanas) de exposição foi considerado como ideal para biomonitoramento ativo de fluoretos gasosos com a espécie *Cordyline terminalis* (Dracena) em locais sujeitos à altas concentrações atmosféricas de fluoretos a partir de estudos realizados pela CETESB (1998).

Antes da exposição, foram coletadas de três a quatro folhas de cada planta, que foram lavadas com água deionizada e acondicionadas em sacos de papel devidamente identificados e, finalmente analisadas em laboratório, constituindo o branco de cada amostra (concentração inicial).

Após as três semanas de exposição, as plantas foram retiradas do campo e encaminhadas ao viveiro da CETESB onde se procedeu a coleta e lavagem com água deionizada de todas as folhas.

As amostras foliares foram acondicionadas em sacos de papel devidamente identificados, e foram armazenadas em estufa de circulação fechada para secagem, em temperatura entre 50°C e 60°C, por no mínimo quatro dias.

O anexo 2 contém o registro fotográfico das campanhas de amostragem, lavagem das folhas e do procedimento de secagem das amostras.

Figura 5.1.1 – Plantas de *Cordyline terminalis* (Dracena) em vasos com sistema de auto-rega**Tabela 5.1.1** – Períodos de exposição de plantas de *Cordyline terminalis* (Dracena) - 2012

Campanha	Início	Término
1ª C (julho)	05/07	26/07
2ª C (agosto)	09/08	30/08
3ª C (setembro)	30/08	20/09

As amostras secas foram enviadas ao laboratório do Setor de Análises Toxicológicas da CETESB para serem moídas por sistema criogênico, e posterior determinação de fluoretos pelo método AOAC 975.04 (ver anexo 1).

Cabe observar que até 2012, a determinação de fluoretos na CETESB era realizada segundo Fialho (1997) modificado, conforme descrito no anexo 1, sendo considerados todos os resultados a partir do limite de detecção (LD). Para o método analítico atual e adequação aos critérios da acreditação de ensaios laboratoriais foi estabelecido limite de quantificação (LQ) de $8 \mu\text{g g}^{-1}$ peso seco.

Para efeito de cálculo da quantidade de fluoreto foliar acumulado e para a elaboração de gráficos, estabeleceu-se o valor do LQ para os resultados inferiores a esse limite.

5.2 Resultados do biomonitoramento passivo

As concentrações obtidas de fluoretos (F⁻) nas análises foliares encontram-se descritas na tabela 5.2.1 para as amostras coletadas no Núcleo Itutinga (Vale do Pilões), tabela 5.2.2 para os pontos no Caminho do Mar e nas tabelas 5.2.3(a,b) para os pontos na Vila Parisi e Vale do Mogi.

No Vale do Pilões, amostras de *Tibouchina* sp apresentaram concentrações superiores ao valor limite adotado (VLA) de 20 µg g⁻¹ de peso seco, nas duas campanhas realizadas em 2012; os resultados das outras quatro espécies foram inferiores ao VLA.

No Caminho do Mar, além das amostras de *Tibouchina* sp, a maioria das amostras de *Cecropia* sp também mostraram concentrações superiores ao VLA, ou seja, dezessete (17) amostras de um total de cinquenta (50); as outras três espécies apresentaram concentrações inferiores ao VLA em todos os pontos de amostragem. Estes resultados indicam maior presença de fluoretos nesta região do que no Vale do Pilões.

Com relação aos resultados obtidos para a margem direita do Vale do Mogi todas as espécies apresentaram concentrações superiores ao VLA; das quarenta e sete (47) amostras, quarenta e uma (41) ultrapassaram o VLA. Destacou-se o ponto PMD2, com resultado de 891 µg g⁻¹ de F⁻ para *Cecropia* sp, local onde se observou danos acentuados em espécimes vegetais (ver foto 9 no anexo 2).

O ponto de Vila Parisi (PVP) também apresentou elevadas concentrações de fluoretos para as duas amostras coletadas (272,9 µg g⁻¹ e 365 µg g⁻¹).

Tabela 5.2.1 – Resultados de fluoreto foliar (µg g⁻¹ em ps) para as duas campanhas do biomonitoramento passivo – Vale do Pilões – ano 2012

Ponto / Região	Nº	Espécie	Campanha 1	Campanha 2
PI Núcleo Itutinga (Vale do Pilões)	A1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	<8,0	<8,0
	A2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<8,0	<8,0
	A3	<i>Philodendron</i> sp	<8,0	<8,0
	A4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	<8,0	<8,0
	A5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	123	64,8

Tabela 5.2.2 – Resultados de fluoreto foliar ($\mu\text{g g}^{-1}$ em ps) para as duas campanhas do biomonitoramento passivo – Caminho do Mar – ano 2012

Ponto / Região	Nº	Espécie	Campanha 1	Campanha 2
PCM1 Escorregamento (Caminho do Mar)	B1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	46,2	49,1
	B2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<8,0	<8,0
	B3	<i>Philodendron</i> sp	<8,0	<8,0
	B4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	<8,0	<8,0
	B5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	136	130
PCM2 Caixa 10 (Caminho do Mar)	C1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	23,0	29,3
	C2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<8,0	<8,0
	C3	<i>Philodendron</i> sp	<8,0	<8,0
	C4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	<8,0	<8,0
	C5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	32,8	60,7
PCM3 Ponte Km 48 (Caminho do Mar)	D1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	<8,0	43,0
	D2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<8,0	<8,0
	D3	<i>Philodendron</i> sp	<8,0	<8,0
	D4	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	51,3	67,4
PCM4 Ponte Km 47 (Caminho do Mar)	E1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	<8,0	27,1
	E2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<8,0	<8,0
	E3	<i>Philodendron</i> sp	<8,0	<8,0
	E4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	<8,0	<8,0
	E5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	60,9	78,5
PCM5 Rancho da Maioridade (Caminho do Mar)	F1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	22,0	29,0
	F2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<8,0	<8,0
	F3	<i>Philodendron</i> sp	<8,0	<8,0
	F4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	<8,0	9,8
	F5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	162	107
	F6	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena)	20	12,6

Tabela 5.2.3a – Resultados de fluoreto foliar ($\mu\text{g g}^{-1}$ em ps) para as duas campanhas do biomonitoramento passivo – Vila Parisi e Vale do Mogi (PMD1 a PMD6) – ano 2012

Ponto / Região	Nº	Espécie	Campanha 1	Campanha 2
PVP Estação Telemétrica da Vila Parisi	I5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	365	272,9
	I7	<i>Handroanthus</i> sp (Ipê)	333	289
PMD1 Entrada da A.A. Fosfatados (V. Mogi)	J2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	-	14,8
	J3	<i>Philodendron</i> sp	-	56,2
	J5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	-	140
PMD2 Estr. Rene Fonseca com A.A. Fosfatados (V. Mogi)	K1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	-	891
PMD3 Estr. René Fonseca, atrás A.A. Fosfatados (V. Mogi)	L1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	-	375
	L3	<i>Philodendron</i> sp	-	44,8
	L4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	-	146
PMD4 Estr. René Fonseca, atrás do depósito de gesso da Fosfértil (V. Mogi)	M1a	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	-	125
	M1b	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	-	96
	M4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	-	126
	M5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	-	602
PMD5 Represa da Vale (V. Mogi)	N1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	75,0	47,9
	N2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	12,3	30,6
	N3	<i>Philodendron</i> sp	61,2	103
	N4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	53,5	43,6
	N5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	155	167
PMD6 Estação Telemétrica do Vale do Mogi	O6a	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena A)	38,2	63,5
	O6b	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena B)	48,1	37,0
	O6c	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena C)	48	40,2

Tabela 5.2.3b – Resultados de fluoreto foliar ($\mu\text{g g}^{-1}$ em ps) para as duas campanhas do biomonitoramento passivo – Vale do Mogi (PMD7 a PMD9) – ano 2012

Ponto / Região	Nº	Espécie	Campanha 1	Campanha 2
PMD7 Estrada da Cachoeira do Ribeirão dos Bugres (V. Mogi)	P1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	15,7	43,2
	P2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	40,2	<8,0
	P3	<i>Philodendron</i> sp	27,8	134
	P4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	80,4	133
	P5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	295	248
PMD8 Portão P3 (V. Mogi)	Q2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	9,2	17,4
PMD9 SAAM P8 (V. Mogi)	R1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	54,1	20,9
	R2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<8,0	15,6
	R3	<i>Philodendron</i> sp	21,1	36,8
	R5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	300	183

Pela figura 5.2.1 pode-se visualizar a comparação entre os resultados obtidos nas regiões de estudo, Vale do Pilões, Caminho do Mar, Vila Parisi e Vale do Mogi. Nitidamente há maior presença de fluoretos nas amostras foliares do Vale do Mogi e Vila Parisi para as duas campanhas de amostragem do biomonitoramento passivo.

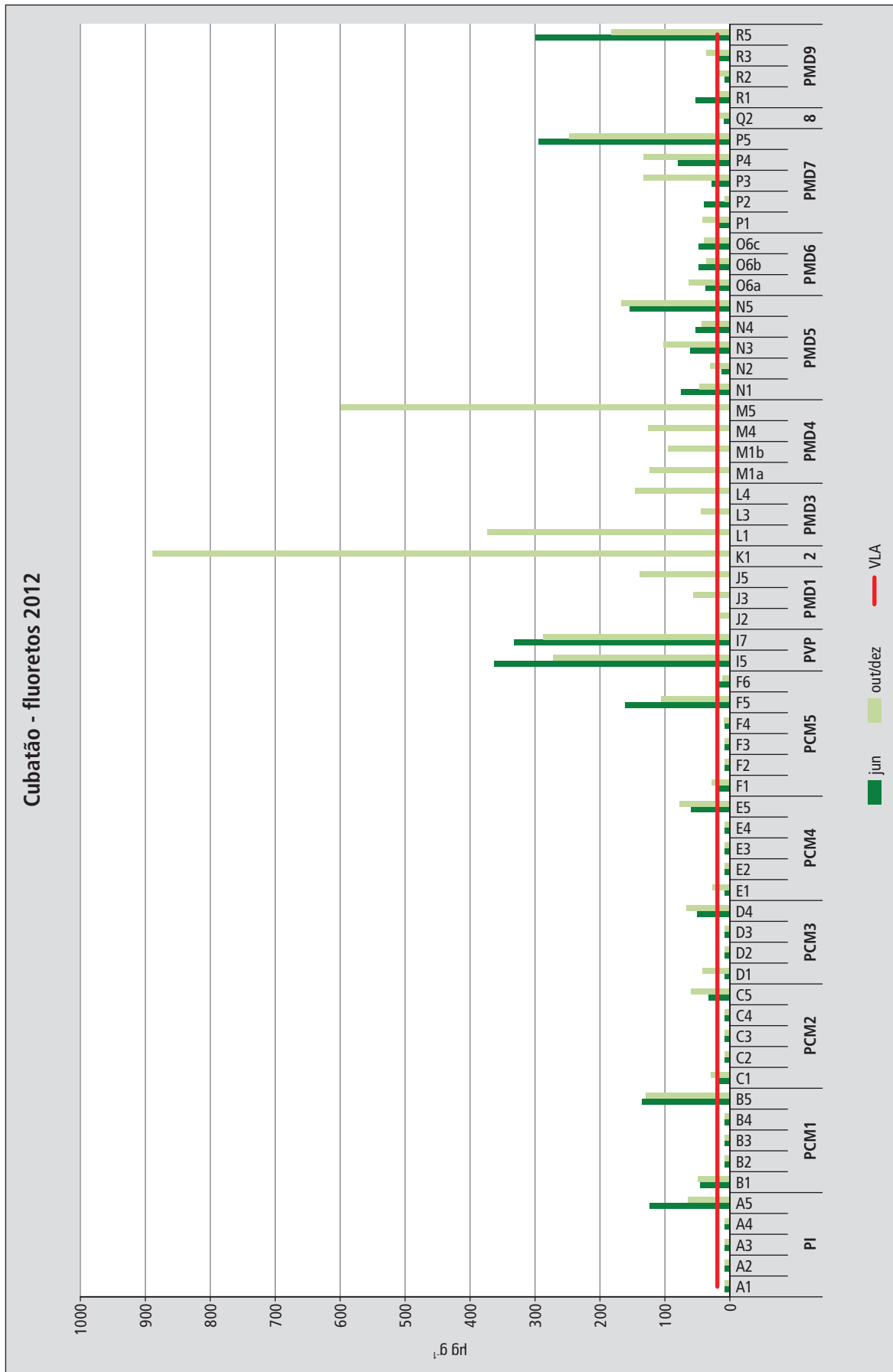
No Vale do Mogi estão instaladas quatro (4) indústrias de fertilizantes, que em 2012 apresentaram estimativa total de emissão de $30,38 \text{ t F ano}^{-1}$ (ver estimativa por indústria na tabela 3.1). Além dessas emissões a Vale Fertilizantes Piaçaguera – Complexo CPG possui outra fonte de fluoretos que é a pilha de fosfogesso.

Os padrões de circulação atmosférica e a topografia local podem favorecer o acúmulo de poluentes nas escarpas da Serra do Mar, o que explicaria as concentrações elevadas obtidas nesse vale.

As emissões no Vale do Mogi devem se reduzir nos próximos anos, visto que as indústrias Anglo American Fosfatados e Vale Fertilizantes Piaçaguera firmaram Termo de Ajustamento de Conduta (TAC) para melhoria dos processos industriais e, conseqüentemente, diminuição das emissões atmosféricas.

No Caminho do Mar, a estimativa de 2012 para emissão de fluoreto foi da ordem 23 t F ano^{-1} , proveniente da Unidade Petrobrás S/A (RPBC). Embora as emissões totalizem 2/3 daquela estimada para o Vale do Mogi, as concentrações foliares desse poluente foram bem inferiores àsquelas observadas no Vale do Mogi.

Figura 5.2.1 – Concentrações foliares de fluoretos nas duas campanhas de 2012 em Cubatão



Nas coletas realizadas durante o ano de 2012, todas as amostras de *Tibouchina* sp apresentaram concentrações foliares de fluoretos acima do VLA em todos os pontos de biomonitoramento, inclusive no ponto Núcleo Itutinga (Vale do Pilões), considerado como área referência nos biomonitoramentos de fluoretos realizados pela CETESB em Cubatão.

Por esse motivo, realizou-se nova campanha de amostragem em junho de 2013, somente para coleta de amostras foliares de *Tibouchina* sp, em todos os pontos de monitoramento de Cubatão. A tabela 5.2.4 apresenta os resultados obtidos em 2012 e 2013 para as amostras foliares de *Tibouchina* sp.

Os resultados em 2013 mostraram concentrações similares às obtidas em 2012, nos vales do Pilões e do Mogi, e, concentrações um pouco inferiores, nos pontos do Caminho do Mar.

Tabela 5.2.4 – Resultados das concentrações foliares de fluoreto, em $\mu\text{g g}^{-1}$ ps, obtidas no biomonitoramento passivo para *Tibouchina* sp – período 2012 e 2013

Região	Ponto	2012 Jun	2012 Out	2013 Jun
Vale do Pilões	PI - Núcleo Itutinga	123	64,8	71,2
Caminho do Mar	PCM1 - Escorregamento	136	130	53,8
	PCM2 - Caixa 10	32,8	60,7	53,7
	PCM3 - Ponte Km 48	51,3	67,4	25,8
	PCM4 - Ponte Km 47	60,9	78,5	81,8
	PCM5 - Rancho da Maioridade	162	107	63,4
Vale do Mogi	PMD5 - Represa da Vale	155	167	157
	PMD6 - Estação Telemétrica Vale do Mogi	365	273	272
	PMD7 - Estrada Cachoeira do Ribeirão Bugres	295	248	255

5.2.1 Avaliação da série histórica

As tabelas 5.2.1.1 e 5.2.1.2 apresentam a comparação dos resultados obtidos no biomonitoramento passivo desde 2007 (CETESB, 2011), respectivamente para o Vale do Pilões (referência) e Caminho do Mar, por ponto e para cada espécie vegetal amostrada.

O ponto Núcleo Itutinga – Pilões apresentou concentrações acima do VLA nas amostras foliares de *Tibouchina* sp, sendo que na campanha de junho de 2012 ultrapassou seis vezes esse valor. Esse ponto de biomonitoramento era considerado livre da presença de fluoretos gasosos, portanto, haverá necessidade de outras coletas e pesquisas complementares na tentativa de explicar esses resultados.

Deve-se considerar também que a partir de 2010, as análises passaram a ser efetuadas pelo ELTA - Setor de Análises Toxicológicas da CETESB e houve um aprimoramento no método de moagem e na determinação de concentração foliar de fluoreto, com equipamentos e metodologia, mais precisos.

Para o Caminho do Mar, das cinco espécies consideradas, somente as plantas de *Tibouchina* sp e *Cecropia* sp apresentaram concentrações acima do VLA em pelo menos um ponto nas diferentes campanhas de monitoramento. Para a *Tibouchina* sp nota-se uma elevação das concentrações, enquanto que para *Cecropia* sp, a tendência é diferenciada entre os pontos, por exemplo para o PCM2 percebe-se redução e no PCM1 houve acréscimo.

A tendência do período 2007 a 2013 do acúmulo foliar de fluoreto nas amostras coletadas nos pontos do Caminho do Mar em comparação com o Núcleo Itutinga – Vale do Pilões pode ser visualizada nas figuras 5.2.1.1 e 5.2.1.2.

Pode-se observar a ocorrência de concentrações foliares de fluoreto no Caminho do Mar, acima do VLA em todas as campanhas de amostragem. De maneira geral, a partir de 2012, as amostras de *Tibouchina* sp apresentaram concentrações foliares de F⁻ superiores às verificadas nas amostras de *Cecropia* sp, já em 2007 e 2008 as concentrações mais elevadas ocorreram nas amostras de *Cecropia* sp.

Os pontos que se destacaram para *Tibouchina* sp foram PI (controle), PCM1 e PCM5, enquanto que para *Cecropia* sp as maiores concentrações ocorreram no ponto PCM2.

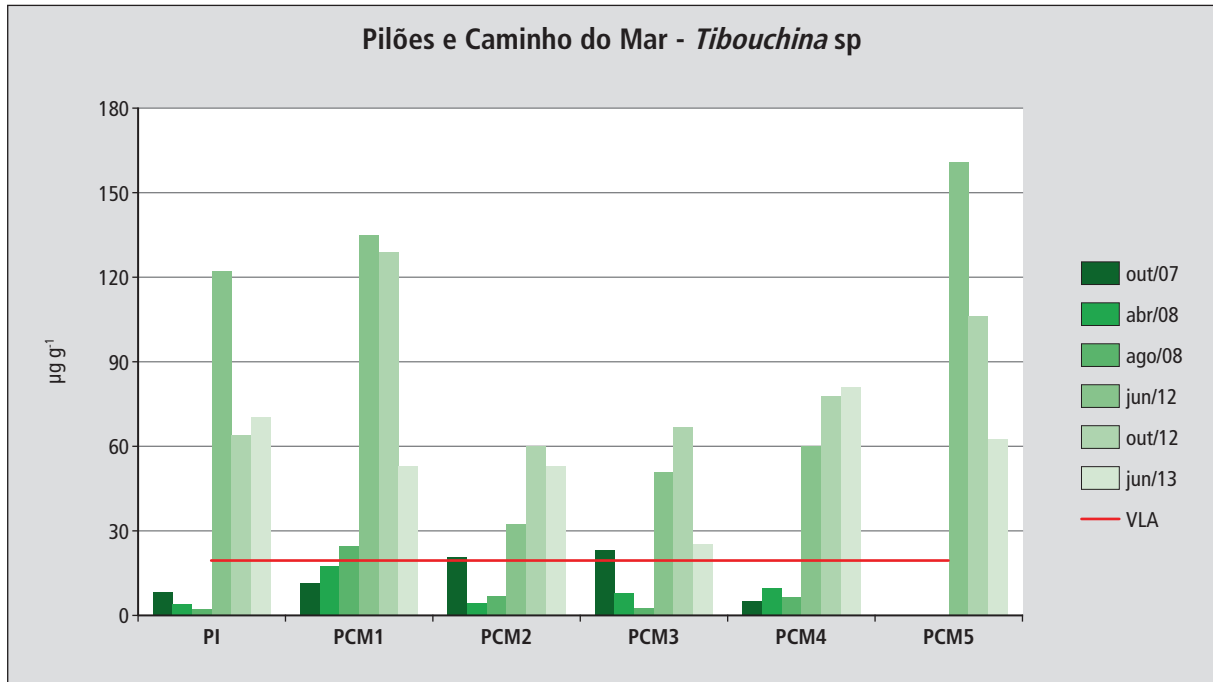
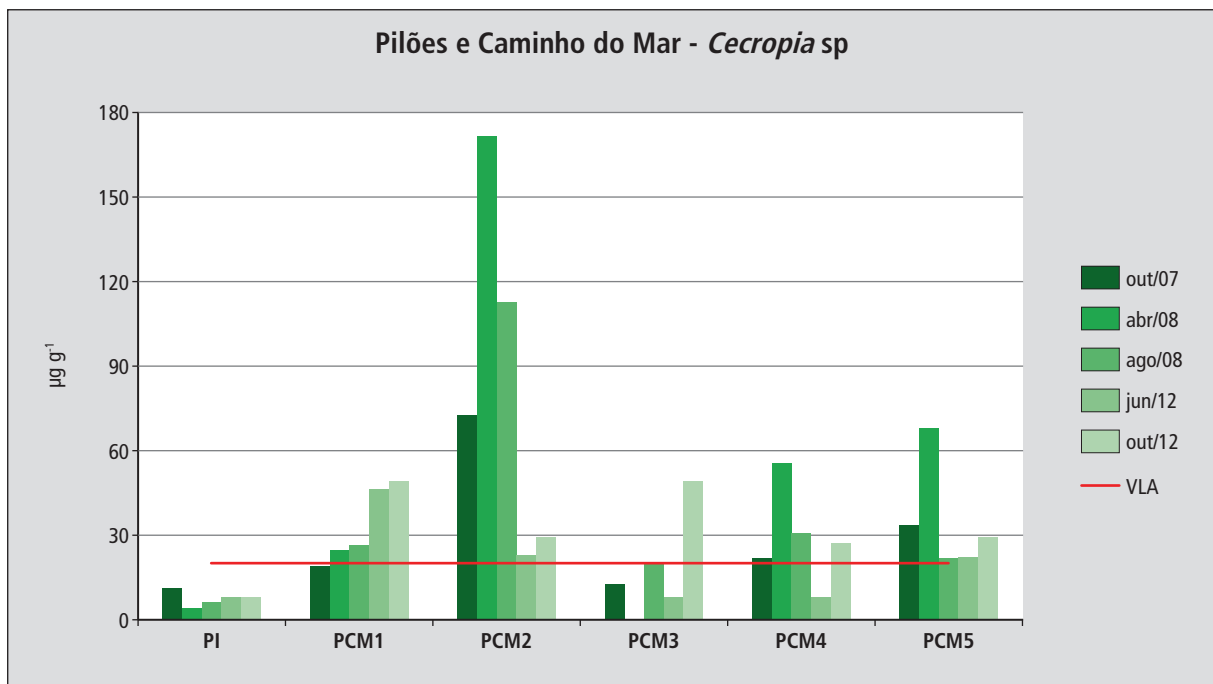
No Caminho do Mar essas duas espécies mostraram uma tendência de maior acúmulo de fluoreto foliar do ponto PCM3 para o PCM5 (cota mais elevada de amostragem).

