



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Ana Cecília Silva

**Análise multielementar de folhas de *Licania tomentosa* usando  
a técnica de Fluorescência de Raios X**

Rio de Janeiro  
2022

Ana Cecília Silva

**Análise multielementar de folhas de *Licania tomentosa* usando  
a técnica de Fluorescência de Raios X**



Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado  
como requisito parcial para obtenção do título de  
Graduando em Física, ao Instituto Armando Dias  
Tavares, da Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro.

Orientadora: Prof. Dra. Catarine Canellas Gondim Leitão

Rio de Janeiro

2022

Ficha elaborada pelo autor através do  
Sistema para Geração Automática de Ficha Catalográfica da Rede Sirius - UERJ

S586 Silva, Ana Cecília.

Análise multielementar de folhas de Licania  
Tomentosa usando a técnica de raios X / Ana Cecília  
Silva. - 2022.

Orientador: Catarine Canellas Gondim Leitão.  
Monografia apresentada à Universidade do Estado do

Rio de Janeiro, Instituto de Física, para obtenção do grau  
de licenciado em Física.

1. Fluorescência de Raios X - Monografias. 2.  
Biomonitoramento - Monografias. 3. Avaliação  
Multielementar - Monografias. I. Leitão, Catarine  
Canellas Gondim. II. Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro. Instituto de Física. III. Título.

Ana Cecília Silva

**Análise multielementar de folhas de *Licania tomentosa* usando  
a técnica de Fluorescência de Raios X**

Trabalho de conclusão de curso apresentada,  
como requisito parcial para obtenção do título  
de Graduando em Física, ao Instituto Armando  
Dias Tavares, da Universidade do Estado do  
Rio de Janeiro.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dra. Catarine Canellas Gondim Leitão (Orientadora)  
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

---

Prof. Dr. Marcelino José dos Anjos (Coorientador)  
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

---

Dr. Hamilton Santos Gama Filho  
Instituto de Física Armando Dias Tavares - UERJ

---

Prof. Dr. Robson Costa de Castro  
Departamento de Física/ PROPGPEC - Colégio Pedro II

Rio de Janeiro  
2022

## **DEDICATÓRIA**

Ao meu pai o qual decidi seguir os mesmos passos.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à minha família, principalmente aos meus pais. Meu pai Francisco Valdyr também físico, que desde que eu era criança, me apresentou o prazer de saber o que é ciência e me incentivou a continuar meus estudos. Minha mãe Ivanize Maria que tanto admira minha trajetória e mostrou todo apoio independente das minhas escolhas. Minha tia Cecília e minha avó Maria que sempre acreditaram em mim e tiveram orgulho dos meus estudos.

Agradeço à minha orientadora Catarine Canellas por toda sua dedicação, paciência e todos os ensinamentos passados por meio deste trabalho. Ao meu coorientador Marcelino José, que me deu a oportunidade de realizar pesquisas no LIETA. Ao meu “ex” orientador de iniciação científica Prof. Davi, o qual tive o prazer de ser aluna orientanda e o qual senti muita falta.

À Anna Paula Gomes da Silva e a Prof<sup>a</sup> Marcia de Fatima Inácio que colaboraram dando vida a esse trabalho.

Ao meu grupinho, meus irmãos do laboratório, Diogo (Chaulin), Hamilton (Mion), Hugo, que estiveram comigo esse tempo todo, acompanharam minha trajetória do laboratório, por me ouvirem quando eu precisava desabafar ou quando eu passava por momentos delicados e me divertiram na maior parte do tempo deixando tudo mais leve.

Aos meus companheiros de laboratório. Obrigada Ramon pelas dicas, orientações, conversas e aos companheiros que conheci Francis, Gabriel, Roberta, Danielle, Raysa, Helinho pelo ambiente prazeroso de trabalho.

Agradecimento à Luciana Braga e Marcelo Franco, diretores do meu atual local de trabalho por terem me concedido a primeira experiência como professora me permitindo, até hoje, fazer parte dessa grande equipe do Colégio Curso Progressão. Obrigada por confiarem esse trabalho a mim, pela paciência e terem me visto crescer profissionalmente.

Por fim, agradeço a Deus por toda força que tive para passar por todas as provas.