Tabela 5.2.1.1 – Série histórica dos resultados de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) obtidos no biomonitoramento passivo – Vale do Pilões – período 2007 a 2013

Ponto	Espécie	2007 out	2008 abr	2008 ago	2012 jun	2012 out	2013 jun
PI Núcleo Itutinga	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	11,2	3,9	6,3	<8	<8	-
	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	3,6	3,7	4,1	<8	<8	-
	<i>Philodendron</i> sp	2,8	4,3	5,7	<8	<8	-
	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	2,7	6,3	21,7	<8	<8	-
	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	8,8	4,3	2,1	123	64,8	71,2

Tabela 5.2.1.2 – Série histórica dos resultados de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) obtidos no biomonitoramento passivo – Caminho do Mar – período 2007 a 2013

Ponto	Espécie	2007 out	2008 abr	2008 ago	2012 jun	2012 out	2013 jun
PCM1 Escorregamento	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	18,9	24,5	26,2	46,2	49,1	-
	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	7,1	7,5	7,7	<8,0	<8,0	-
	<i>Philodendron</i> sp	4,4	9,3	6,7	<8,0	<8,0	-
	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	12,0	18,1	25,2	136	130	53,8
PCM2 Caixa 10	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	72,1	171	112	23,0	29,3	-
	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	4,6	12,3	4,9	<8,0	-	-
	<i>Philodendron</i> sp	4,0	8,0	1,4	<8,0	<8,0	-
	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	21,3	4,8	7,3	32,8	60,7	25,8
PCM3 Ponte Km 48	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	12,72	-	20,25	<8,0	49,1	-
	<i>Philodendron</i> sp	6,82	8,80	2,45	<8,0	<8,0	-
	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	23,68	8,19	3,03	51,3	67,4	25,8
PCM4 Ponte Km 47	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	21,73	55,26	30,92	<8,0	27,1	-
	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	9,09	17,27	5,16	<8,0	<8,0	-
	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	12,25	22,75	5,70	<8,0	9,8	-
	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	5,72	10,07	7,14	60,9	78,5	81,8
PCM5 Rancho da Maioridade	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	33,27	67,56	21,59	22,0	29,0	-
	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	9,09	17,27	5,16	<8,0	<8,0	-
	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	12,25	22,75	5,70	<8,0	9,8	-
	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	-	-	-	162	107	63,4

Figura 5.2.1.1 – Concentração foliar de fluoreto para *Tibouchina* sp coletadas entre 2007 e 2013Figura 5.2.1.2 – Concentração foliar de fluoreto para *Cecropia* sp coletadas entre 2007 e 2012

Pode-se observar a ocorrência de concentrações foliares de fluoreto no Caminho do Mar, acima do VLA em todas as campanhas de amostragem. De maneira geral, a partir de 2012, as amostras de *Tibouchina* sp apresentaram concentrações foliares de F- superiores às verificadas nas amostras de *Cecropia* sp, já em 2007 e 2008 as concentrações mais elevadas ocorreram nas amostras de *Cecropia* sp.

Os pontos que se destacaram para *Tibouchina* sp foram PI (controle), PCM1 e PCM5, enquanto que para *Cecropia* sp as maiores concentrações ocorreram no ponto PCM2.

No Caminho do Mar essas duas espécies mostraram uma tendência de maior acúmulo de fluoreto foliar do ponto PCM3 para o PCM5 (cota mais elevada de amostragem).

A tabela 5.2.1.3 apresenta os resultados obtidos a partir de 2007 (CETESB, 2011) para o Vale do Mogi, para as espécies *Cecropia* sp, *Hedychium coronarium*, *Philodendron* sp e *Tibouchina* sp, enquanto que a visualização gráfica destes valores estão nas figuras 5.2.1.3 e 5.2.1.4. Ressalta-se que em 2007 e 2008 não foram realizadas campanhas de biomonitoramento passivo para Vila Parisi.

Tabela 5.2.1.3 – Série histórica dos resultados de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) no biomonitoramento passivo – Vale do Mogi – período 2007 a 2013

Ponto	Espécie	2007 out	2008 mai	2008 ago	2012 jun	2012 out	2013 jun
PMD5 Represa da Vale	C - <i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	61,7	38,0	69,2	75,0	47,9	-
	H - <i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	14,8	15,5	15,6	12,3	30,6	-
	P - <i>Philodendron</i> sp	82,0	86,9	51,3	61,2	103	-
	T - <i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	39,5	66,6	65,0	155	167	157
PMD7 Estrada Cachoeira do Ribeirão dos Bugres	C - <i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	13,3	110	88,4	15,7	43,2	-
	H - <i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	23,3	53,2	25,1	40,2	<8	-
	P - <i>Philodendron</i> sp	16,7	144	68,2	27,8	134,0	-
	T - <i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	121	241	245	298	248	255
PMD9 SAAM P8	C - <i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	71,9	42,5	33,0	54,1	20,9	-
	H - <i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	21	26,0	72,6	<8	15,6	-
	P - <i>Philodendron</i> sp	60,6	54,1	10,0	21,1	36,8	-
	T - <i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	135	128	-	300	183	-

Dos sessenta e um (61) resultados obtidos desde 2007, cinquenta e um (51) foram superiores ao VLA. O maior acúmulo ocorreu para as amostras foliares de *Tibouchina* sp. Diferentemente do Caminho do Mar, no Vale do Mogi se verificou acúmulo foliar acima do VLA também nas outras espécies *Hedychium coronarium* e *Philodendron* sp, apresentando inclusive acúmulos equivalentes aos encontrados para *Cecropia* sp.

Figura 5.2.1.3 – Concentração foliar de fluoreto para *Cecropia* sp e *Tibouchina* sp no Vale do Mogi coletadas entre 2007 e 2012

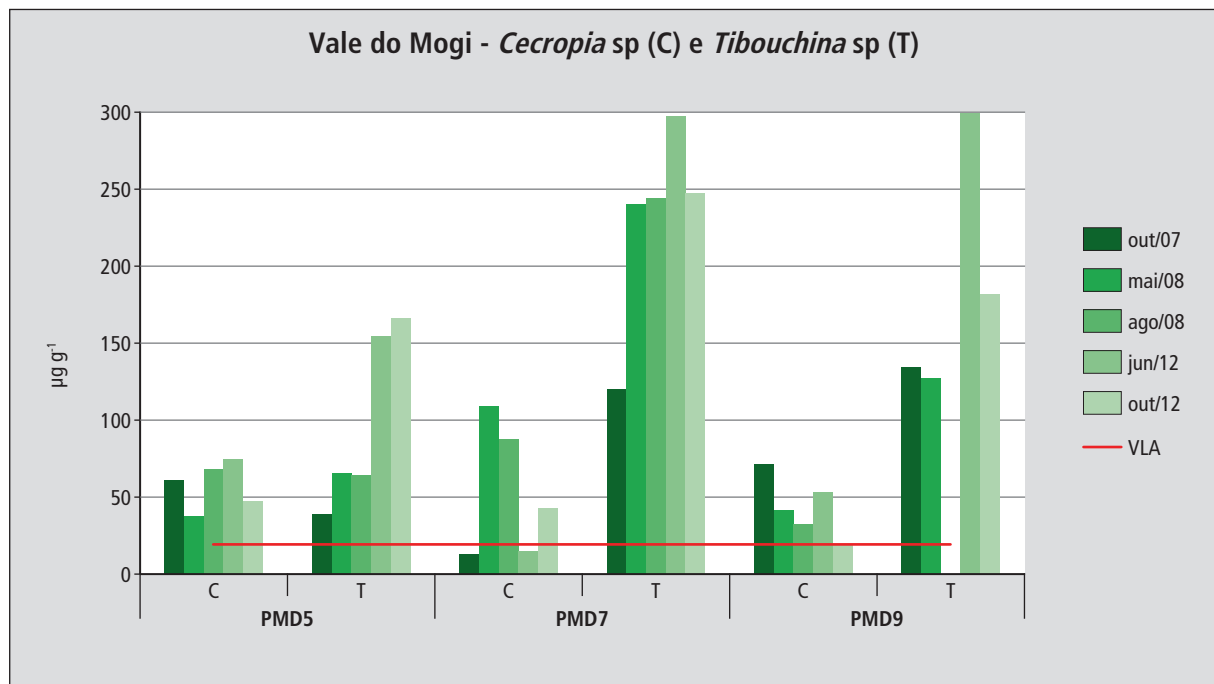
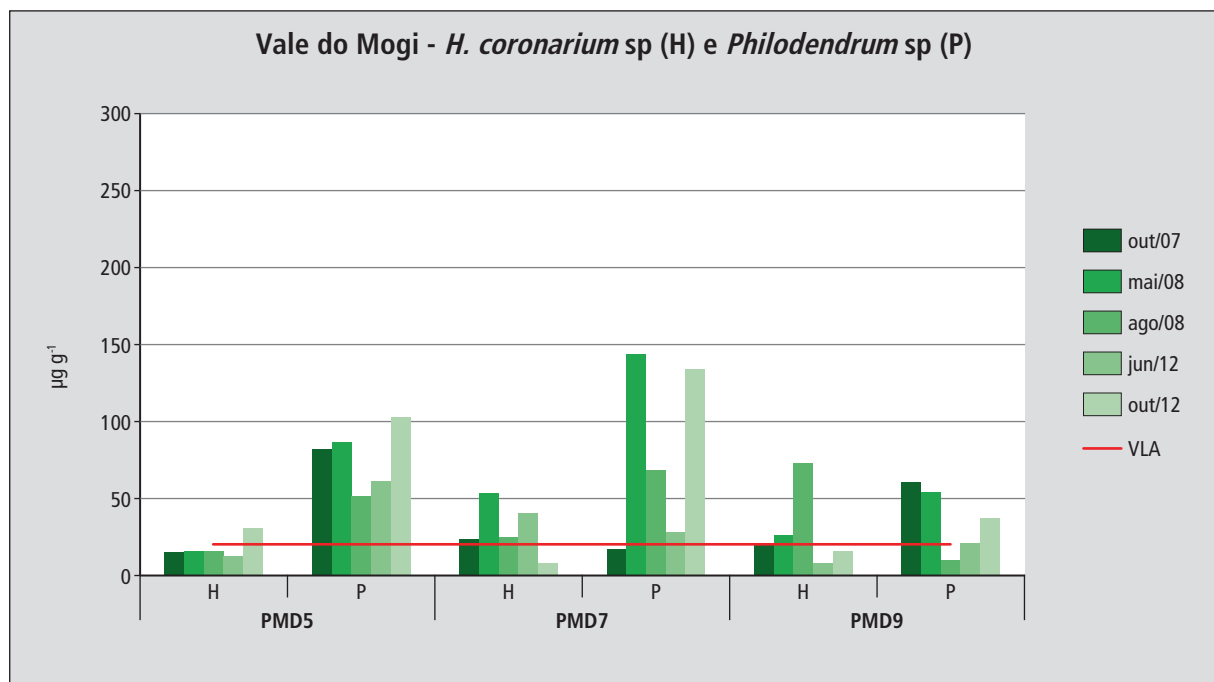


Figura 5.2.1.4 – Concentração foliar de fluoreto para *Hedychium coronarium* e *Philodendron* sp no Vale do Mogi coletadas entre 2007 e 2012



Neste vale, o ponto PMD7 desde 2007 apresenta os maiores acúmulos foliares de fluoreto para as quatro espécies, sendo as maiores concentrações observadas na campanha de jun/12.

Cecropia sp e *Hedychium coronarium* mostraram tendência de decréscimo nas concentrações de fluoreto foliar ao longo do período, embora a *Tibouchina* sp mostre acréscimo de 2007 para 2012.

5.3 Resultados do biomonitoramento ativo

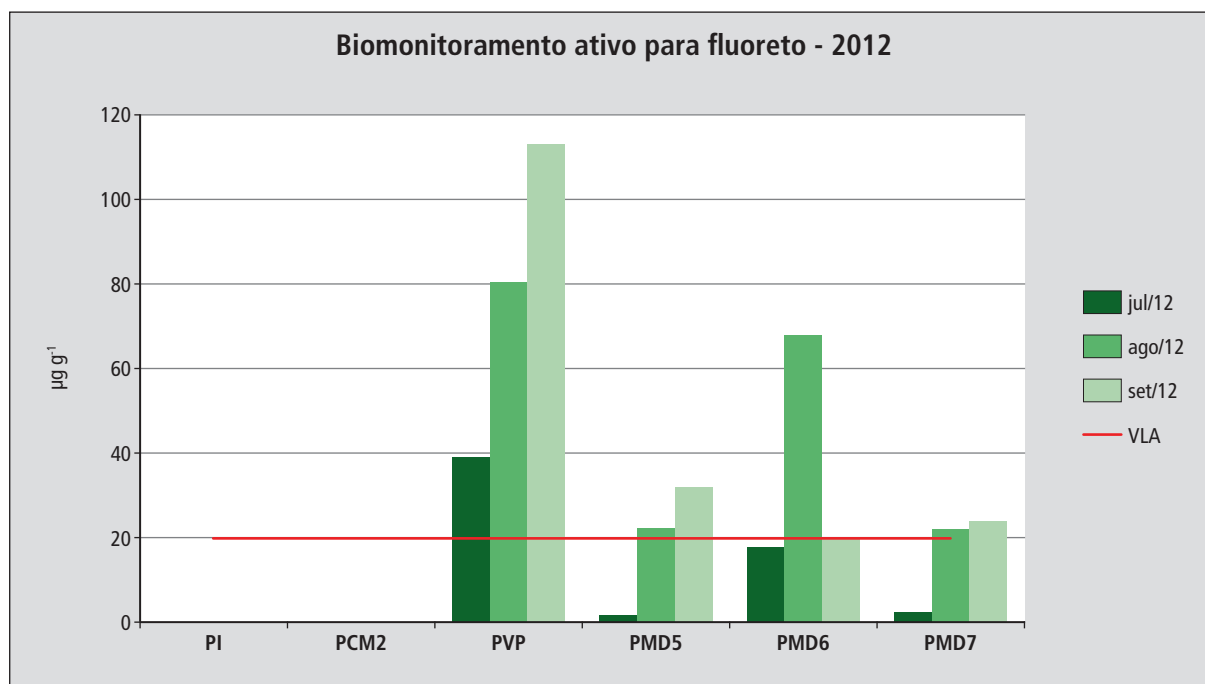
Os resultados das concentrações de fluoreto foliares de *Cordyline terminalis* (Dracena), nas três campanhas do biomonitoramento ativo realizadas durante o ano de 2012 podem ser observados na tabela 5.3.1, para os pontos: Núcleo Itutinga – Pilões (PI); Caixa 10 - Caminho do Mar (PCM2); Estação Vila Parisi (PVP); Represa Vale - Vale do Mogi (PMD5); Estação Telemétrica Vale do Mogi (PMD6); Estrada da Cachoeira do Ribeirão Bugres – Vale do Mogi (PMD7).

Tabela 5.3.1 – Concentrações foliares de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) em *Cordyline terminalis* (Dracena) obtidas nas três campanhas de biomonitoramento ativo de 2012

Ponto de Biomonitoramento Ativo	1ª campanha Julho			2ª campanha Agosto			3ª campanha Setembro		
	Inicial	Coleta 21 dias	Acumulado	Inicial	Coleta 21 dias	Acumulado	Inicial	Coleta 21 dias	Acumulado
PI - Núcleo Itutinga (Pilões)	<8,0	<8,0	0	9,8	<8,0	0	11,6	<8,0	0
PCM2 - Caixa 10 (C. Mar)	8,7	<8,0	0	11,8	<8,0	0	12,2	<8,0	0
PVP - E. Telemétrica Vila Parisi	<8,0	47,0	39,0	15,1	95,8	80,7	14,6	128	113,4
PMD5 - Represa Vale (Mogi)	10,4	12,2	1,7	16,2	38,6	22,3	11,2	43,2	32,2
PMD6 - E. Telemétrica Vale do Mogi	8,5	26,0	17,7	11,0	78,9	68,0	12,4	33	20,6
PMD7 - E. Cachoeira Bugres (Mogi)	8,3	10,9	2,5	15,1	37,1	22,0	11,6	35,6	24,0

Quando o resultado foi inferior ao limite de quantificação (LQ), considerou-se para efeito de cálculo do incremento da concentração (acumulado), valor igual ao LQ. A comparação entre os acúmulos foliares obtidos nas três campanhas por ponto pode ser visualizada na figura 5.3.1.

Figura 5.3.1 – Acúmulo foliar de fluoreto em *Cordyline terminalis* nas campanhas realizadas de biomonitoramento ativo em 2012



Nota: Não houve acúmulo foliar nas campanhas dos pontos PI e PCM2

Nas três campanhas de 2012, as maiores concentrações foliares de fluoreto ocorreram no ponto Vila Parisi (PVP), chegando a acumular aproximadamente 6 vezes o VLA na campanha do mês de setembro de 2012. Todos os pontos do Vale do Mogi apresentaram acúmulos iguais ou superiores ao VLA nas campanhas de agosto e setembro, destaca-se o ponto PMD6 na campanha de agosto com acúmulo maior que $60 \mu\text{g g}^{-1}$ ps. No Caminho do Mar e Vale do Pilões não se verificou acúmulo para o período de exposição.

A tabela 5.3.2 apresenta os acúmulos foliares obtidos nas campanhas de biomonitoramento ativo realizadas no ano de 2008 (CETESB, 2011), enquanto que por meio da figura 5.3.2 pode-se visualizar a comparação dos resultados obtidos em 2008 com 2012, ressaltando-se que em 2008 não foi realizado biomonitoramento ativo no Caminho do Mar e no ponto PMD5 do Vale do Mogi.

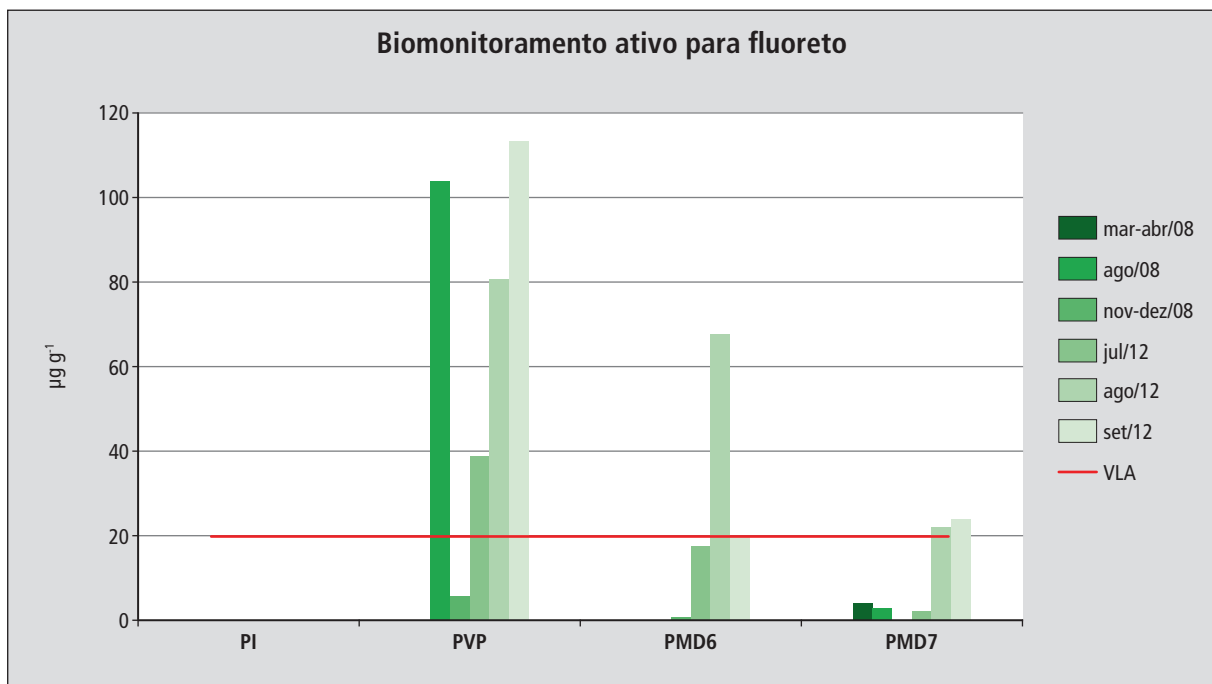
Em 2008, somente o ponto de Vila Parisi apresentou acúmulo superior ao VLA. No biomonitoramento ativo realizado em agosto/setembro de 2008 houve incremento de $104 \mu\text{g g}^{-1}$ ps na Vila Parisi, sendo que em setembro de 2012 este valor passou para $113,4 \mu\text{g g}^{-1}$ ps.

Nos pontos PMD6 - Estação Telemétrica do Vale do Mogi e PMD7 - Estrada da Cachoeira do Ribeirão dos Bugres os acúmulos foliares de fluoreto em 2012 foram superiores aos observados em 2008. Esses resultados podem indicar um aumento da emissão atmosférica desse poluente, ou da sua biodisponibilidade.

Tabela 5.3.2 – Acúmulo foliar de fluoreto ($\mu\text{g g}^{-1}$ ps) para as campanhas do biomonitoramento ativo do ano de 2008

Região	Ponto	2008 Abr	2008 Ago	2008 Dez
Vale do Pilões	PI - Núcleo Itutinga	-	0	0
Vila Parisi	PVP - Estação Telemétrica Vila Parisi	-	104	6
Vale do Mogi	PMD6 - Estação Telemétrica Vale do Mogi	-	-	1
	PMD7- Estrada da Cachoeira Ribeirão dos Bugres	4	3	0

Figura 5.3.2 – Acúmulo foliar de fluoreto em *Cordyline terminalis* nas campanhas realizadas de biomonitoramento ativo nos anos de 2008 e 2012



Nota: Não houve acúmulo foliar nas campanhas do ponto PI

5.4 Síntese dos resultados

A figura 5.4.1 mostra uma síntese dos resultados obtidos para os biomonitoramentos passivo e ativo de fluoretos. Nesta figura representaram-se os pontos de amostragem do biomonitoramento passivo como um círculo verde quando menos 20% das amostras coletadas em 2012 estiveram acima do VLA; com um círculo amarelo quando se obteve de 20 a 40% das amostras acima do VLA e em vermelho quando mais de 40% das amostras estiveram acima do VLA.

Para o biomonitoramento ativo, representaram-se os pontos de amostragem com uma gota verde quando o acúmulo de fluoreto foi inferior a $20 \mu\text{g g}^{-1}$ ps em qualquer campanha de amostragem, com uma gota amarela quando o acúmulo de fluoreto esteve entre 20 e $40 \mu\text{g g}^{-1}$ ps em pelo menos uma campanha e com uma gota vermelha quando o acúmulo foi maior do que $40 \mu\text{g g}^{-1}$ ps.

Pode-se observar pelos resultados do biomonitoramento passivo realizado em 2012 que as condições no Caminho do Mar, Vila Parisi e Vale do Mogi mostram potencial para efeitos prejudiciais para espécies vegetais sensíveis, notadamente para o Vale do Mogi.

No Vale do Mogi somente 16% das amostras foliares coletadas apresentaram concentrações de fluoreto inferiores ao valor limite adotado (VLA) de $20 \mu\text{g g}^{-1}$ ps. Destaca-se a amostra de *Cecropia* sp no ponto PMD2, atrás da A.A. Fosfatados, que apresentou concentração de $891 \mu\text{g g}^{-1}$ ps, quarenta vezes superior ao VLA.

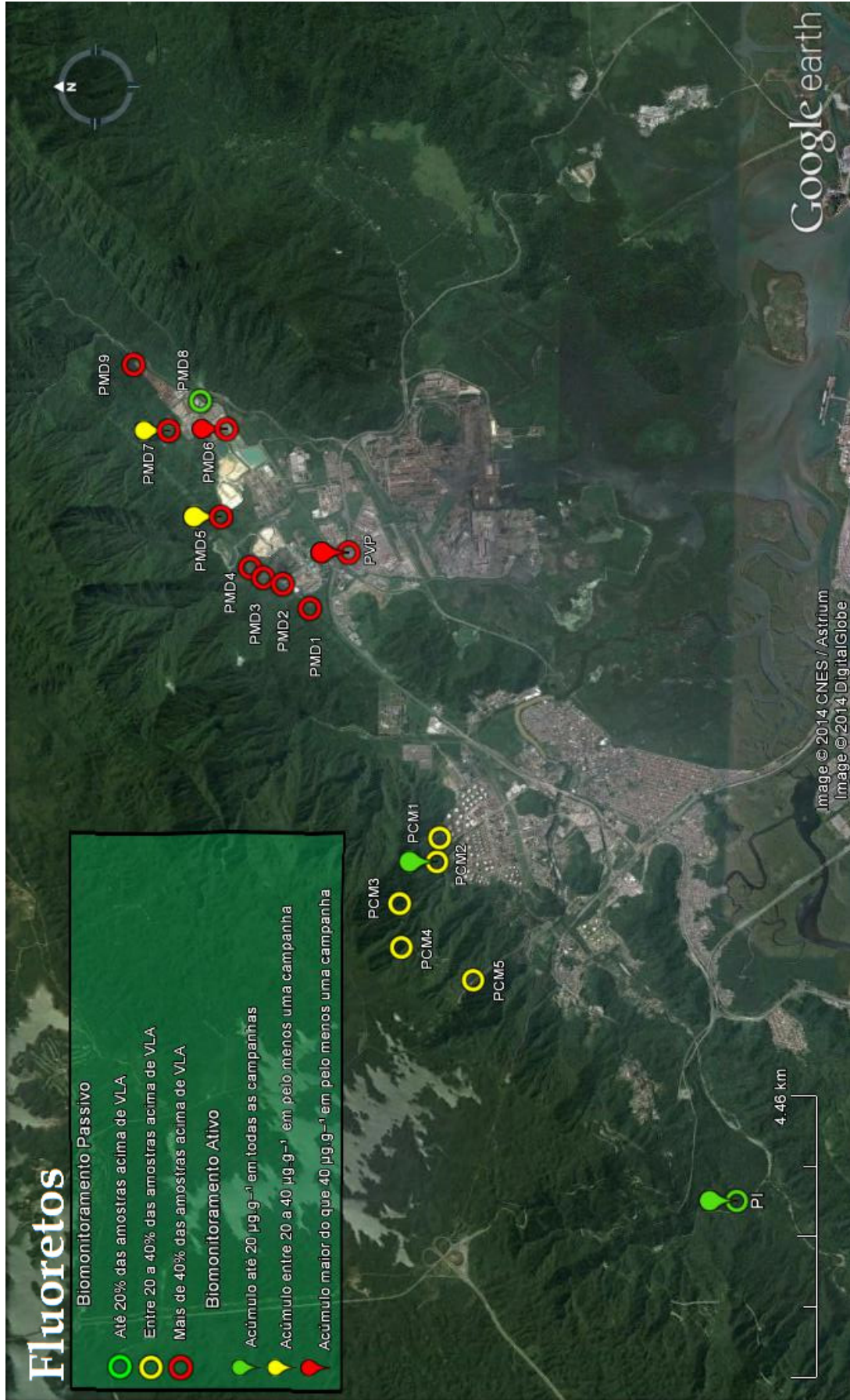
As concentrações foliares de fluoretos em todas as amostras de *Tibouchina* sp no Vale do Mogi foram superiores as encontradas nos biomonitoramentos anteriores, enquanto que para *Cecropia* sp houve redução.

A segunda região que se destacou foi Vila Parisi, aonde foram verificadas concentrações de fluoretos foliares próximas a $300 \mu\text{g g}^{-1}$ ps. Estes resultados foram inferiores aos observados para os pontos PMD2, PMD3, e PMD4 no Vale do Mogi, cabe destacar que as espécies são diferentes.

No Caminho do Mar, apenas *Cecropia* sp e *Tibouchina* sp apresentaram concentrações foliares de fluoretos acima do VLA, sendo que as concentrações de *Tibouchina* sp foram maiores do que as de *Cecropia* sp, padrão diferente do encontrado nos biomonitoramentos anteriores. Cabe observar a similaridade dos resultados de *Tibouchina* sp entre esta região e o Vale do Pilões.

Os resultados também apresentam indicativo de aumento dos teores de fluoreto foliar com a elevação de cota, mostrando a necessidade de definir um novo ponto de biomonitoramento passivo mais próximo ao topo da escarpa.

Figura 5.4.1 – Síntese dos resultados do biomonitoramento de fluoretos, no município de Cubatão - 2012



No Núcleo Itutinga - Vale do Pilões, todas as amostras vegetais com exceção de *Tibouchina* sp apresentaram concentrações foliares de fluoretos inferiores ao VLA. As amostras dessa espécie apresentaram concentrações de fluoretos foliares de 3 a 6 vezes superiores ao limite adotado. Em 2008, apenas uma amostra apresentou concentração foliar desse poluente superior ao VLA para *Psidium guajava* (goiaba), com $21,68 \mu\text{g g}^{-1}$ ps.

Estudos de biomonitoramento com vegetação realizados nessa região publicados anteriormente indicam que *Tibouchina* sp pode apresentar naturalmente concentrações mais elevadas de fluoreto foliar (FIALHO, 1997). Segundo Klumpp *et al.* (1997) plantas jovens de *Tibouchina pulchra* obtidas em viveiros de produtores de mudas tinham conteúdo foliar inicial de fluoreto de 40 a $70 \mu\text{g g}^{-1}$ ps, concentrações relativamente elevadas, no entanto condição possível para plantas acumuladoras de alumínio e ferro, como é o caso dessa espécie. Este fato pode explicar as concentrações relativamente elevadas de fluoretos nas amostras foliares de *Tibouchina* sp em locais considerados não poluídos, entretanto, em junho de 2012 obteve-se concentração foliar de $123 \mu\text{g g}^{-1}$ ps, bem superior a estas referências.

As espécies que mais acumularam fluoretos foliares foram, em ordem decrescente, *Tibouchina* sp, *Cecropia* sp e *Phylodendrum* sp.

Com relação ao biomonitoramento ativo, pode-se visualizar que nos três pontos do Vale do Mogi e no ponto em Vila Parisi a concentração de fluoreto acumulada ultrapassou o VLA no mínimo em uma campanha, enquanto que nos pontos do Vale do Pilões e do Caminho do Mar não foi verificado acúmulo foliar de fluoreto acima do VLA.

O ponto em Vila Parisi (PVP) mostrou os maiores acúmulos foliares de fluoretos ultrapassando o VLA nas três campanhas de 2012. No Vale do Mogi se destacou o ponto PMD6 que na segunda campanha apresentou valor acumulado de fluoreto cerca de três vezes acima do VLA.

Os resultados do biomonitoramento ativo de 2012 no Vale do Mogi e na Vila Parisi foram superiores aos verificados em 2008, indicando o aumento do potencial para ocorrência de efeitos prejudiciais às espécies sensíveis nesses locais.

6 • Biomonitoramento vegetal para elementos metálicos

Existem poucas informações sobre a concentração e distribuição de metais na vegetação no município de Cubatão, contudo o complexo industrial apresenta tipologias que podem emitir esses poluentes na atmosfera. Desde a década de 1980 foi detectado maior teor de metais em amostras vegetais coletadas no Vale do Mogi (CETESB, 1984; PALOMBO, LOPEZ e GAETA, 1985; KLUMPP *et al.* 1997).

Neste trabalho, realizou-se a coleta de amostras foliares de algumas espécies largamente distribuídas na região em diferentes localidades que posteriormente foram enviadas ao laboratório da CETESB para análise de amostras foliares para cádmio, chumbo, mercúrio e níquel.

As fontes naturais de cádmio na atmosfera são atividade vulcânica, erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e incêndios florestais. As fontes antropogênicas incluem as atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam o cádmio (baterias de níquel-cádmio, pigmentos, estabilizadores de produtos de PVC, recobrimento de produtos ferrosos e não-ferrosos, ligas de cádmio e componentes eletrônicos) e as fontes consideradas "inadvertidas" onde o cádmio é constituinte natural do material que está sendo processado ou consumido: metais não ferrosos, ligas de zinco, chumbo e cobre, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis (carvão, óleo, gás, turfa e madeira), cimento e fertilizantes fosfatados. Os níveis de cádmio nesses fertilizantes variam amplamente e dependem da origem das rochas fosfáticas (CETESB, 2012a).

O cádmio e seus compostos ocorrem na atmosfera na forma de material particulado suspenso, embora apresentem baixa pressão de vapor. O cádmio pode volatilizar e ser emitido como vapor em processos que envolvem temperaturas extremamente altas, como indústria de ferro e aço (CETESB, 2012a).

O chumbo é um metal cinza-azulado encontrado em pequenas quantidades na crosta terrestre, geralmente associados a minérios. Cerca de 40% do chumbo é usado como metal, 25% em ligas e 35% em compostos químicos. O chumbo é liberado no ambiente por atividade antropogênica, principalmente emissão de fundições e fábricas de baterias. É encontrado na atmosfera na forma particulada e as partículas são eliminadas com relativa rapidez por deposição seca e úmida, porém pequenas partículas podem ser transportadas a longas distâncias (CETESB, 2012d).

O mercúrio é um elemento metálico encontrado naturalmente no ambiente. Existe em 3 formas, com diferentes propriedades, denominadas: mercúrio elementar (metálico), compostos inorgânicos de mercúrio e compostos orgânicos de mercúrio. Os compostos orgânicos de mercúrio são formados quando o mercúrio combina-se com carbono e são os mais importantes sob o ponto de vista toxicológico, sobretudo os que contêm radicais de cadeia curta metil, etil e propil (CETESB, 2012b).

O vapor de mercúrio presente na atmosfera pode se depositar ou ser convertido na forma solúvel retornando à superfície terrestre nas águas de chuva. O metal pode ser convertido novamente em vapor de mercúrio e retornar à atmosfera, ou ser “metilado” por microorganismos presentes nos sedimentos da água, se transformando em metilmercúrio (MeHg), o qual pode ser bioconcentrado em animais e acumular-se na cadeia alimentar. A distribuição do MeHg no solo depende do potencial redox, pH, drenagem e outros fatores. As formas metálicas e iônicas apresentam baixa mobilidade e, em grande parte, são adsorvidas por diferentes humatos e minerais (CETESB, 2012b).

O níquel é um metal prateado, razoavelmente duro, dúctil e maleável. Os seus principais usos são: fabricação de aço inoxidável, galvanoplastia do cromo, catalisador e na produção de ligas, baterias alcalinas, moedas, pigmentos inorgânicos, próteses clínicas e dentárias. O níquel emitido no ambiente por fontes naturais ou antropogênicas circula por todos os compartimentos ambientais por meio de processos químicos e físicos, além de ser biologicamente transportado por organismos vivos (CETESB, 2012c).

A tabela 6.1 mostra os principais valores orientadores e padrões para estes quatro elementos no solo e nas águas.

Tabela 6.1 – Valores orientadores e padrões legais de cádmio, mercúrio, níquel e chumbo da legislação, para os meios solo e água

Meio	Valor / Padrão	Unidade	Concentração			
			Cd	Pb	Hg	Ni
Solo ⁽¹⁾	Valor de Referência de Qualidade	mgkg ⁻¹	<0,5	17	0,05	13
	Valor de Prevenção	mgkg ⁻¹	1,3	72	0,5	30
	Valor de Intervenção Agrícola	mgkg ⁻¹	3,6	150	1,2	190
	Valor de Intervenção Residencial	mgkg ⁻¹	14	240	0,9	480
	Valor de Intervenção Industrial	mgkg ⁻¹	160	4400	7	3800
Água Potável ⁽²⁾	Padrão de Potabilidade	mg L ⁻¹	0,005	0,01	0,001	0,07
Água Subterrânea ⁽¹⁾	Valor de Intervenção	mg L ⁻¹	0,005	0,01	0,001	0,07
Água doce ⁽³⁾	Classe 1 e Classe 2	mg L ⁻¹	0,001	0,01	0,0002	0,025
	Classe 3	mg L ⁻¹	0,01	0,21	0,002	0,025

(1) Decisão de Diretoria da CETESB 045/2014; (2) Portaria do Ministério da Saúde 2914/2011; (3) Resolução CONAMA 357/2005.

Todos esses elementos podem causar efeitos adversos na vegetação advindos de processos de deposição aérea, ou seja, por ação da poluição atmosférica. Isto ocorre porque os metais presentes nos particulados finos podem entrar através dos estômatos podendo também ocorrer fixação de particulados nas células epidérmicas (TEMMERMAN e HOENIG, 2004).

A tabela 6.2 apresenta os principais efeitos e sintomas descritos em literatura para elevadas concentrações desses elementos (PAGANINI, SOUZA e BOCCHIGLIERI, 2004; SHARMA e DUBEY, 2005, BENEVIDES, GALLEGU e TOMARO, 2005, GUIMARÃES, *et al.* 2008 e CALGAROTO, 2009).

Tabela 6.2 – Principais efeitos e sintomas adversos na vegetação advindos de elevadas concentrações dos elementos metálicos

Elemento	Efeito nos vegetais	Sintomas nos vegetais
Cádmio	Desnaturação de proteínas, estresse oxidativo, danos nas membranas, redução na atividade enzimática e na fotossíntese.	Clorose
Chumbo	Inibição do crescimento celular, da fotossíntese e da atividade enzimática, distúrbio na nutrição mineral, mudanças no status hormonais, na permeabilidade da membrana.	Clorose e escurecimento do sistema radicular.
Mercúrio	Redução na absorção de água e nutrientes minerais, redução na taxa fotossintética.	Inibição do crescimento da raiz e da parte aérea.
Níquel	Distúrbios no ciclo de Calvin e inibição no transporte elétrico	Clorose, listras longitudinais foliares.

Neste trabalho, os resultados obtidos para esses elementos metálicos nas amostras foliares foram comparados com valores reportados por Kabata-Pendias (2001). Para o mercúrio adotou-se o valor de potencial de fitotoxicidade de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$, como valor limite adotado (VLA). Para cádmio, chumbo e níquel adotaram-se, respectivamente, os valores de $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$, $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ como valores de referência (VR).

Na Decisão de Diretoria da CETESB nº 338/2010 que dispõe sobre os procedimentos para licenciamento de fábricas de baterias chumbo ácido, o valor reportado para chumbo por Kabata-Pendias (2001) de 2 mg kg^{-1} foi adotado como valor de referência de qualidade (VR) para as amostras foliares de plantas que se encontram na área externa aos empreendimentos (CETESB, 2010).

6.1 Procedimento metodológico

No **biomonitoramento passivo** para determinação dos elementos metálicos em amostras foliares, realizou-se uma campanha de amostragem em 2012 nas diferentes regiões selecionadas no município de Cubatão.

As coletas foram realizadas em 12/06 no Vale do Pilões, 19/06 no Caminho do Mar, 28/06 no Vale do Mogi - margem direita do rio para os pontos PMD5 a PMD9, 05/07 em Vila Parisi, 15/08 na confluência dos rios Perequê e Cubatão e Vale do Mogi - margem esquerda do rio e 25/10 no Vale do Mogi - margem direita do rio para os pontos PMD1 a PMD4.

No total foram coletadas setenta e nove (79) amostras foliares de sete espécies vegetais, distribuídas em vinte e dois (22) pontos de amostragem.