## RESUMO

SILVA, Ana Cecília. Análise multielementar de folhas de *Licania tomentosa* usando a técnica de Fluorescência de Raios X. 2022. 50f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

A poluição atmosférica é um dos problemas ambientais da humanidade que tem se agravado e provocado efeitos prejudiciais ao ambiente e à saúde. Sabe-se que a biosfera terrestre vem sofrendo ação direta das atividades do homem (perda e/ou fragmentação de habitats) e indireta como consequência das mudanças climáticas decorrentes do tráfego urbano, atividades industriais, queima de combustível, indústria civil de construção/demolição, que liberam enormes somas de gases na atmosfera. Estudos afirmam que esse tipo de poluição está ligado à ocorrência de algumas doenças nos seres humanos, tais como: irritação na pele, doenças cardíacas, infecções respiratórias, câncer e mutações genéticas. Desta forma, os poluentes atmosféricos, em forma de gases, também são absorvidos pelas plantas podendo causar tanto alterações morfológicas quanto distúrbios fisiológicos em seu crescimento e no número de folhas. Estudos sobre a contaminação atmosférica frequentemente são limitados pelo alto custo dos instrumentos de monitoramento e dificuldades na realização de uma ampla amostragem no espaço e no tempo. Partindo desse princípio, algumas espécies vêm sendo utilizadas como bioindicadores de poluição local. Dentre estas se destaca a *Licania tomentosa*, popularmente conhecida como oiti. Trata-se de uma planta nativa de Mata Atlântica conhecida no paisagismo urbano, de bela copa com raízes de pouca agressividade e altamente tolerante aos efeitos nocivos da poluição automotiva. Neste trabalho foram coletadas amostras de folhas de oiti em seis diferentes áreas da região Metropolitana do Rio de Janeiro, incluindo uma área que foi considerada como controle, buscando aferir a presença de elementos relacionados às emissões veiculares, nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. A análise multielementar das amostras foi realizada por meio da Técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) nas instalações do Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas do Instituto de Física da UERJ. Foram determinadas as concentrações dos seguintes elementos: S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Br e Sr. Os resultados foram relacionados às diferentes regiões de coleta de amostras levando em consideração o tráfego local de veículos. Este trabalho teve a colaboração do Grupo de Pesquisa de Botânica Aplicada, Avaliação Antropológica, Socioambiental e Educacional (BAAASE) do Centro de Responsabilidade Socioambiental do Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro e da Embrapa Solos.

**Palavras chaves:** Biomonitoramento. Fluorescência de Raios X. *Licania Tomentosa*.  
Poluição Atmosférica. Avaliação Multielementar

## ABSTRACT

Atmospheric pollution is one of humanity's environmental problems that has worsened and caused harmful effects to the environment and health. It is known that the terrestrial biosphere has been suffering a direct action from human activities (loss and/or fragmentation of habitats) and indirect action as a consequence of climate change resulting from urban traffic, industrial activities, fuel burning, construction/demolition civil industry, that release huge amounts of gases into the atmosphere. Studies claim that this type of pollution is linked to the occurrence of some diseases in humans, such as skin irritation, heart disease, respiratory infections, cancer and genetic mutations. In this way, atmospheric pollutants, in the form of gases, are also absorbed by plants and can cause both morphological changes and physiological disturbances in their growth and in the number of leaves. Studies on atmospheric contamination are often limited by the high cost of monitoring instruments and difficulties in carrying out a wide sampling in space and time. Based on this principle, some species have been used as bioindicators of local pollution. Among these, *Licania tomentosa* stands out, popularly known as oiti. It is a native plant of the Atlantic Forest known in urban landscaping, with a beautiful canopy with low aggressive roots and highly tolerant to the harmful effects of automotive pollution. In this work, samples of oiti leaves were collected in six different areas of the Metropolitan region of Rio de Janeiro, including an area that was considered as a control, seeking to assess the presence of heavy metals, harmful to human health and the environment. The multi-element analysis of the samples was performed using the Energy Dispersion X-Ray Fluorescence Technique (EDXRF) at the facilities of the Electronic Instrumentation and Analytical Techniques Laboratory of the Physics Institute of UERJ. The concentrations of the following elements were determined: S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Br and Sr. The results were related to the different sampling regions taking into account their pollution levels. This work was carried out in collaboration with the Grupo de Pesquisa de Botânica Aplicada, Avaliação Antropológica, Socioambiental e Educacional (BAAASE) do Centro de Responsabilidade Socioambiental, Instituto de Pesquisas Jardim Botânico do Rio de Janeiro and Embrapa Solos.