O **biomonitoramento ativo** utilizou as mesmas plantas e períodos de exposição, nos seis pontos que foram selecionados para avaliar o acúmulo foliar de fluoretos, a saber: PI (Núcleo Itutinga - Vale do Pilões), PCM2 (Caixa 10 - Caminho do Mar), PVP (Estação Telemétrica Vila Parisi), PMD5, (Represa Vale - Vale do Mogi) PMD6 (Estação Telemétrica Vale do Mogi) e PMD7 (Estrada da cachoeira do Ribeirão dos Bugres – Vale Mogi).

Como descrito no item fluoretos, em cada ponto do biomonitoramento ativo foram expostas a céu aberto, por um período de vinte e um dias (três semanas), três indivíduos da espécie *Cordyline terminalis* (Dracena) plantados em vasos com sistema de auto-rega e identificados com lacre.

Tabela 6.1.1 – Períodos de exposição de plantas de *Cordyline terminalis* (Dracena) em 2012

Campanha	Início	Término
1ª (agosto)	09/08	30/08
2ª (setembro)	30/08	20/09

Na campanha de agosto, para cada ponto foram coletadas amostras foliares de duas plantas, antes da exposição (branco) e após a exposição de 21 dias.

Na campanha de setembro coletou-se uma folha de cada uma das três plantas expostas no mesmo ponto para compor uma amostra composta, antes (branco) e após a exposição de 21 dias. As plantas e os períodos de amostragem foram os mesmos do biomonitoramento ativo de fluoretos.

Em laboratório as amostras foliares foram lavadas com ajuda de um chumaço de algodão, primeiramente com água deionizada, em seguida com detergente neutro de laboratório 1% e, por fim, foram enxaguadas duas vezes com água deionizada.

Após a lavagem, as amostras foram secas com papel filtro, acondicionadas em saco de papel branco devidamente etiquetadas e colocadas na estufa de circulação fechada para secagem, em temperatura entre 50°C e 60°C por no mínimo 4 dias (Figura 6.1.1).

As amostras secas foram enviadas ao Setor de Análises Toxicológicas da CETESB para serem moídas por sistema criogênico e posterior determinação dos elementos, utilizando-se os métodos descritos a seguir:

- Mercúrio - método U.S.EPA 7473 de determinação direta – “*Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation and Atomic Absorption Spectrophotometry*”.
- Cádmio, chumbo e níquel - digestão da amostra segundo SQ IOT/LB-329 Metais – “*Digestão ácida de amostras de tecidos biológicos assistida por radiação micro-ondas*” e determinação por espectrometria de absorção atômica e forno de grafite (GFAAS) segundo procedimentos apresentados no SQ PR/LB-140.

Figura 6.1.1 – Lavagem e secagem das amostras foliares

6.2 Resultados do biomonitoramento passivo

As tabelas 6.2.1(a,b) apresentam as concentrações de cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg) e níquel (Ni) obtidas para o biomonitoramento passivo no Vale do Pilões e no Caminho do Mar.

Nenhuma amostra foliar coletada no Vale do Pilões e no Caminho do Mar apresentou concentração de cádmio acima do VR e de mercúrio acima do VLA.

Para chumbo foram encontrados quatro resultados superiores ao VR de $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ peso seco, variando de $2,21 \text{ mg kg}^{-1}$ a $5,81 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo três (3) no Caminho do Mar e um (1) no Vale do Piões. Dentre as espécies destacaram-se *Cecropia* sp (Embaúba) e *Psidium guajava* (Goiaba).

Dentre as trinta amostras foliares coletadas nestas regiões, dezenove apresentaram concentrações de níquel acima do Valor de Referência (VR) de $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ peso seco, variando entre $2,1 \text{ mg kg}^{-1}$ a $12,2 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo três do Vale do Pilões e as demais do Caminho do Mar. Dentre as espécies selecionadas destacou-se *Tibouchina* sp (Manacá da Serra) que apresentou nos seis pontos de coleta concentrações acima do VR, seguida por *Philodendron* sp em cinco pontos e *Cecropia* sp (Embaúba) em quatro pontos.

Tabela 6.2.1a – Concentrações obtidas em mg kg⁻¹ de peso seco para as amostras foliares coletadas no Vale do Pilões e Caminho do Mar (PCM1 a PCM3)

Ponto (Região)	Nº	Espécie	Cd	Pb	Hg	Ni
PI Núcleo Itutinga (Vale do Pilões)	A1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	0,140	2,210	0,094	2,730
	A2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<0,040	<0,500	0,013	0,970
	A3	<i>Philodendron</i> sp	0,440	<0,500	0,010	8,270
	A4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	<0,040	<0,500	0,011	0,300
	A5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	<0,040	<0,500	0,030	5,850
PCM1 Escorregamento (Caminho do Mar)	B1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	<0,040	2,560	0,091	2,290
	B2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<0,040	0,590	0,065	1,530
	B3	<i>Philodendron</i> sp	0,190	<0,500	0,049	8,310
	B4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	<0,040	2,820	0,139	5,870
	B5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	<0,040	0,970	0,099	12,2
PCM2 Caixa 10 (Caminho do Mar)	C1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	<0,040	0,890	0,042	2,240
	C2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<0,040	0,780	0,047	2,830
	C3	<i>Philodendron</i> sp	0,520	0,680	0,032	8,280
	C4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	<0,040	1,320	0,069	1,290
	C5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	<0,040	1,090	0,074	7,530
PCM3 Ponte Km 48 (Caminho do Mar)	D1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	<0,040	1,370	0,038	1,340
	D2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<0,040	<0,500	0,073	1,530
	D3	<i>Philodendron</i> sp	<0,040	<0,500	0,046	2,640
	D4	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	<0,040	0,700	0,065	3,580
VALOR LIMITE ADOTADO OU VALOR DE REFERÊNCIA ⁽¹⁾			0,6	2,0	0,5	2,0

⁽¹⁾ Kabata Pendias (2001)

Tabela 6.2.1b – Concentrações obtidas em mg kg⁻¹ de peso seco para as amostras foliares coletadas no Vale do Pilões e Caminho do Mar (PCM4 e PCM5)

Ponto (Região)	Nº	Espécie	Cd	Pb	Hg	Ni
PCM4 Ponte Km 47 (Caminho do Mar)	E1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	0,090	5,810	0,094	2,850
	E2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<0,040	<0,500	0,042	2,190
	E3	<i>Philodendron</i> sp	0,230	1,010	0,049	1,620
	E4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	<0,040	2,050	0,064	1,930
	E5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	<0,040	1,100	0,034	6,850
PCM5 Rancho da Maioridade (Caminho do Mar)	F1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	<0,040	1,970	0,033	1,680
	F2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<0,040	<0,500	0,013	0,300
	F3	<i>Philodendron</i> sp	0,160	0,570	0,033	2,150
	F4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	<0,040	1,570	0,037	1,180
	F5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	<0,040	1,020	0,046	6,740
	F6	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena)	0,130	<0,500	0,031	2,100
VALOR LIMITE ADOTADO OU VALOR DE REFERÊNCIA ⁽¹⁾			0,6	2,0	0,5	2,0

⁽¹⁾ Kabata Pendias (2001)

Analisando os resultados por região, no Vale do Pilões, encontrou-se, quatro resultados acima de VR (três de Ni e um de Pb). Este ponto é considerado como área referência, livre de poluição atmosférica, e por esta razão esses resultados não eram esperados.

No caso do Caminho do Mar, das vinte e cinco amostras foliares, dezesseis (64%) apresentaram concentrações de níquel acima do VR, na faixa de 2,10 mg kg⁻¹ a 8,28 mg kg⁻¹, distribuídos em todos os pontos, enquanto para o chumbo observou-se esta condição somente em três amostras (12%). As maiores concentrações ocorreram para níquel nos pontos PCM1 e PCM2 nas amostras de *Philodendron* sp e para chumbo no PCM4 na amostra de *Cecropia* sp. O ponto Escorregamento (PCM1) foi aquele que apresentou o maior número de resultados com elevadas concentrações desses metais.

Os resultados obtidos nas amostras foliares coletadas no fragmento de mata localizado próximo à margem esquerda da região de confluência dos rios Perequê e Cubatão encontram-se na tabela 6.2.2. Neste trecho a principal bioacumulação detectada foi para mercúrio, sendo que 71% das amostras apresentaram concentrações acima do VLA, na faixa de 0,516 mg kg⁻¹ a 1,718 mg kg⁻¹. Também se verificou em 43% das amostras foliares concentrações de níquel acima do VR adotado, variando de 2,69 mg kg⁻¹ a 5,69 mg kg⁻¹, sendo o maior teor referente a amostra foliar de *Tibouchina* sp.

Tabela 6.2.2 – Concentrações obtidas em mg kg⁻¹ de peso seco para as amostras foliares coletadas na confluência dos rios Perequê e Cubatão

Ponto / Local	Nº	Espécie	Cd	Pb	Hg	Ni
PRPE Mata na margem esquerda Rio Perequê (atrás da Rhodia)	G1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	<0,040	1,880	1,035	3,320
	G2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<0,040	1,180	0,183	1,020
	G5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	<0,040	1,510	0,692	5,690
PRCE Mata na margem esquerda Rio Cubatão (atrás da Carbocloro)	H1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	<0,040	2,850	1,248	2,690
	H2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<0,040	0,790	0,516	1,080
	H3	<i>Philodendron</i> sp	0,110	0,630	0,437	1,980
	H5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	0,050	1,300	1,718	1,950
VALOR LIMITE ADOTADO OU VALOR DE REFERÊNCIA ⁽¹⁾			0,6	2,0	0,5	2,0

⁽¹⁾ Kabata Pendias (2001)

Os resultados obtidos para Vila Parisi (PVP) e margem direita do rio Mogi (PMD) encontram-se nas tabelas 6.2.3 (a,b), enquanto os da margem esquerda (PME) estão descritos na tabela 6.2.4.

Tabela 6.2.3a – Concentrações obtidas em mg kg⁻¹ de peso seco para as amostras foliares coletadas em Vila Parisi e na margem direita do Vale do Mogi (PMD1 e PMD2)

Ponto / Local	Nº	Espécie	Cd	Pb	Hg	Ni
PVP Estação Telemétrica Vila Parisi	I5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	0,050	5,680	0,069	1,650
	I7	<i>Handroanthus</i> sp (Ipê)	0,160	5,500	0,218	1,490
PMD1 Entrada da A. A. Fosfatados (V. Mogi)	J2	<i>H.coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<0,040	1,200	0,102	3,070
	J3	<i>Philodendron</i> sp	0,240	0,730	0,071	5,820
	J5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	<0,040	3,780	0,099	5,680
PMD2 E. Rene Fonseca com A.A.Fosfatados	K1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	0,070	5,320	0,076	8,220
VALOR LIMITE ADOTADO OU VALOR DE REFERÊNCIA ⁽¹⁾			0,6	2,0	0,5	2,0

⁽¹⁾ Kabata Pendias (2001)

Tabela 6.2.3b – Concentrações obtidas em mg kg⁻¹ de peso seco para as amostras foliares coletadas na margem direita do Vale do Mogi (PMD3 a PMD9)

Ponto / Local	Nº	Espécie	Cd	Pb	Hg	Ni
PMD3 Estrada René Fonseca, atrás A.A. Fosfatados (V. Mogi)	L1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	0,060	8,160	0,15	2,320
	L3	<i>Philodendron</i> sp	0,260	0,600	0,06	2,810
	L4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	<0,040	3,190	0,088	1,900
PMD4 Estrada René Fonseca, atrás do depósito de gesso da Fosfertil (V. Mogi)	M1a	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	0,060	6,180	0,146	3,040
	M1b	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	<0,040	5,720	0,073	1,940
	M4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	<0,040	2,290	0,056	1,800
	M5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	<0,040	5,050	0,097	1,910
PMD5 Represa da Vale (V. Mogi)	N1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	0,090	7,800	0,241	2,110
	N2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	0,050	3,630	0,102	1,460
	N3	<i>Philodendron</i> sp	0,580	1,880	0,041	5,460
	N4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	0,060	2,730	0,116	2,130
	N5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	0,120	5,650	0,080	2,470
PMD6 Estação Telemétrica Vale do Mogi	O6a	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena A)	0,100	2,960	0,012	2,760
	O6b	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena B)	0,110	4,620	0,012	3,240
	O6c	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena C)	0,080	4,490	0,012	2,060
PMD7 Estrada da Cachoeira do Ribeirão dos Bugres (V. Mogi)	P1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	0,160	12,30	0,098	1,230
	P2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	0,120	5,840	0,113	1,400
	P3	<i>Philodendron</i> sp	0,150	1,120	0,095	1,210
	P4	<i>Psidium guajava</i> (Goiabeira)	0,080	4,170	0,128	1,030
	P5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	0,080	2,890	0,049	2,150
PMD8 Portão P3 (V. Mogi)	Q2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<0,040	2,340	0,076	1,110
PMD9 SAAM P8 (V. Mogi)	R1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	0,060	4,580	0,124	1,010
	R2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	0,050	1,630	0,079	0,710
	R3	<i>Philodendron</i> sp	0,110	1,370	0,027	0,580
	R5	<i>Tibouchina</i> sp (Manacá da Serra)	0,080	6,750	0,060	1,250
VALOR LIMITE ADOTADO OU VALOR DE REFERÊNCIA ⁽¹⁾			0,6	2,0	0,5	2,0

⁽¹⁾ Kabata Pendias (2001)

Tabela 6.2.4 – Concentrações obtidas em mg kg⁻¹ de peso seco para as amostras foliares coletadas na margem esquerda do Vale do Mogi

Ponto / Local	Nº	Espécie	Cd	Pb	Hg	Ni
PME1 300 m SP55 (V. do Mogi)	S1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	<0,040	1,640	0,083	0,503
	S2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	0,050	1,660	0,117	0,570
	S3	<i>Philodendron</i> sp	1,370	1,380	0,066	3,100
PME2 200 m após cruzar o trilho de trem	T2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	<0,040	1,250	0,085	0,330
	T3	<i>Philodendron</i> sp	0,300	1,100	0,078	1,830
PME3 600 m após cruzar o trilho de trem	U2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	0,090	2,680	0,120	0,540
	U3	<i>Philodendron</i> sp	0,78	3,310	0,085	3,890
	U6	<i>Cordyline terminalis</i> (Dracena)	0,500	2,86	0,070	1,150
PME4 1,1 km após cruzar o trilho de trem	V1	<i>Cecropia</i> sp (Embaúba)	<0,040	4,500	0,028	0,890
	V2	<i>H. coronarium</i> (Lírio do Brejo)	0,080	2,380	1,123	0,610
	V3	<i>Philodendron</i> sp	2,380	0,92	0,037	5,460
VALOR LIMITE ADOTADO OU VALOR DE REFERÊNCIA ⁽¹⁾			0,6	2,0	0,5	2,0

(1) Kabata Pendias (2001)

Na margem direita do Rio Mogi foram coletadas vinte e nove amostras foliares, sendo que em vinte e duas os resultados de chumbo ultrapassaram o VR. Destacaram-se os pontos PMD4 (Estrada René Fonseca, atrás da A. A. Fosfatados), PMD6 (Estação Telemétrica Vale do Mogi) e PME3 (600 m após cruzar o trilho de trem), onde todas as amostras foliares mostraram concentrações desse elemento acima do VR.

Na Vila Parisi as duas únicas amostras coletadas também mostraram concentrações de chumbo acima do VR.

Medições realizadas pelo Setor de Amostragem e Qualidade do Ar – EQQA da CETESB demonstram que a concentração de partículas totais em suspensão na Vila Parisi variou de 0,01 µg m⁻³ a 0,07 µg m⁻³. Cabe ressaltar que o padrão de qualidade do ar anual para partículas totais em suspensão é de 0,05 µg m⁻³.

O monitoramento de chumbo na atmosfera realizado pelo Setor de Amostragem e Qualidade do Ar – EQQA, medido nas partículas totais em suspensão, coletadas em Vila Parisi, em 2012, forneceu média anual de 0,04 µg m⁻³, com valor máximo diário de 0,10 µg m⁻³, detectado em outubro de 2012. A média anual foi bastante inferior ao novo padrão de qualidade do ar para chumbo, 0,5 µg m⁻³ (média aritmética anual), estabelecido no Decreto Estadual N° 59.113/2013, com base nos valores orientadores do ar para proteção da saúde humana, da Organização Mundial da Saúde (WHO, 1999).

Para o níquel observou-se concentrações acima do valor limite em 17 amostras foliares, entre $2,11 \text{ mg kg}^{-1}$ a $8,22 \text{ mg kg}^{-1}$, notadamente nas amostras coletadas na margem direita do Rio Mogi.

Na margem esquerda também foram detectadas concentrações de cádmio acima do VR em três amostras de *Philodendron sp.* Uma amostra de *Hedychium coronarium* (Lírio do Brejo) ultrapassou o VLA para mercúrio.

As figuras de 6.2.1 a 6.2.4 mostram os gráficos das concentrações obtidas de cádmio, chumbo, mercúrio e níquel respectivamente, para todas as amostras coletadas em 2012, organizadas pelas diferentes regiões de estudo, a saber: Núcleo Itutinga (PI); Caminho do Mar (PCM); margem esquerda na confluência dos rios Perequê (PRPE) e Cubatão (PRCE); Vila Parisi (PVP), Vale do Mogi na margem direita (PMD) e esquerda (PME) do rio.

Para cádmio (Figura 6.2.1) pode-se visualizar que somente no Vale do Mogi na margem esquerda ocorreram concentrações foliares acima do VR de $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$.

Para o chumbo a preponderância de elevados teores ocorreu no Vale do Mogi, destacando-se a margem direita do rio (Figura 6.2.2).

No caso do mercúrio (Figura 6.2.3) percebem-se concentrações anômalas basicamente na região da margem esquerda da confluência entre os rios Perequê e Cubatão (PRPE e PRCE), próximo à indústria Carbocloro, sendo também obtida concentração acima do VLA em uma amostra na margem esquerda do Rio Mogi (PME4).

O níquel, diferentemente dos demais elementos, mostrou concentrações foliares acima do VR adotado de $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ em mais de 50% das amostras em todas as regiões amostradas (Figura 6.2.4). Este fato pode ser explicado pelo aumento do tráfego de veículos leves e pesados nas regiões de estudo. Além disso, o níquel é um marcador da emissão de poluição devido a queima de combustíveis e de indústrias de petróleo, como refinarias (NAKAZATO *et al.*, 2014). Outro ponto a ser considerado é a possibilidade da região de Cubatão apresentar naturalmente um valor basal superior ao adotado. Este fato só poderá ser esclarecido com coleta de amostras vegetais em outras regiões da Serra do Mar.

Na década de oitenta a CETESB analisou a concentração de alguns elementos metálicos no material particulado que estava acumulado na superfície adaxial de amostras foliares de *Tibulchina pulchra* e *Piper cernuum*. Na primeira espécie foram encontradas maiores concentrações de bário, chumbo, cobre, alumínio, ferro e zinco no Vale do Mogi e níquel no Caminho do Mar, quando comparadas com as concentrações em amostras coletadas no Vale do Quilombo, considerado área de referência. Para *Piper cernuum* constatou-se bário, ferro, zinco e estrôncio no Vale do Mogi e alumínio, chumbo, cobre e níquel no Caminho do Mar (PALOMBO e PALOMBO, 1988).

Figura 6.2.1 – Concentrações foliares de cádmio nas amostras de Cubatão coletadas em 2012

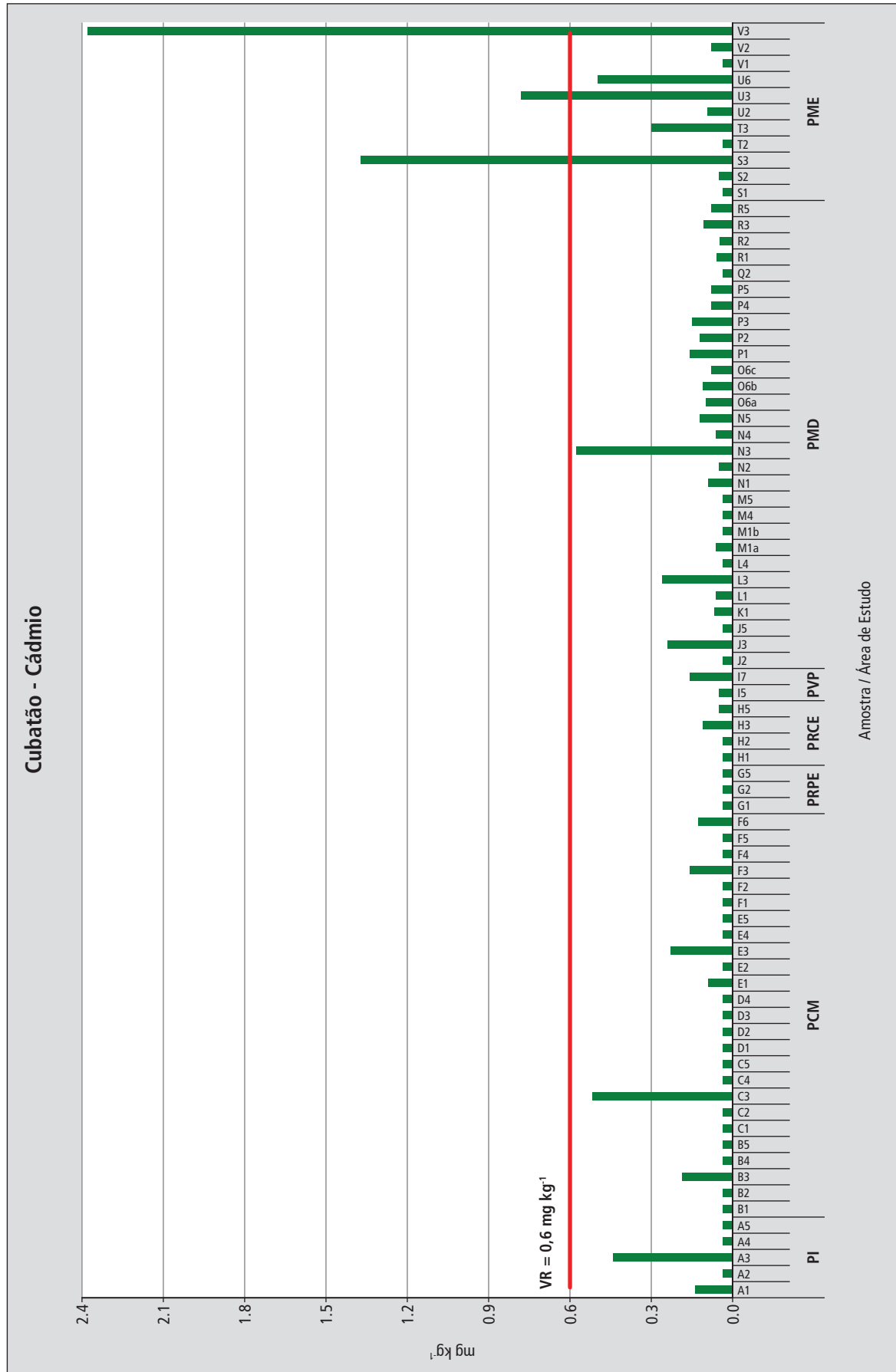


Figura 6.2.2 – Concentrações foliares de chumbo nas amostras de Cubatão coletadas em 2012

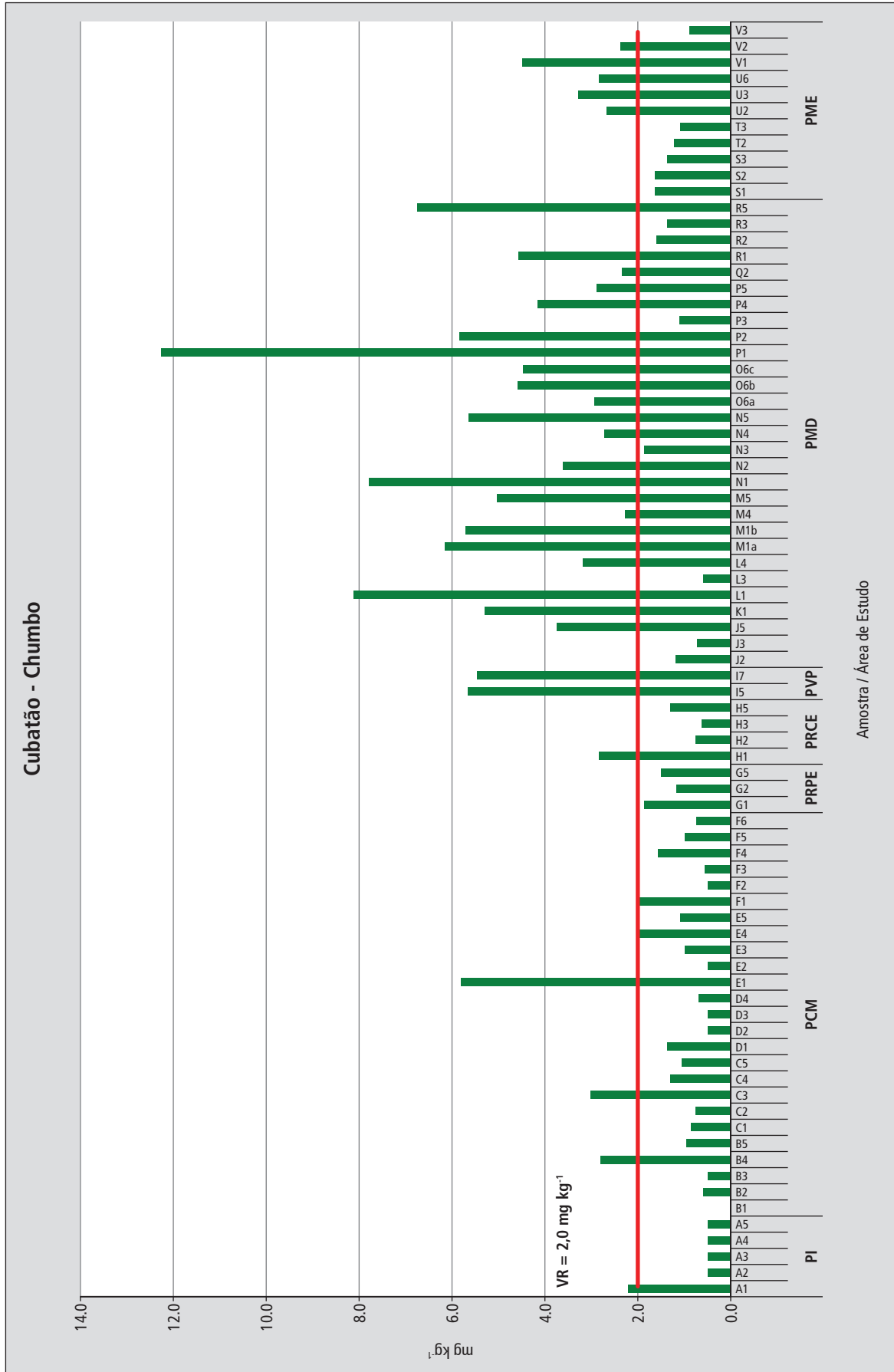


Figura 6.2.3 – Concentrações foliares de mercúrio nas amostras de Cubatão coletadas em 2012

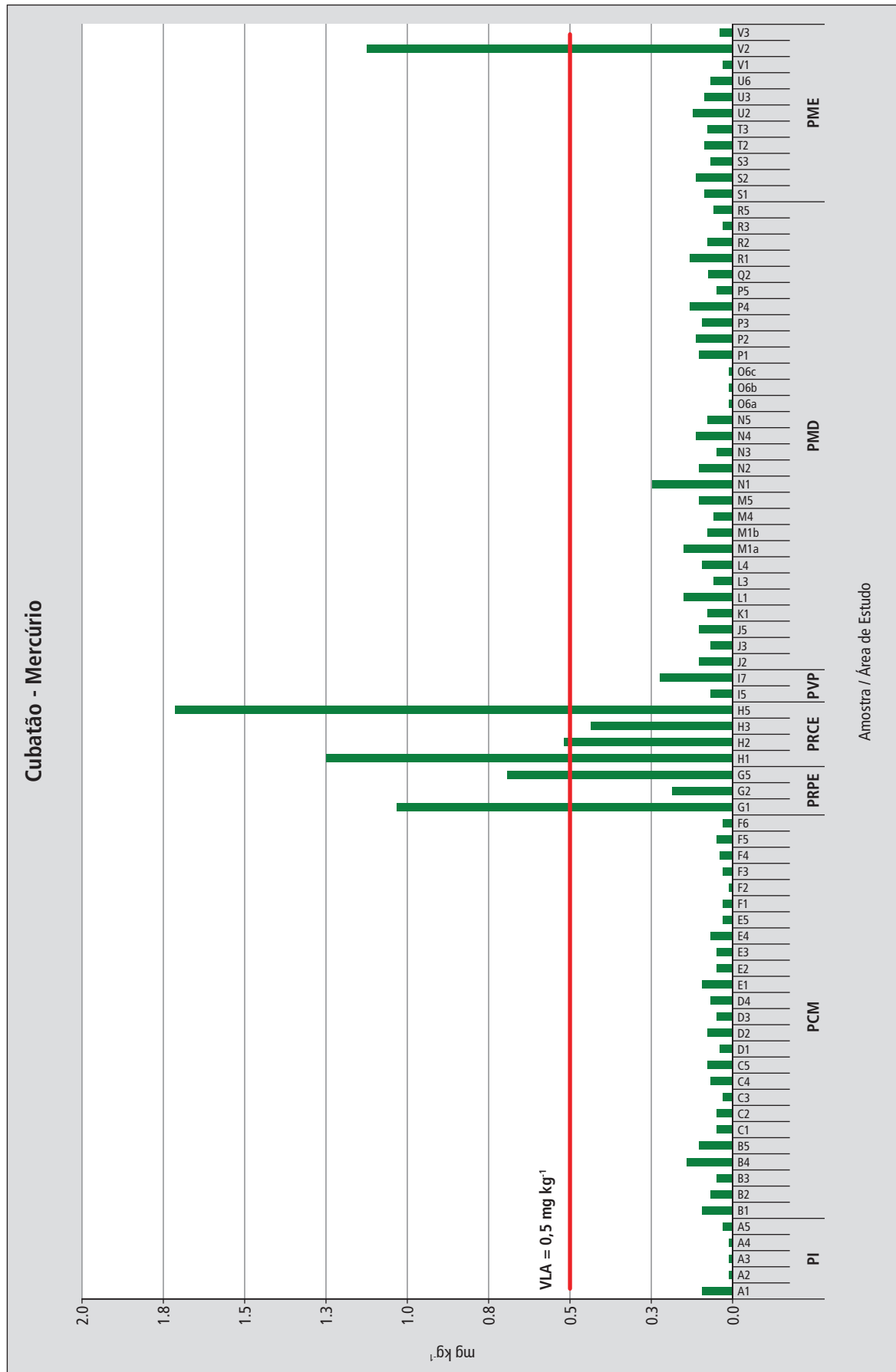
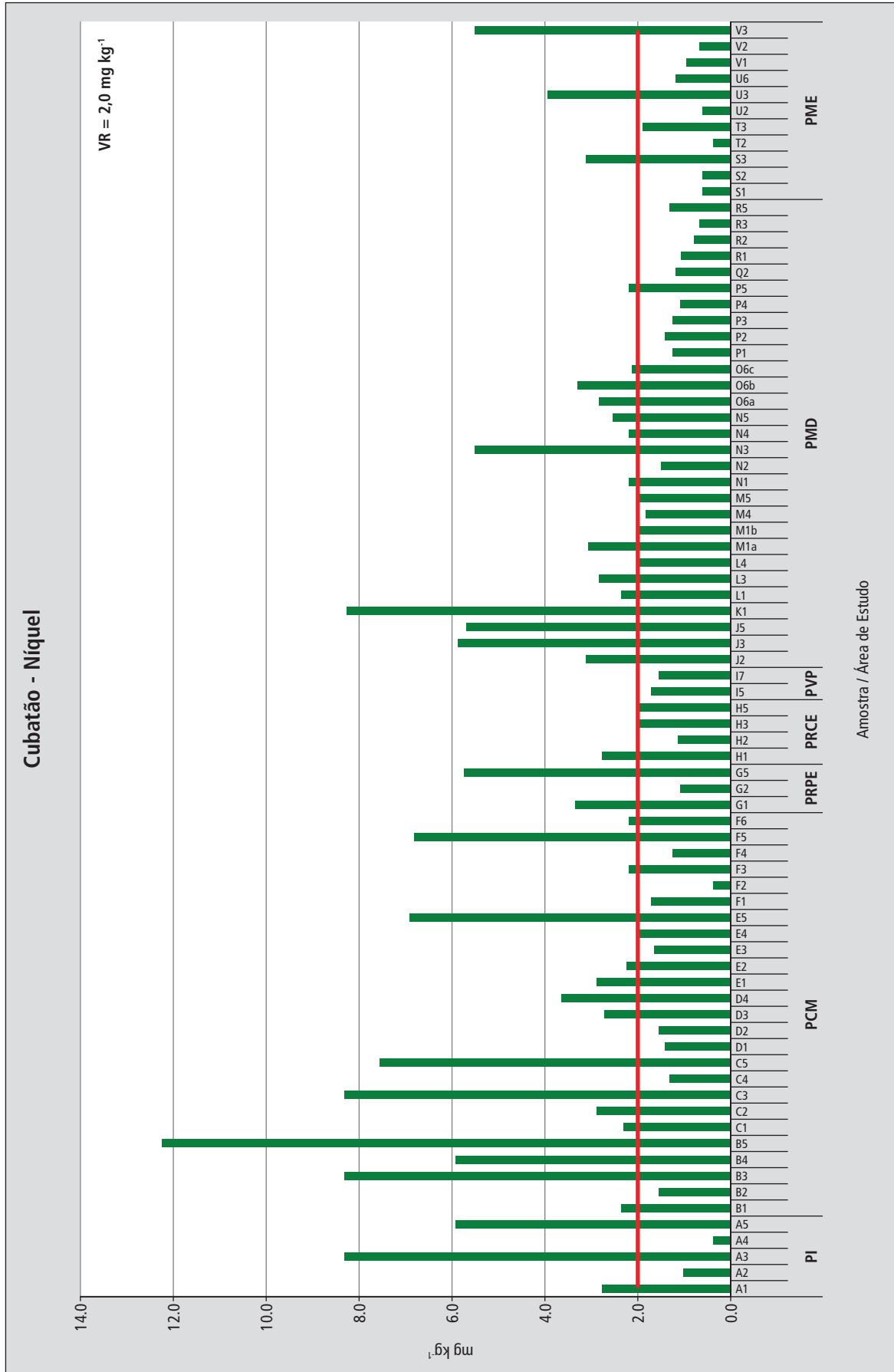


Figura 6.2.4 – Concentrações foliares de níquel nas amostras de Cubatão coletadas em 2012



As figuras de 6.2.5 a 6.2.8 apresentam, respectivamente, para cada elemento metálico analisado, os gráficos dos resultados das cinco espécies mais comumente utilizadas no biomonitoramento passivo da região de Cubatão: *Cecropia* sp (Embaúba), *Hedychium coronarium* (Lírio do Brejo), *Philodendron* sp, *Psidium guajava* (Goiabeira) e *Tibouchina* sp (Manacá da Serra).

Observando estes gráficos é possível notar quais são as espécies que mostraram maior afinidade pelos elementos metálicos analisados. Para cádmio somente *Philodendron* sp apresentou concentrações foliares que ultrapassaram o VR em amostras foliares coletadas na margem esquerda do Rio Mogi (Figura 6.2.5). Contudo, cabe ressaltar, que não foram encontrados indivíduos de *Psidium guajava* (Goiabeira) e *Tibouchina* sp (Manacá da Serra), junto aos pontos da margem esquerda desse rio.

O chumbo se destacou no Vale do Mogi, onde todas as cinco espécies apresentaram pelo menos uma amostra foliar com concentração superior ao VR (Figura 6.2.6). As maiores concentrações foram obtidas para as amostras foliares de *Cecropia* sp (Embaúba) alcançando 12,3 mg kg⁻¹ no ponto da Estrada da Cachoeira do Ribeirão dos Bugres (PMD7). Esta espécie também apresentou elevados teores desse elemento na amostra coletada no Núcleo Itutinga – Vale do Pilões.

A *Tibouchina* sp (Manacá da Serra) também se destacou apresentando concentrações foliares de chumbo acima do VR em Vila Parisi (PVP) e em todas as amostras da margem direita do Rio Mogi.

Os gráficos presentes na figura 6.2.7 mostram que todas as espécies amostradas apresentaram as maiores concentrações foliares de mercúrio nos pontos localizados na margem esquerda do Rio Perequê (PRPE) e junto da confluência com o Rio Cubatão (PRCE), destacando-se *Cecropia* sp (Embaúba) e *Tibouchina* sp (Manacá da Serra). Entretanto, uma amostra de *Hedychium coronarium* (Lírio do Brejo), no ponto PME4, Vale do Mogi – margem esquerda do rio apresentou alto teor deste elemento.

Todas as cinco espécies com maior frequência de coleta no biomonitoramento passivo de Cubatão apresentaram concentrações foliares de níquel acima do VR em pelo menos um ponto (Figura 6.2.8). A maior concentração foi para o *Tibouchina* sp no ponto Escorregamento no Caminho do Mar (PCM1).

Apesar do ponto Núcleo Itutinga (PI) ser considerado o ponto de referência, as amostras de *Cecropia* sp (Embaúba), *Philodendron* sp e *Tibouchina* sp (Manacá da Serra) apresentaram elevadas concentrações de níquel.

Figura 6.2.5 – Concentrações foliares de cádmio por espécie nas diferentes áreas em Cubatão