**Keywords:** Biomonitoring. X Ray Fluorescence. *Licania Tomentosa*. Atmospheric Pollution. Multi- elementary assessment



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Árvore de <i>Licania tomentosa</i> .....	23
Figura 2 -	Folhas de <i>Licania tomentosa</i> .....	23
Figura 3 -	Distribuição espacial dos pontos de coletas .....	24
Figura 4 -	Amostra de folha secando entre placas de vidro.....	25
Figura 5 -	Etapas da confecção das amostras (pastilhas).....	26
Figura 6 -	Pontos de análise na pastilha .....	26
Figura 7 -	Representação esquemática da XRF .....	28
Figura 8 -	Diagrama de níveis eletrônicos e principais transições de raios X.....	31
Figura 9 -	Esquema de área irradiada para análise por microXRF.....	33
Figura 10 -	Processo para obtenção da imagem .....	34
Figura 11 -	Equipamento M4 TORNADO .....	35
Figura 12 -	Típico espectro de fluorescência de raios X .....	38
Figura 13 -	Parcela de componente em espaço rotacionado dos elementos .....	41
Figura 14 -	Parcela de componentes em espaço rotacionado das regiões .....	44

## LISTA DE TABELA

Tabela 1 -	Volume diário de veículos nas regiões da Cidade do Rio de Janeiro.....	24
Tabela 2 -	Condições experimentais.....	36
Tabela 3 -	Média das concentrações elementares.....	39
Tabela 4 -	Matriz de componente rotativa dos elementos.....	40
Tabela 5 -	Matriz de componente rotativa das regiões.....	43

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
EDXRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia
eV	Elétron-Volts
keV	Quilo-elétron-volts
kV	Quilovolts
LIETA	Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas
mA	Miliampère
mbar	Milibar
MicroXRF	Microfluorescência de raios X
NAA	Análise de Ativação Neutrônica
Pa	Pascal
SDD	Silicon Drift Detector
XRF	Fluorescência de Raios X
µm	Micrometros

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>16</b>
2	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>22</b>
2.1	<b>Área de estudo .....</b>	<b>22</b>
2.2	<b>Coleta e preparação de amostras .....</b>	<b>24</b>
2.3	<b>Técnicas utilizadas e métodos analíticos .....</b>	<b>27</b>
2.3.1	<u>Fluorescência de Raios X.....</u>	<b>27</b>
2.3.2	<u>Emissão de raios X característicos.....</u>	<b>28</b>
2.3.3	<u>Limite Mínimo Detectável (LMD) .....</u>	<b>31</b>
2.3.4	<u>A Microfluorescência de Raios X.....</u>	<b>32</b>
2.3.5	<u>Método analítico .....</u>	<b>35</b>
2.3.6	<u>Análise por componentes principais .....</u>	<b>36</b>
3	<b>APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS.....</b>	<b>38</b>
3.1	<b>Análise das folhas através do XRF .....</b>	<b>38</b>
3.2	<b>Análise Multivariada dos dados .....</b>	<b>39</b>
3.2.1	<u>Análise por Componentes Principais – Correlações entre os elementos .....</u>	<b>40</b>
3.2.2	<u>Análise por Componentes Principais – Correlações entre as regiões de coleta de amostra .....</u>	<b>42</b>
	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>45</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>46</b>

## INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é um dos principais problemas de saúde pública nos grandes centros urbanos no mundo. Portanto, o estudo da qualidade do ar é um tema de grande importância para os seres humanos, animais, plantas e bens patrimoniais.

Os poluentes do ar podem ser gerados por fontes naturais e antropogênicas. Fontes naturais: as principais fontes de poluição atmosféricas naturais são: erupções vulcânicas, aerossóis marinhos, polens, queimadas naturais e atividade microbiológica. Fontes antropogênicas: as principais fontes antropogênicas são processos industriais diversos, agricultura, mineração, tráfego urbano e os veículos automotores de forma geral.