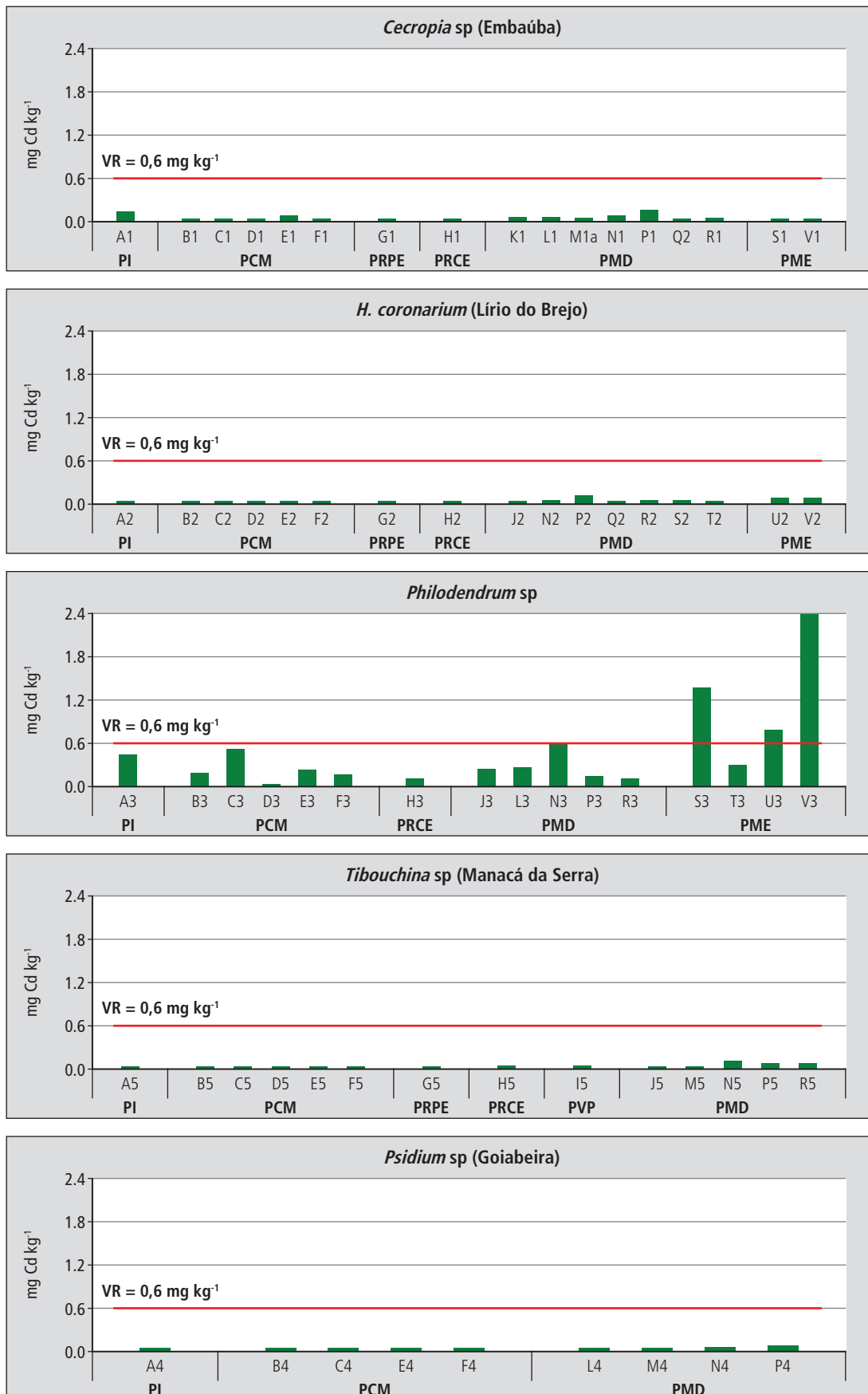


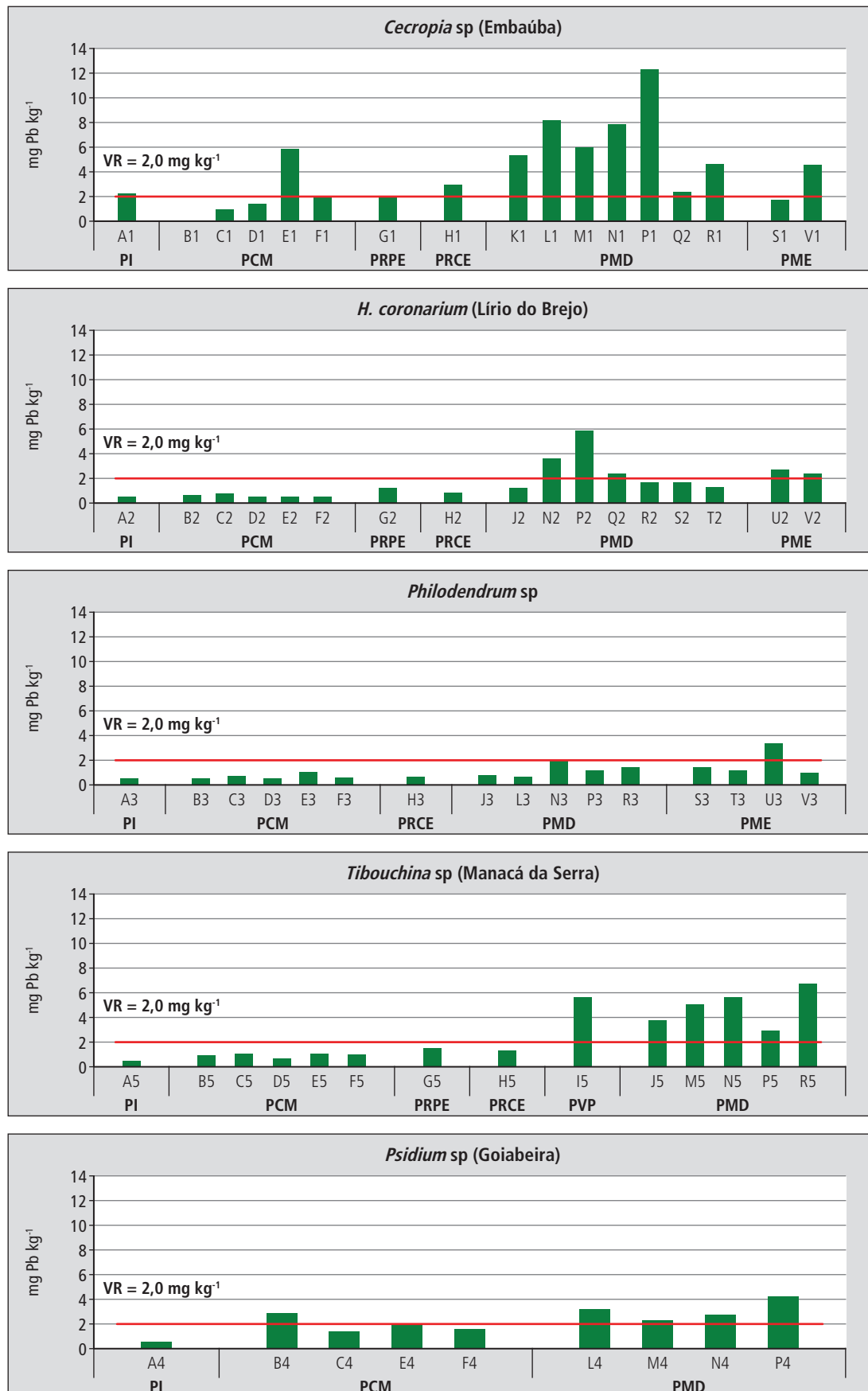
Figura 6.2.6 – Concentrações foliares de chumbo por espécie nas diferentes áreas em Cubatão


Figura 6.2.7 – Concentrações foliares de mercúrio por espécie nas diferentes áreas em Cubatão

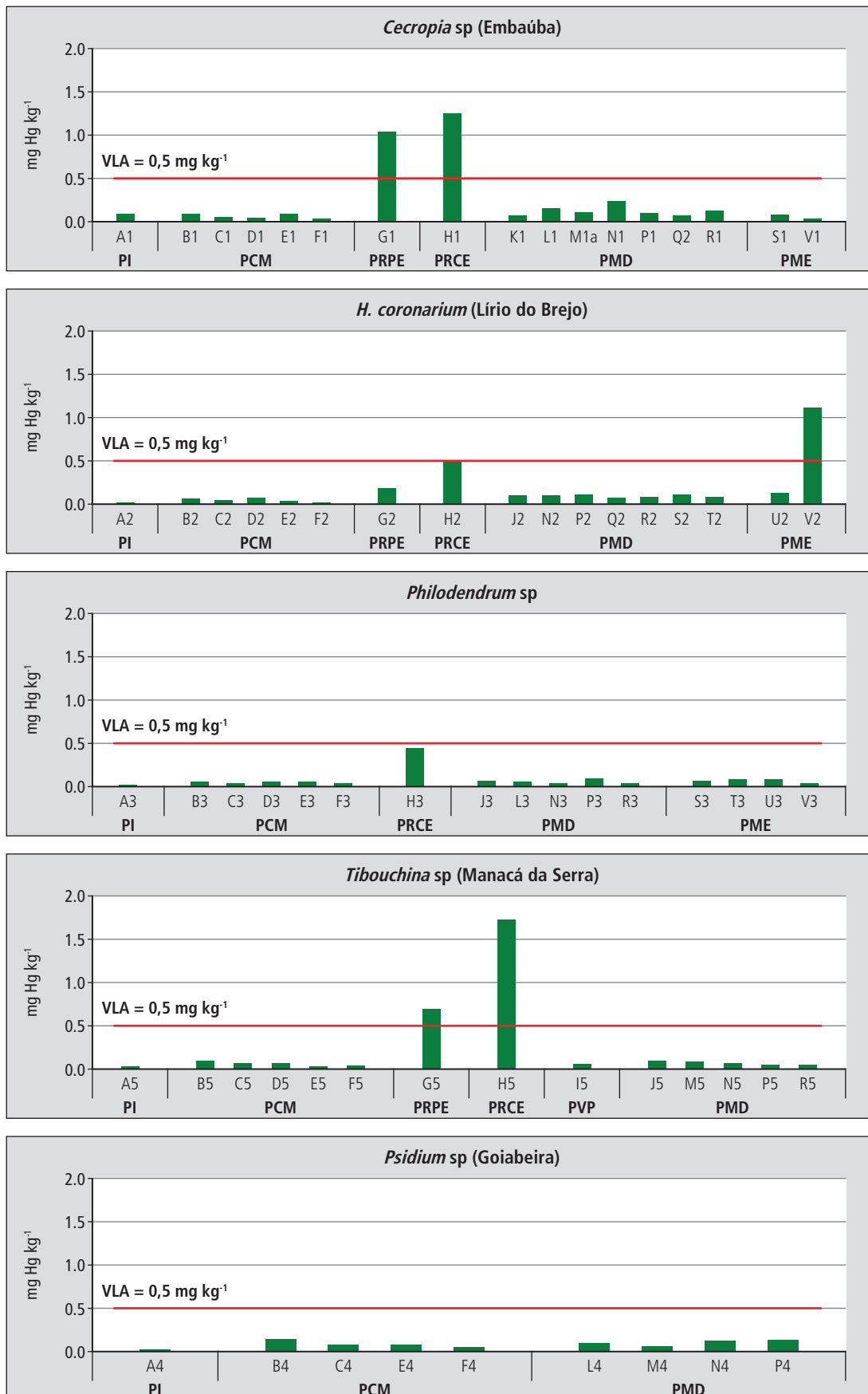
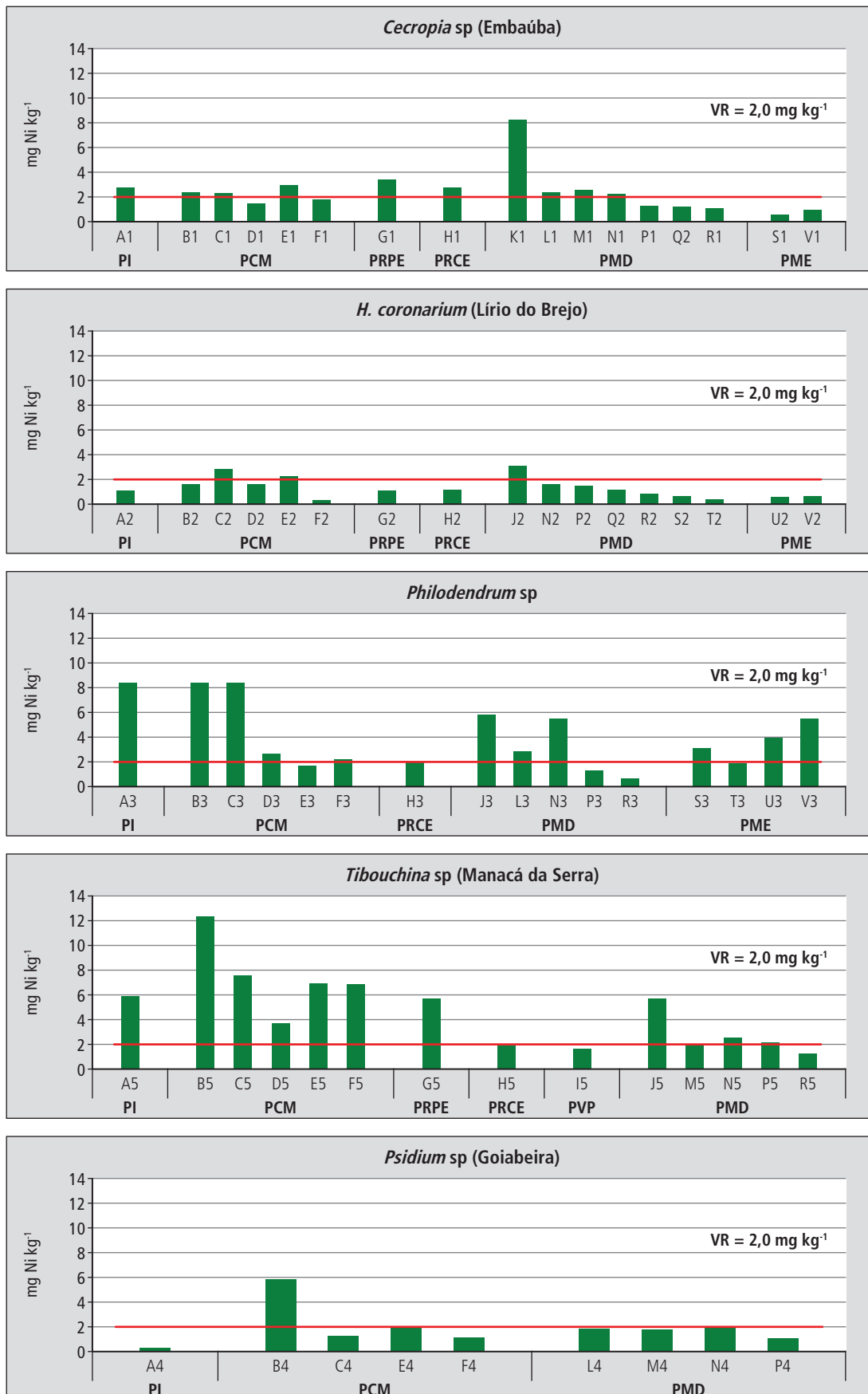


Figura 6.2.8 – Concentrações foliares de níquel por espécie nas diferentes áreas em Cubatão



6.3 Resultados do biomonitoramento ativo

A tabela 6.3.1 apresenta os resultados obtidos de cádmio, mercúrio, níquel e chumbo para as amostras foliares da primeira e segunda campanha do biomonitoramento ativo com exposição de plantas de *Cordyline terminalis* (Dracena) por 21 dias.

Tabela 6.3.1 – Concentrações foliares em *Cordyline terminalis* (Dracena) obtidas antes (Inicial) e após a exposição de 21 dias, para as duas campanhas de biomonitoramento ativo - 2012

Ponto de Biomonitoramento	mg kg ⁻¹ peso seco							
	Cádmio		Chumbo		Mercúrio		Níquel	
	Inicial	Coleta 21 dias	Inicial	Coleta 21 dias	Inicial	Coleta 21 dias	Inicial	Coleta 21 dias
PRIMEIRA CAMPANHA (AGOSTO)								
PI – Núcleo Itutinga (Pilões)	0,19	0,05	<0,50	<0,50	-	0,013	<0,30	<0,30
PCM2 – Caixa 10 (C. Mar)	0,12	0,06	<0,50	<0,50	0,051	0,016	<0,30	<0,30
PVP – E. Telem. Vila Parisi	0,15	0,10	<0,50	<0,50	0,063	0,021	<0,30	<0,30
PMD5 – E. Telem. Vale do Mogi	0,06	0,04	<0,50	0,59	0,005	0,013	1,030	0,86
PMD6 - R. Vale (Mogi)	0,14	0,06	<0,50	<0,50	-	0,019	<0,30	<0,30
PMD7 – E. Cachoeira (Mogi)	0,08	<0,04	<0,50	0,52	0,0165	0,0195	0,61	0,57
SEGUNDA CAMPANHA (SETEMBRO)								
PI – Núcleo Itutinga (Pilões)	0,09	0,06	<0,50	<0,50	0,014	0,007	<0,30	<0,30
PCM2 – Caixa 10 (C. Mar)	0,05	0,04	<0,50	<0,50	0,009	0,010	<0,30	0,42
PVP – E. Telem. Vila Parisi	0,10	0,04	<0,50	0,64	0,016	0,009	<0,30	<0,30
PMD5 – E. Telem. Vale do Mogi	<0,04	0,04	<0,50	1,18	-	0,017	<0,30	<0,30
PMD6 – R. Vale (Mogi)	0,12	0,12	<0,50	0,67	0,013	0,013	0,69	0,48
PMD7 – E. Cachoeira (Mogi)	0,05	<0,04	<0,50	0,55	0,022	0,011	0,72	0,55

Os resultados mostraram que na maioria dos pontos não houve bioacumulação dos elementos metálicos ou o acúmulo foi muito pequeno.

Na primeira campanha, só ocorreram pequenos acréscimos de concentração de mercúrio em dois pontos do Vale do Mogi: PMD5 (Estação Telemétrica Vale do Mogi) e PMD7 (Estrada da Cachoeira Ribeirão dos Bugres). Na segunda campanha realizada em setembro, houve acréscimo para o chumbo nos pontos da Vila Parisi e Vale do Mogi.

Cabe observar que esta espécie vegetal é utilizada internacionalmente como bioindicadora de fluoretos, mas não como bioindicadora de metais. Nesse monitoramento, o objetivo foi avaliar seu potencial como bioindicadora de metais, uma vez que já estava sendo exposta para biomonitoramento de fluoreto.

O tempo de exposição da *Cordyline terminalis* pode não ter sido suficiente para avaliar o potencial de bioacumulação foliar de elementos metálicos na região, no entanto, nos próximos monitoramentos pretende-se selecionar outra espécie vegetal, visto que ela não é utilizada internacionalmente para esse fim.

Nakazato *et al.* (no prelo) realizaram entre 2009 e 2012 biomonitoramento ativo no Caminho do Mar e no Vale do Pilões com plantas de *Lolium multiflorum*, expostas por 28 dias, para análise foliar de 37 elementos químicos e concluíram que, a metodologia desenvolvida foi efetiva para avaliar a distribuição espacial e temporal desses elementos, sendo verificado bioacumulação foliar de Al, Co, Cr, Cu, K, N, Ni, V, e Zn no Caminho do Mar, que estão associados à implantação do novo processo produtivo da Refinaria Presidente Bernardes.

6.4 Síntese dos resultados

No inverno de 2012 foi realizado biomonitoramento passivo para determinação da concentração foliar de cádmio, chumbo, mercúrio e níquel sendo que a síntese dos resultados encontra-se, respectivamente, nas figuras 6.4.1 a 6.4.4.

Avaliando-se estas figuras pode-se concluir que houve notadamente bioacumulação foliar de:

- Cádmio na margem esquerda do Rio Mogi.
- Chumbo na margem direita do rio e fundo do Vale do Mogi e na Vila Parisi.
- Mercúrio no fragmento de mata localizado no morro próximo da margem esquerda da região de confluência dos rios Perequê e Cubatão.
- Níquel em todos os pontos, embora haja uma preponderância desse elemento no Caminho do Mar.

Os resultados obtidos quando comparados com os valores adotados indicam que a poluição aérea está influenciando a vegetação nativa de Cubatão, principalmente no fragmento de mata localizado na margem esquerda do Rio Perequê, junto com a confluência do Rio Cubatão, visto que o VLA para mercúrio se refere à concentração fitotóxica para espécies sensíveis. Como este elemento tem potencial de se biomagnificar na cadeia trófica, o impacto pode afetar o ecossistema florestal desse fragmento. A Carbocloro a partir de dezembro de 2013 vem alterando o sistema de controle de poluição atmosférica para reduzir a emissão de mercúrio. Os prováveis benefícios dessas medidas serão avaliados no próximo biomonitoramento.

Cabe destacar também a bioacumulação foliar de chumbo no Vale do Mogi acima do VR, resultado não esperado para os pontos localizados na margem direita do rio. Este fato pode estar relacionado à deposição advinda da circulação atmosférica específica desse vale, que ao amanhecer pode apresentar uma massa de ar estável.

O Caminho do Mar apresentou maior número de amostras com concentrações elevadas de níquel. Este resultado é coerente com aquele obtido na década de noventa, quando foram detectadas maiores concentrações de níquel no material particulado coletado na superfície adaxial de amostras foliares dessa região, em comparação aos vales do Perequê, Quilombo e Mogi (PALOMBO e PALOMBO, 1996).

Cabe observar, entretanto, que todas as regiões amostradas em 2012 apresentaram resultados elevados de níquel, o que pode estar relacionado a fontes de poluição móveis. Por outro lado, o VR adotado pode não estar adequado para comparação com as concentrações foliares basais da região, motivo pelo qual se pretende coletar amostras vegetais em outros locais do estado para verificação.

No Núcleo Itutinga-Pilões do Parque Estadual da Serra do Mar (Vale do Pilões), área considerada como referência da região, foram encontradas concentrações foliares acima do VR para chumbo em uma amostra e para níquel em três. Novas campanhas devem ser realizadas para avaliar este fato.

Quanto à sensibilidade das espécies amostradas, *Philodendron* sp foi a única que bioacumulou cádmio, enquanto que *Cecropia* sp (Embaúba) e *Tibouchina* sp (Manacá da Serra) foram os vegetais que apresentaram maior bioacumulação para chumbo e mercúrio.

Duas espécies, *Tibouchina* sp (Manacá da Serra) e *Philodendron* sp apresentaram as maiores concentrações foliares de níquel.

Dentre as cinco espécies monitoradas, *Psidium guajava* (goiabeira) pode ser considerada a menos sensível, pois foi aquela que apresentou menor bioacumulação foliar para os quatro elementos metálicos.

Nenhuma campanha do biomonitoramento ativo utilizando *Cordyline terminalis* (Dracena) mostrou bioacumulação significativa, entretanto este fato pode estar relacionado ao escopo metodológico utilizado.

Nakazato (2014), por exemplo, que avaliou a bioacumulação de metais no Caminho do Mar e no Vale do Pilões utilizou como plantas bioindicadoras *Lolium multiflorum* ssp. *italicum* cv (Lema) exposta por 28 dias e *Tibouchina pulchra* (Manacá da Serra) e *Psidium guajava* (goiabeira) expostas por 84 dias. Este autor concluiu que a espécie mais adequada para o biomonitoramento de metais foi o *Lolium multiflorum*, no entanto o autor ressalta a importância ecológica de se trabalhar com espécies típicas do local e conclui que a melhor associação de duas espécies para esta região seria o *Lolium multiflorum* e *Tibouchina pulchra*.