Um poluente atmosférico pode ser definido como qualquer substância adicionada à atmosfera em concentrações suficientemente altas para causar efeitos mensuráveis nos seres vivos e em materiais (FREEDMAN, 1995). Essa definição também está de acordo com a Resolução Conama nº3, de 28/06/1990 (CONAMA, 1990), que considera poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Grande parte do material particulado são componentes naturais da crosta terrestre, mas também são lançados no meio ambiente pela atividade humana através do tráfego urbano, atividades industriais, queima de combustível, indústria civil de construção/demolição, incêndios entre outros. Alguns metais estão presentes no material particulado em concentrações da ordem de parte por milhão ou parte por bilhão. Embora alguns metais sejam essenciais ao organismo humano, quando ingeridos ou inalados em concentrações elevadas (embora relativamente baixas) podem se tornar tóxicos (JÄRUP, 2003).

As correntes de convecções são os principais dispersores dos poluentes atmosféricos. A dispersão desses poluentes é afetada pelas condições atmosféricas, tamanho do particulado, topografia do local e pela existência de obstáculos, como grandes edificações. Esses fatores dificultam a dispersão dos poluentes atmosféricos aumentando a sua concentração junto à fonte emissora. Após serem lançados na atmosfera e transportados pelo ar, os poluentes atmosféricos se depositam no solo, nas plantas, na água e no corpo dos seres vivos. Os poluentes ao se depositarem podem influenciar a estrutura e função do ecossistema, incluindo sua habilidade de se auto regular, afetando assim a qualidade de vida. A extensão dos efeitos

que podem ser ocasionados nesses receptores depende da concentração, natureza e do tempo de exposição a esses poluentes.

A coleta direta da deposição dos poluentes atmosféricos tem sido empregada usando dispositivos de amostragem em massa e oferecem uma abordagem prática para o monitoramento dos metais. Por essa razão, muitos pesquisadores têm buscado métodos de monitoramento indiretos, tais como o uso de organismos que podem atuar como bioindicadores/biomonitores.

Bioindicadores/biomonitores são organismos biológicos utilizados para obtenção da informação da qualidade do ar em certa localidade. Diversas espécies de animais e vegetais (líquens, musgos, casca de árvores, folhas de plantas) vêm sendo utilizadas como biomonitores por possuírem a capacidade de absorver os poluentes atmosféricos. Algumas espécies de plantas possuem a capacidade de absorver os poluentes do ar a partir da atmosfera e, em seguida, os fixa em sua matriz, tornando-se assim, um bioindicador de poluição daquele local. Assim, a análise foliar destas espécies de vegetais pode ser utilizada para o monitoramento ambiental (MULGREW & WILLIAMS, 2000). Existem, nos vegetais, diferentes alterações causadas pelos poluentes atmosféricos, na forma de gases tóxicos. Tais alterações dependem de vários fatores como: sensibilidade da espécie, idade, fase de vida da planta, condições climáticas do solo, concentração e tempo de exposição ao poluente (MAIOLI et al., 2008).

A proposta desse trabalho foi utilizar uma espécie nativa do bioma Mata Atlântica, *Licania tomentosa*, popularmente conhecida por oiti, como um biomonitor/bioindicador de poluição atmosférica. Esta espécie é utilizada normalmente como planta ornamental em ruas, parques e jardins de todo litoral brasileiro.

Entre as técnicas utilizadas nas análises de biomonitoramento pode-se citar a utilização de técnicas como Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), Análise de Ativação Neutrônica (NAA) e a Fluorescência de Raios X (XRF). A XRF utilizada nesse trabalho é uma técnica analítica multielementar bastante popular e aplicada em várias áreas da Ciência e Tecnologia, e vem sendo utilizada, principalmente, na análise de amostras ambientais (ar, sedimento, água, solo, plantas) (ANJOS, 2000; NATALI et al., 2016, SANTOS et al., 2019). O local de estudo desse trabalho ocorreu na Região Metropolitana do Rio de Janeiro porque esta região possui a segunda maior concentração de população, veículos (fontes móveis), indústrias e de fontes emissoras de poluentes do país.