Figura 6.4.1 – Síntese dos resultados do biomonitoramento de cádmio, no município de Cubatão - 2012

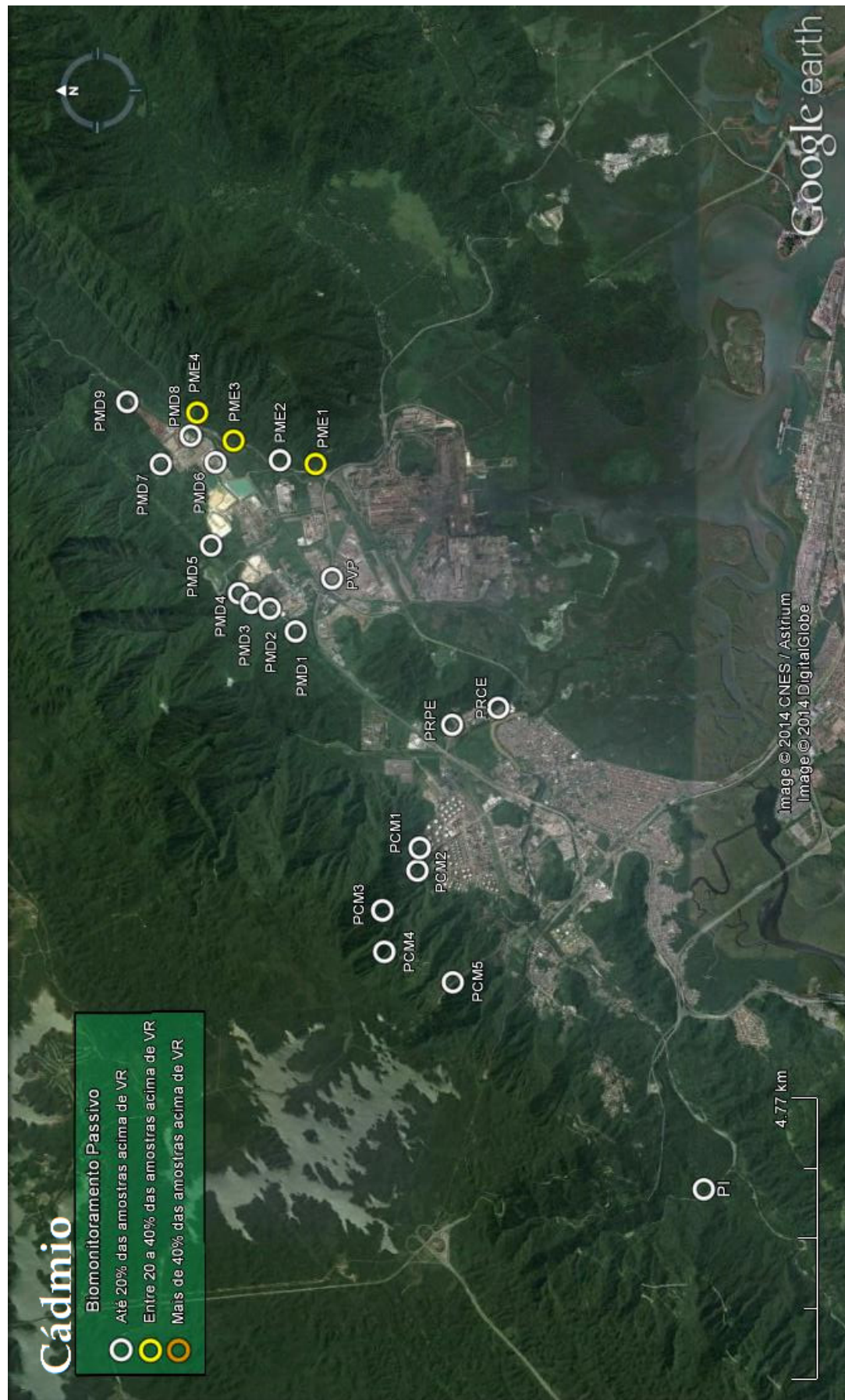


Figura 6.4.2 – Síntese dos resultados do biomonitoramento de chumbo, no município de Cubatão - 2012



Figura 6.4.3 – Síntese dos resultados do biomonitoramento de mercúrio, no município de Cubatão - 2012

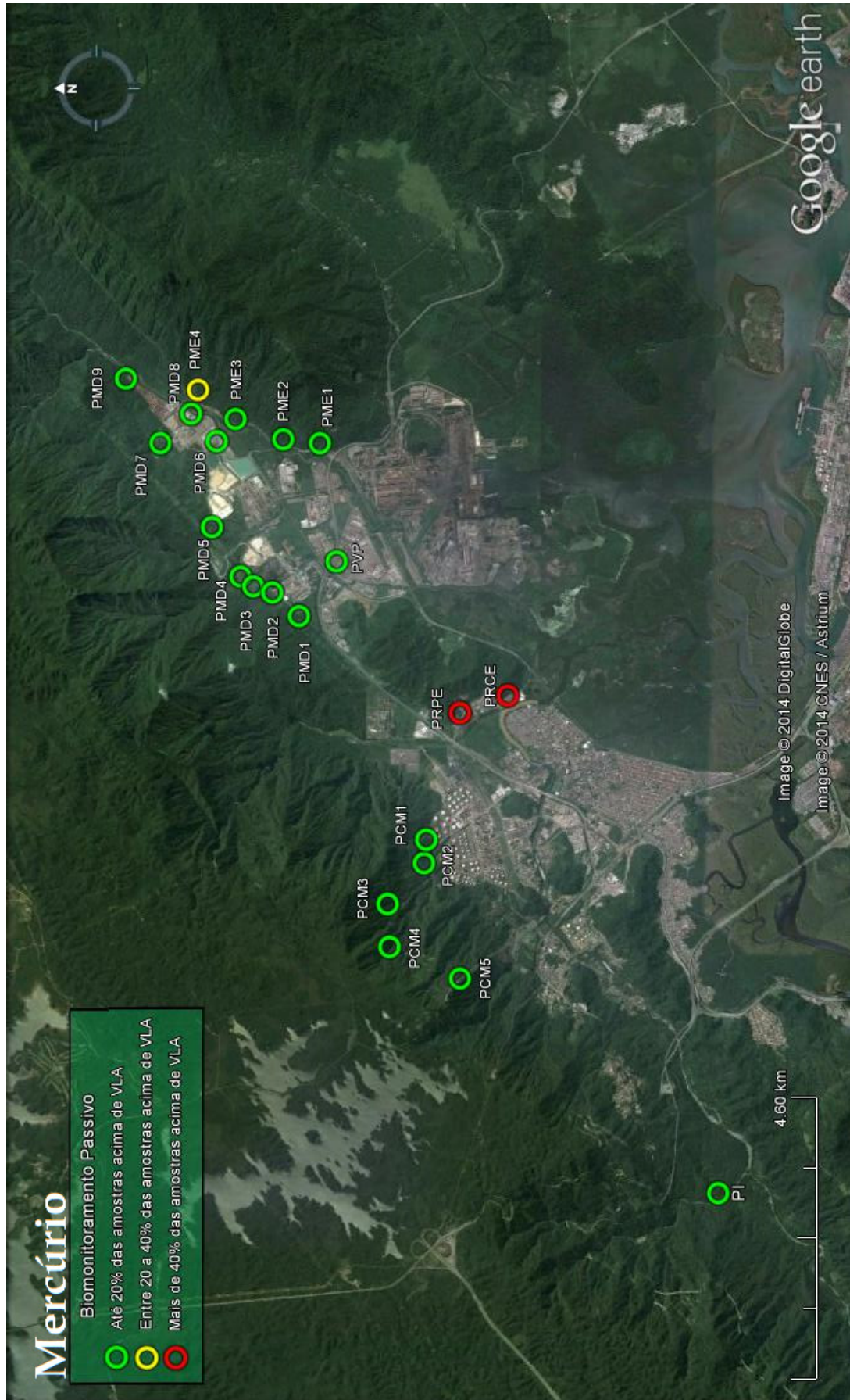
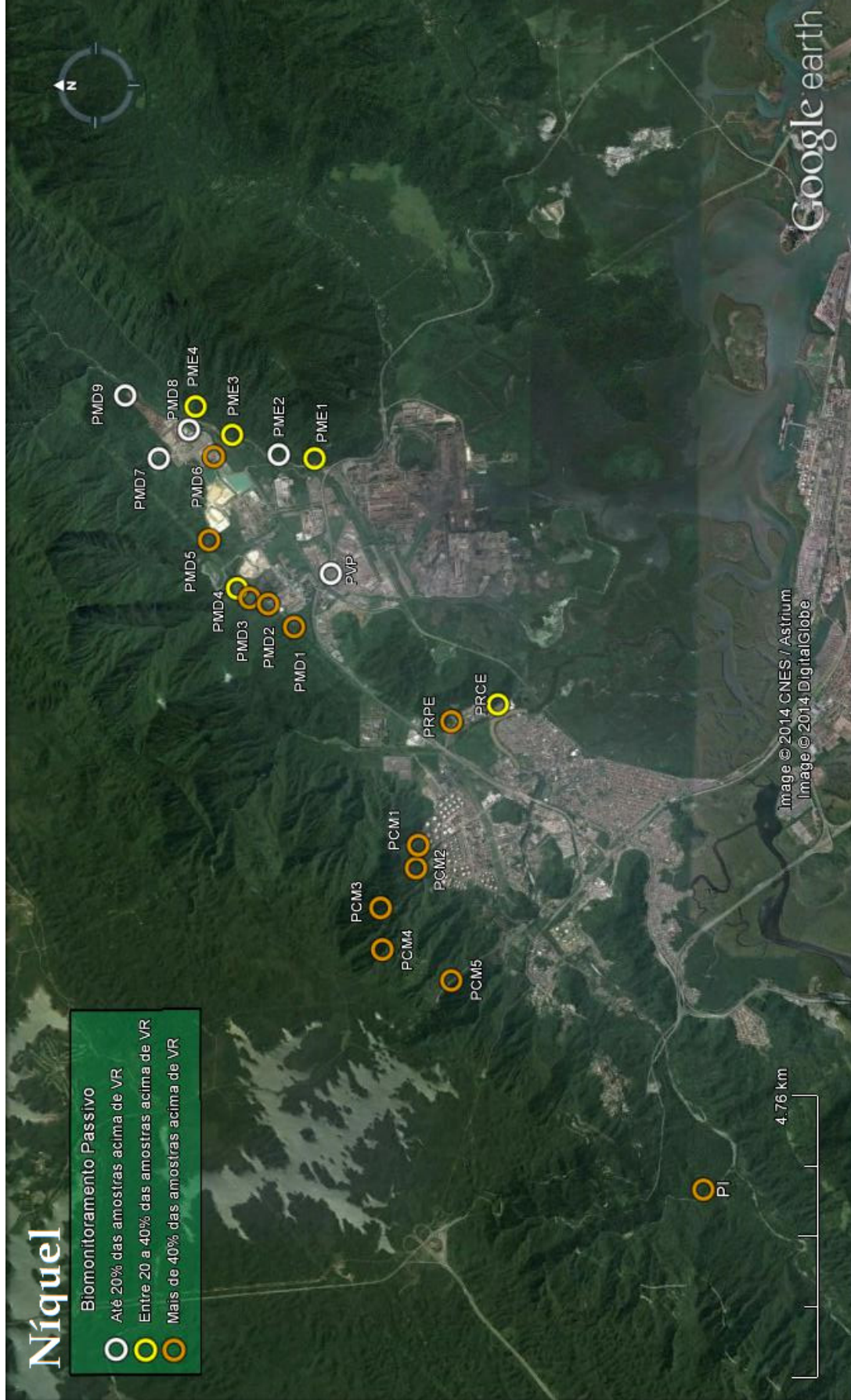


Figura 6.4.4 – Síntese dos resultados do biomonitoramento de níquel, no município de Cubatão - 2012



7 • Considerações finais

O biomonitoramento da vegetação realizado em 2012 dá continuidade ao diagnóstico sobre o potencial de fitotoxicidade das emissões atmosféricas de fluoretos, advinda do Polo Industrial de Cubatão. Esse tipo de biomonitoramento é realizado desde 1998 com periodicidade de quatro (4) anos.

Em 2012 a metodologia analítica para fluoreto foi aprimorada, ocorrendo também aumento no número de pontos amostrais: para o biomonitoramento passivo ampliou-se a amostragem no Vale do Mogi; para o biomonitoramento ativo, inseriu-se um ponto no Caminho do Mar e alterou-se a localização de um ponto no Vale do Mogi.

Além do fluoreto, pela primeira vez a CETESB analisou nas amostras foliares os principais elementos metálicos: cádmio, chumbo, mercúrio e níquel. Nesse caso, consideraram-se novas regiões de estudo, devido à tipologia industrial encontrada em Cubatão.

Os resultados obtidos em 2012 nas amostras foliares mostraram bioacumulação, quando comparados aos valores adotados como referência.

As concentrações de mercúrio, em sua maioria na confluência dos rios Perequê e Cubatão, foram superiores ao valor de fitotoxicidade para espécies sensíveis descrito na literatura e, desta forma, indicam que pode haver efeitos prejudiciais à vegetação nessa região.

A alteração no sistema de controle de poluição atmosférica da indústria responsável pela emissão de mercúrio na atmosfera, iniciada em 2013, com objetivo de redução do volume de poluentes emitidos, deverá refletir favoravelmente na diminuição do potencial de fitotoxicidade dessa substância na região.

No Vale do Mogi, o biomonitoramento passivo indicou maior teor foliar de fluoreto na margem direita do rio, no ponto PMD2, indicando a necessidade de inserção de um ponto do biomonitoramento ativo nesse local. Os resultados do biomonitoramento ativo de 2012, nesse vale, mostraram acréscimo no acúmulo foliar de fluoretos, quando comparados com os resultados obtidos em 2008, demonstrando aumento do potencial de ocorrência de efeitos prejudiciais à vegetação.

Esse acréscimo também foi verificado na Vila Parisi, local entre todas as regiões monitoradas, em Cubatão, que apresentou as mais elevadas concentrações foliares de fluoretos no biomonitoramento ativo.

Para chumbo, as maiores taxas de bioacumulação foliar foram encontradas nas amostras da margem direita do rio e do fundo do vale do Rio Mogi e da Vila Parisi; condição que deverá ser avaliada na próxima campanha de biomonitoramento.

No caso do Caminho do Mar, verificou-se tendência de acréscimo na acumulação de fluoreto associada à cota topográfica do ponto amostral, quanto maior a altitude maior a concentração. A ampliação de um ponto em altitude mais elevada é recomendada em biomonitoramentos futuros.

O Caminho do Mar apresentou o maior número de amostras foliares com concentrações de níquel superiores ao Valor de Referência. Esse elemento é considerado marcador das emissões advindas da queima de combustíveis e refinarias. Contudo, todas as regiões amostradas em Cubatão, inclusive a área de referência, apresentaram amostras com elevadas concentrações desse metal. Este fato pode estar relacionado ao valor adotado da literatura para comparação, que pode não estar adequado. Para avaliar essa hipótese pretende-se promover um estudo comparativo a partir da ampliação de coleta de amostras em outras regiões do estado de São Paulo.

A tendência de aumento das concentrações de fluoretos foliares, apesar das ações de controle que mantém a emissão das indústrias dentro dos padrões permitidos pela legislação, indica que o incremento da produção industrial de fertilizantes, ao longo dos anos, resultou também no aumento do volume total de fluoreto gasoso emitido na atmosfera, ampliando o potencial de efeitos nocivos à vegetação. Essa tendência deve ser vista com cautela, em decorrência da alteração de metodologia analítica realizada em 2012, que pode dificultar a comparação com resultados pretéritos. Os monitoramentos futuros poderão contribuir para essa avaliação.

Com relação aos resultados acima dos valores adotados para fluoreto, níquel e chumbo obtidos em amostras foliares coletadas no Vale do Pilões, área historicamente considerada como de referência, torna-se necessário a seleção de outro local com menor influência de poluentes atmosféricos.

Com base nos resultados descritos nesse relatório, considera-se importante ampliar a frequência do biomonitoramento da vegetação em Cubatão, para uma campanha a cada três (3) anos, tanto para fluoreto como para elementos metálicos avaliados.

8 • Referências

AB'SABER, A. A Serra do Mar na região de Cubatão: avalanches de janeiro de 1985 - a ruptura do equilíbrio ecológico da Serra de Paranapiacaba e a poluição industrial. In: SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMAS DA COSTA SUL E SUDESTE BRASILEIRA, 1987, São Paulo. **Síntese dos conhecimentos...** São Paulo: ACIESP, v. 2, p. 74-116, 1987.

ADRIANO, D.C. **Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals.** 2nd ed. New York: Springer-Verlag, 2001.

AIDAR, M.P.M.; POMPÉIA, S.L.; CHIMELO, J.P. Espécies arbóreas da Serra do Mar sensíveis à poluição atmosférica do Pólo Industrial de Cubatão. In: SEMINÁRIO DE INTEGRAÇÃO TÉCNICA SOBRE POLUIÇÃO E A SERRA DO MAR, 1., 1988, São Paulo. **Anais...** São Paulo: SMA/CETESB, 1988.

ALONSO, C.D.; GODINHO, R. A evolução da qualidade do ar em Cubatão. **Química Nova**, v.15, n.2, 1992.

ARDNT, U.; FLORES, F., WEINSTEIN, L. **Efeitos do flúor sobre as plantas:** diagnose de danos na vegetação do Brasil. Porto Alegre: Ed. UFRGS, 1995. 153 p.

AUGUSTO FILHO, O. Mass movement risk zoning: priority areas to reforestation of Serra do Mar slopes at the Cubatão area, São Paulo State, Brasil. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON GEOENGINEERING, 96., 1989, Torino, Itália. **Proceedings...** Torino: Suolosottosuolo, 1989. v.1, p. 17-24.

BENEVIDES, M.P.; GALLEGOS, S.M.; TOMARO, M.L. Cadmium toxicity in plants. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, Londrina, v.17, n.1, p. 21-34, jan./mar. 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/bjpp/v17n1/a03v17n1.pdf>>. Acesso em: fev. 2014.

CALGAROTO, N.S. **Efeitos fisiológicos do mercúrio em plantas de *Pfaffia glomerata* (Spreng.) Pedersen.** 2009. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Agronomia, Universidade Federal de Santa Maria, RS, 2009. Disponível em: <http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=135053>. Acesso em: fev. 2014.

CETESB (São Paulo). **A degradação da vegetação da Serra do Mar em Cubatão:** relatório preliminar. São Paulo, 1984. 56 p.

_____. **Enriquecimento de florestas secundárias afetadas por poluição atmosférica de Cubatão:** resultados do primeiro ano de monitoramento. São Paulo, 1995.

_____. **Resultados preliminares do diagnóstico da contaminação de espécies vegetais da Mata Atlântica, Cubatão - SP, por poluição atmosférica.** São Paulo, 1995.

_____. **Curso Diário do Grau de Abertura Estomática da Espécie Bioindicadora *Cordyline terminalis*.** São Paulo, 1996.

_____. **Análise química foliar do teor de fluoreto, macro e micro nutrientes em espécies vegetais da Serra do Mar, envasadas em áreas experimentais:** Cubatão-SP, biomonitoramento ativo. São Paulo, 1996.

_____. **Monitoramento de desenvolvimento das espécies da Mata Atlântica introduzidas em três bosques experimentais em Cubatão – SP 1996 a 1999.** São Paulo. 2000. 110p.

_____. **Avaliação dos fluoretos gasosos na atmosfera da região de Cubatão 2000.** São Paulo, 2001.

_____. **Revisão da metodologia de monitoramento ativo de fluoreto com o bioindicador *Cordilyne terminalis*.** São Paulo, 1998. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: fev. 2014.

_____. **Decisão de Diretoria nº 387/2010/P,** de 20 de dezembro de 2010. Dispõe sobre os procedimentos para licenciamento de fábricas de baterias chumbo ácido. São Paulo, 2010. 37 p. + anexos.

_____. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 1992.** São Paulo, 1993. 120p. (Série Relatórios). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/relatorios/1992.pdf>>. Acesso em: fev. 2014.

_____. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2009.** São Paulo, 2010. 290p. (Série Relatórios). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: fev. 2014.

_____. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2010.** São Paulo, 2011. 234p. (Série Relatórios). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: fev. 2014

_____. **Qualidade do Ar e da Vegetação – Fluoretos no Município de Cubatão.** Informação Técnica 01/11/EQQA/EQAA, 2011, 30p.

_____. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2012.** São Paulo, 2013. 123p. (Série Relatórios). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>>. Acesso em: fev. 2014.

_____. **Cádmio e seus compostos.** São Paulo, 2012a. (FIT - Ficha de Informação Toxicológica). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf>>. Acesso em: maio 2013.

_____. **Mercúrio e seus compostos.** São Paulo, 2012b. (FIT - Ficha de Informação Toxicológica). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/mercurio.pdf>>. Acesso em: maio 2013.

_____. **Níquel e seus compostos.** São Paulo, 2012c. (FIT - Ficha de Informação Toxicológica). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/niquel.pdf>>. Acesso em: maio 2013.

_____. **Chumbo e seus compostos.** São Paulo, 2012d. (FIT - Ficha de Informação Toxicológica). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/chumbo.pdf>>. Acesso em: maio 2013.

_____. **Decisão de Diretoria 045/2014/E/C/I**, de 20 de fevereiro de 2014. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo em substituição aos Valores Orientadores de 2005 e dá outras providências. São Paulo, 2014.

DOMINGOS, M., KLUMPP, A.; KLUMPP, G. Air pollution impact on the Atlantic Forest in the Cubatão region, SP, Brazil. **Ciência e Cultura (SBPC)**, São Paulo, v. 50, p.230-236, 1998.

DOMINGOS, M.; LOPES, M.I.M.S.; VUONO, Y.A. Nutrient cycling disturbance in Atlantic Forest sites affected by air pollution coming from the industrial complex of Cubatão, Southeast Brazil. **Revista Brasileira de Botânica**, São Paulo, v. 23, n. 3, p. 77-85, 2000.

FIALHO, R. C. **Acumulação foliar de fluoretos e seu significado ecológico em espécies arbóreas da Mata Atlântica, Cubatão - SP**. 1997. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

FRANZARING, J.; KLUMPP, A. Perspectives in biomonitoring of air pollutants with plants. In: IUPPA WORLD CLEAN AIR CONFERENCE, 13., 2004, London. **Conference Proceedings...** West Sussex, 2004. Invited oral presentation.

GAETA, M.M.; MARTINS, S.E.; MENDONÇA, POMPÉIA, S.L.; R.R.; SINISGALLI, P.A.A.. Aspectos fitossociológicos da vegetação da Serra do Mar degradada pela poluição de Cubatão. In: SEMINÁRIO DE INTEGRAÇÃO TÉCNICA SOBRE POLUIÇÃO E A SERRA DO MAR, 1., 1988, São Paulo. **Anais...** São Paulo: SMA/CETESB, 1988.

GALVÃO FILHO, J.B.; RODRIGUES, A.A.; SHIRAIVA, N. Dois anos de controle da poluição ambiental em Cubatão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 13., 1985, Maceió. **Anais...** Maceió, AL: ABES, 1985.

GARREC, J.P.; PLEBIN, R.; LHOSTES, A.M. Influence du fluor sur la composition minerale de aiguilles polluées de sapin (*Abies alba* Mill.). **Environm. Pollut.**, Oxford, GB, v. 13, n. 3, p. 159-167, July 1977.

GHOLAMI, A.; AMINI, H.; KAR, S. Appraisal of berry tree (*Morus alba*) as a biomonitor of heavy metal contamination in Esfahan, Iran. **Int. J. Agri. Sci.**, Cairo, v. 4, n. 9, p. 578-581, 2012.

GUIMARÃES, M.A.; SANTANA, T.A., SILVA, E.V.; ZENZEN, I.L., LOUREIRO, M.E. Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas. **Revista Trópica: Ciências Agrárias e Biológicas**, Chapadinha, MA, v. 1, n. 3, p. 58-68, 2008.

HARMENS, H.; MILLS, G; HAYES, F.; NORRIS, D. **Air pollution and vegetation: ICP vegetation annual report 2011/2012**. Wales: ICP/Centre for Ecology & Hydrology, 2012. Disponível em: <http://icpvegetation.ceh.ac.uk/publications/documents/ICPVegetationannualreport2011-12_Final_000.pdf>. Acesso em: fev. 2014.

ICPFORESTS. The Condition of Forest in Europe. 2012. 21p. Disponível em: <www.icp-forests.org/pdf/ER2012.pdf> Acesso em: ago. 2014

JACOBSON, J.S.; WEINSTEIN, L.H.; MCCUNEC, D.C.; HITCHCOCK, A.E. The accumulation of fluorine by plants. **Journal of Air Pollution Control Association**, Pittsburgh, v. 16, n. 8, p. 412-417, 1966. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/00022470.1966.10468494>. Acesso em: fev. 2014.

JACOBSON, J.S.; HILL, A.C. **Recognition of air pollution injury to vegetation: a pictorial atlas.** Pittsburg: Air Pollution Control Association, 1970. (TR 7 Agricultural Committee. Informative Report, 1)

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soil and plants.** 3rd. Boca Raton: CRC Press, 2001. 331 p.

KLUMPP, A.; KLUMPP, G.; DOMINGOS, M. Plants as Bioindicators of air pollution at the Serra do Mar near the industrial complex of Cubatão, Brazil. *Environmental Pollution*, v. 85, p. 109-116, 1994.

KLUMPP, A. DOMINGOS, M.; KLUMPP, G.; GUDERIAN, R. VEGETAÇÃO. In: KLOCKOW, D.; VAUTZ, W.; TARGA, J.H. (Ed.). **A poluição atmosférica e os danos à vegetação dos trópicos: a Serra do Mar como um exemplo.** São Paulo: SMA/CETESB, 1997, p.151-196.

KLUMPP, A.; WOLFGANG, A.; KLUMPP, G.; FOMIN, A. Monitoramento e comunicação ambiental com bioindicadores. *Revista Brasileira de Botânica*, São Paulo, v. 24, n. 4, p. 511-518, dez. 2001. Suplemento.

LEITÃO FILHO, H.F. et al. Florística, fitossociologia estrutura e dinâmica de ecossistema preservado e perturbado na Mata Atlântica na região de Cubatão – estado de São Paulo. In: SEMINÁRIO DE INTEGRAÇÃO TÉCNICA SOBRE POLUIÇÃO E A SERRA DO MAR, 1., 1988, São Paulo. **Anais...** São Paulo SMA/CETESB, 1988.

MADEJON, P.; MARANON, T. MURILLO, J.M. Biomonitoring of trace elements in the leaves and fruits of wild olive and holmoak trees. *Science of the Total Environment*, Amsterdam, v. 355, n. 1-3, p. 187-203, feb. 2006.

McCUNE, D.C.; SILBERDMANN, D. H.; WEINSTEIN, L.H. Effects of relative humidity and free water on the phytotoxicity of hydrogen fluoride and cryolite. In: IUPPA WORD CLEAN AIR CONGRESS, 4, 1977, Tokyo, **Proceeding...** Tokyo: Japanese Union of Air Pollution Prevention Association, 1977. p. 116-119.

NAKAZATO, R. K. **Caracterização de riscos à Floresta Atlântica associada à contaminação atmosférica por elementos tóxicos, no entorno de uma refinaria de petróleo, em Cubatão/São Paulo, com plantas acumuladoras.** 84p, 2014. Tese (Doutorado) - Instituto de Botânica, Secretaria de Estado do Meio Ambiente, 2014.

NAKAZATO, R.K.; RINALDI, M.C.S.; DOMINGOS, M. Will technological modernization for power generation at an oil refinery diminish the risks from air pollution to the Atlantic Rainforest in Cubatão, SE Brazil? *Environmental Pollution*. No prelo.

PAGANINI, W.S.; SOUZA A.; BOCCHIGLIERI, M.M. Avaliação do comportamento de metais pesados no tratamento de esgotos por disposição no solo. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Rio de Janeiro, v. 9, n. 3, p. 225-239, jul./set. 2004. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522004000300009&lng=pt&nrm=iso. Acesso em: fev. 2014.

PALOMBO, C.R., LOPEZ, J.C.; GAETA, M.M. A degradação da vegetação na Serra do Mar em Cubatão. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 13., 1985, Maceió. **Anais...** Maceió: ABES, 1985.

PALOMBO, C.R.; PALOMBO, S.R.K. Análise quantitativa e estimativa da carga de material depositado sobre a superfície adaxial de *Tibouchina pulchra* (Melastomataceae) e *Piper cernuum* (Piperaceae) em diferentes áreas da Serra do Mar. In: SEMINÁRIO DE INTEGRAÇÃO TÉCNICA SOBRE POLUIÇÃO E A SERRA DO MAR, 1., 1988, São Paulo. **Anais...** São Paulo: SMA/CETESB, 1988.

POMPÉIA, S.L.; AIDAR, M.P.M.; SUGIYAMA, M.; KIRIZAWA, M.; LOPES, E.A.; CHIEA, S.A.C.; GAETA, M.M.; MENDONÇA, R.R.; SINISGALLI, P.A.A. **Plantas da Serra do Mar resistentes e tolerantes à poluição atmosférica do Pólo Industrial de Cubatão**. In: SEMINÁRIO DE INTEGRAÇÃO TÉCNICA SOBRE POLUIÇÃO E A SERRA DO MAR, 1., 1988, São Paulo. **Anais...** São Paulo: SMA/CETESB, 1988.

PUSHNIK, J. C.; MILLER, G. W. The influences of elevated environmental fluoride on the physiology and metabolism of higher plants. **Fluoride**, Dunedin, New Zealand, v. 23. n. 1, p. 5-19, 1990.

SÃO PAULO. Comissão Especial para restauração da Serra do Mar na região de Cubatão. **Plano de ações de emergência 1985/1986**: relatório de situação. São Paulo: CETESB, 1986. 45 p.

SHARMA, P.; DUBEY, R.S. Lead toxicity in plants. **Braz. J. Plant Physiol.**, Campos dos Goytacazes, RJ, v. 17, n. 1, p. 35-52, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/bjpp/v17n1/a04v17n1.pdf>. Acesso em: fev. 2014.

TAYLOR, O. C. Acute responses of plants to aerial pollutants. In: NAEGELE, J.A. (Ed.). **Air pollution damage to vegetation**. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1973. Chap. 2, p. 9-20, (Advances Chemical Series, 122).

TEMMERMAN, L. et al. Biomonitoring of air pollutants with plants. **International Society of Environmental Botanists: EnviroNews Archives**, India, v.11, n.2, apr. 2005. Disponível em: http://isebindia.com/05_08/05-04-1.html. Acesso em: fev. 2014.

TEMMERMAN, L.; HOENIG, M. Vegetables crops for biomonitoring lead and cadmium deposition. **Journal of Atmospheric Chemistry**, Dordrecht, NL, v. 49, n. 1-3, p. 121-135, nov. 2004.

TRESHOW, M.; PACK, M. R. Fluoride. In: JACOBSON, J.S.; HILL, A.C. **Recognition of air pollution injury to vegetation: a pictorial atlas**. Pittsburg: Air Pollution Control Association, 1970. p. D1-D77. (TR 7 Agricultural Committee. Informative Report, 1)

TURAN, D. et al. The use of olive tree (*Olea europaea* L.) leaves as a bioindicator for environmental pollution in the Province of Aydin, Turkey. **Environmental Science and Pollution Research**, New York, v. 18, n. 3, p. 355-364, mar. 2011.

WEINSTEIN, L.H. Fluoride and plant life. **J. Occup. Med.**, Chicago, IL, v. 19, n.1, p. 49-78, jan. 1977.

WEINSTEIN, L.H.; DAVISON, A. **Fluorides in the environment: effects on plants and animals**. Wallingford, UK: CABI, 2004. 287 p.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Air Quality**. Geneva: WHO, 1999.

Anexo 1

Metodologia analítica para fluoreto

Metodologias analíticas para determinação de fluoreto

1. Método AOAC 975.04 Fluoreto em plantas – para as amostras a partir de 2012

Nesse método o fluoreto é extraído de amostras foliares secas e moídas, com a adição de ácido nítrico, seguido por hidróxido de potássio. Após o pH do extrato ser ajustado para 5,5, adiciona-se o agente complexante e fluoreto, conforme descrição a seguir:

- Pesar 0,25 g da amostra em pó e colocar em tubo de plástico de 50 mL.
- Adicionar 20 mL da solução 0,05 M de ácido nítrico agitar em *shaker* por 20 minutos.
- Adicionar 20 mL da solução 0,1 M hidróxido de potássio e agitar por mais de 20 minutos.
- Adicionar 5 mL da solução citrato 0,4 M com 2 ppm de fluoreto.
- Adicionar 5 mL da solução 0,2 M de ácido nítrico.

A leitura é efetuada com eletrodo de íon seletivo para fluoreto e verificada com a curva de calibração, utilizando a equação a seguir:

$$\text{Resultado} = \frac{(\text{leitura em mg L}^{-1} - 0,02) \times 50}{\text{Massa da amostra}}$$

O limite de quantificação é 8,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ em massa seca de vegetal para a massa foliar de 0,25 g.

1.a Controle de qualidade

Para cada dia de leitura calibrar o equipamento em 3 pontos, com slope dentro do especificado.

Verificar a linearidade com uma curva de calibração de ao menos em 5 pontos. Coeficiente de regressão linear aceitável acima de 0,995.

Efetuar a leitura de uma solução de fluoreto preparada a partir de uma solução diferente da solução da curva de calibração.

2. Metodologia modificada segundo Fialho (1997) – para as amostras coletadas até 2011

Nesse método o fluoreto é extraído de amostras foliares secas e moídas, com a adição de ácido sulfúrico, seguido por hidróxido de sódio, conforme descrição a seguir:

- Peneirar cada amostra foliar (sem pecíolo) seca e moída, em malha de 20 mesh (0,297 mm), desprezando-se o material retido na peneira.
- Pesar aproximadamente 0,25 g de cada amostra peneirada, anotando-se o peso correto (massa da amostra) e transferi-las para tubo de ensaio, respectivamente etiquetados.
- Adicionar 5,0 mL de H₂SO₄ (1 N) em cada tubo de ensaio e levar a banho-maria, em ultrassom, durante 20 minutos a uma temperatura próxima de 50° C.
- Adicionar 5,0 mL de NaOH (1 N) e 10 mL de solução estoque de TISAB (pH 5,3) a cada tubo de ensaio. Solução estoque de TISAB: em um bequer de 1,0 L colocar 500 mL de água deionizada + 57 mL de ácido acético glacial + 58 g de NaCl + 4 g de ácido ciclohexileno dinitrito tetracético (CDTA). Ajustar o pH em 5,3 com NaOH (1N) e completar o volume com água deionizada.
- Vedar os tubos de ensaio com parafilme e agitá-los até a completa homogeneização.

A leitura é realizada em potenciômetro com eletrodo seletivo para fluoreto, na escala mV expandido e o resultado é obtido a partir de equação de regressão linear calculada na curva de calibração, onde:

Y = leitura da amostra em mV expandido

X = Log da concentração de F⁻ em µg L⁻¹ (log C)

a e b = coeficientes calculados na regressão

A transformação do resultado para massa seca é realizada a partir da equação abaixo:

$$\text{Resultado } (\mu\text{g g}^{-1} \text{ ps}) = \frac{\text{C } (\mu\text{g L}^{-1}) \times 20 \text{ (mL)}}{\text{Massa da amostra}}$$

2.a Execução da Curva de Calibração

- Adicionar 5,0 mL de solução estoque de fluoreto (100 µg mL⁻¹) + 25 mL de solução estoque de TISAB em um balão volumétrico de 50 mL.
Solução estoque de fluoreto (100 µg mL⁻¹) - adicionar 0,222 g de NaF, previamente seco em estufa por 4 horas, em um balão volumétrico de 1,0 L e completar o volume com água deionizada.
- Adicionar alíquotas de 0,1 mL, 0,3 mL, 1,0 mL e 3,0 mL da solução obtida no item anterior, separadamente em balões volumétricos de 10 mL.
- Adicionar em cada balão volumétrico mais 5,0 mL de solução estoque de TISAB e completar os seus volumes com água deionizada.
- Agitar os balões volumétricos.
- Traçar uma curva de calibração em mV x µg F⁻/ mL. Determinar a melhor reta utilizando análise de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados.

Anexo 2

Registro Fotográfico

1. BIOMONITORAMENTO ATIVO

Foto 1 – Início da exposição de *Cordyline terminalis* (Dracena) – Caixa 10, Caminho do Mar



Foto 2 – Início da exposição de *Cordyline terminalis* (Dracena) – Vila Parisi



Foto 3 – *Cordyline terminalis* (Dracena) após a exposição de 21 dias – Núcleo Itutinga, Vale do Pilões



Foto 4 – *Cordyline terminalis* (Dracena) após a exposição de 21 dias – Vila Parisi



Foto 5 – Injúrias foliares em *Cordyline terminalis* (Dracena) após exposição de 21 dias Estação Telemétrica Vale do Mogi

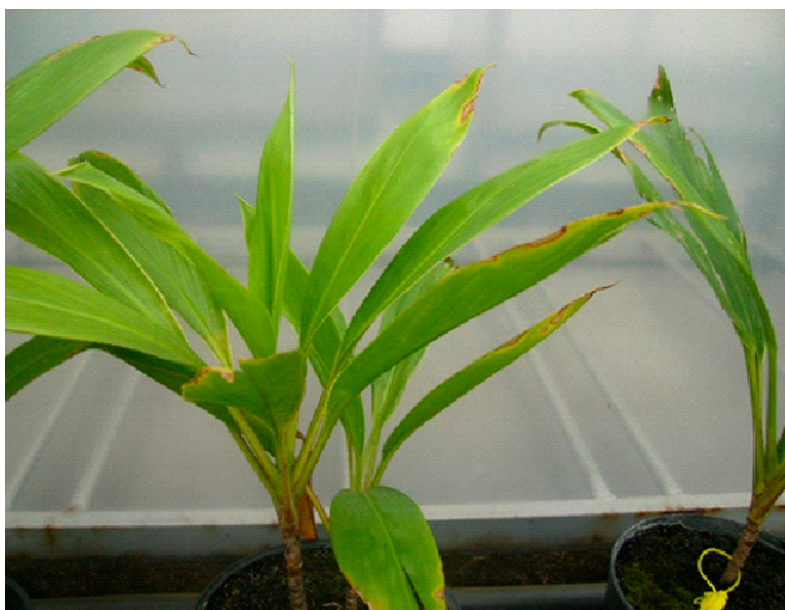


Foto 6 – *Cordyline terminalis* (Dracena) após a exposição de 21 dias – Represa da Vale



2. BIOMONITORAMENTO PASSIVO

Foto 7 – Amostragem de *Tibouchina* sp (Manacá da Serra) no Caminho do Mar



Foto 8 – *Tibouchina* sp (Manacá da Serra) selecionada no Caminho do Mar



Foto 9 – Vista geral das condições de *Cecropia* sp (Embaúba) na Estrada René Fonseca, atrás da Indústria A.A. Fosfatados, Vale do Mogi



Foto 10 – *Hedychium coronarium* (Lírio do Brejo) selecionado na Estrada da Cachoeira do Ribeirão dos Bugres, Vale do Mogi



Foto 11 – Vista geral do ponto PMD9 – SAAM, Vale do Mogi



Foto 12 – *Tibouchina* sp (Manacá da Serra) selecionada na Estação Telemétrica Vila Parisi



3. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE DE FLUORETOS

Foto 13 – Lavagem em campo das amostras foliares com água deionizada



Foto 14 – Amostras identificadas e acondicionadas na estufa para secagem



Foto 15 – Moagem das amostras vegetais

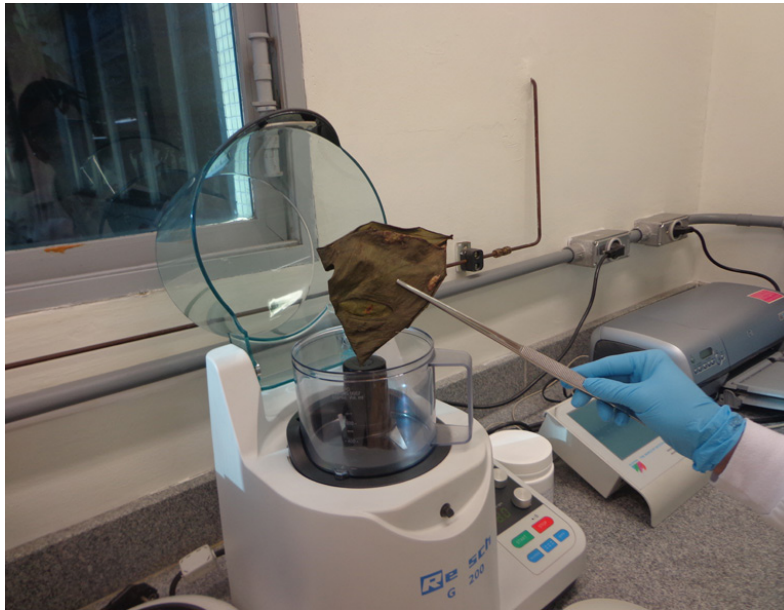


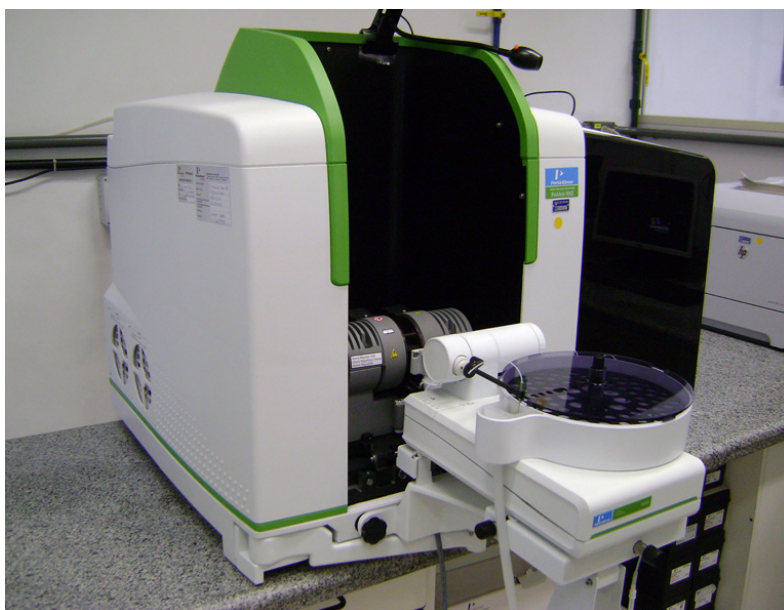
Foto 16 – Extração de amostras



Foto 17 – Determinação de fluoreto nas amostras



Foto 18 – Determinação de metais nas amostras





CETESB



GOVERNO DO ESTADO
SÃO PAULO

Secretaria do Meio Ambiente