Os resultados obtidos nesse trabalho para as médias das concentrações elementares nas amostras coletadas em áreas diferentes da Região Metropolitana do Rio de Janeiro fornecem

informações importantes em relação à capacidade da planta em ser um biomonitor de elementos ligados à poluição. Além disso, esses resultados foram comparados aos dados de índice de poluição, principalmente, por poluentes liberados pelas descargas de veículos automotores das mesmas áreas e servirão de parâmetro para se estabelecer um paralelo entre tais níveis no ar e a possível relação com indicadores de doenças respiratórias.

O objetivo desse trabalho foi utilizar amostras de folhas da espécie de *Licania tomentosa* para avaliar o grau de poluição atmosférica por metais em seis áreas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Para avaliação multielementar das amostras foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia no Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA) do Instituto de Física Armando Dias Tavares (IFADT) da Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ.

Pode-se destacar como objetivos específicos:

- a) Determinar a concentração dos elementos presentes nas amostras a partir da técnica de Microfluorescência de Raios X (MicroXRF);
- b) Analisar as folhas de diferentes regiões com diferentes tráfegos de automóveis.
- c) Utilizar a técnicas de análise estatística multivariada para correlacionar os elementos com a região de coleta.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As pesquisas com biomonitores ambientais têm sido realizadas ao longo de mais de vinte anos. Muitos autores vêm desenvolvendo trabalhos relevantes nesta área e em outras relacionadas.

A seguir, serão apresentados resumos de alguns trabalhos na área de biomonitoramento ambiental:

SANTOS (2014) utilizou as folhas de *Nerium oleander L.* para analisar os níveis de poluição atmosférica utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF). Foram coletadas amostras de 57 plantas diferentes em 21 bairros em quatro regiões urbanas da Cidade do Rio de Janeiro, durante as quatro estações do ano. As folhas foram trituradas até aproximadamente 44  $\mu\text{m}$ , com auxílio de uma peneira de 75  $\mu\text{m}$ . Após o processo, foram separadas em alíquotas de 500 mg, prensadas para se obter pastilhas finas de 2,54 cm de diâmetro e densidade superficial de 100  $\text{mg}/\text{cm}^3$  para que fossem analisadas num sistema portátil de EDXRF, composto por um detector SDD da Amptek e uma fonte de raios X de baixa potência, modelo MINI-X da Amptek, ambos fixados para uma geometria fixa. Foi feita análise dos mapas das distribuições elementares, gráficos das componentes principais e do coeficiente de correlação de Pearson para cada estação. Concluiu-se que as folhas de *Nerium oleander L.* servem como bioindicadores, pois elas são bons bioacumuladores. Foram determinadas as médias das concentrações elementares dos seguintes elementos: S, Cl, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba e Pb.

SANTOS, et al (2014) analisaram amostras de líquens do gênero *Parmotrema* encontradas na área urbana do Município de Frederico Westphalen ao norte do Estado do Rio Grande do Sul com a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia. Foram coletadas três amostras em uma área natural preservada que apresenta baixo tráfego automotivo e relativamente longe de indústrias. Essas amostras foram lavadas com água deionizada, secas em estufa à 60°C por 24 horas e então, moídas manualmente. Foram realizadas as medidas para aferir a concentração de metais pesados. A massa de 10 g de líquen foi adicionada em um filme de 6  $\mu\text{m}$  de espessura esticado em uma cela de polietileno com 32 mm de diâmetro e 23 mm de altura, cada análise foi feita três vezes. As médias das concentrações dos elementos foram comparadas com valores conhecidos da literatura. As maiores concentrações dos elementos considerados poluentes foram encontradas nas amostras coletadas nas áreas de maior tráfego veicular. O líquen do gênero *Parmotrema* se mostrou como um bom bioindicador de metais pesados e enxofre.



BRITO (2016) usou das folhas da *Licaneia tomentosa* para avaliar a concentração de poluentes por análises bioquímicas e fisiológicas. Tecidos foliculares foram coletados em três pontos dentro do perímetro urbano da Cidade de Rio Verde no Estado de Goiás. As folhas foram coletadas e acondicionadas em sacos plásticos e imediatamente levadas para as análises fisiológicas como fluorescência da clorofila, de pigmentos foliares, tolerância protoplasmática e de teor de macro e micronutrientes. Concluiu-se que a área central de Cidade de Rio Verde recebe uma quantidade maior de agentes poluentes devido ao tráfego intenso de veículos, especialmente nos dias úteis da semana. No entanto, as plantas de *Licania tomentosa* crescidas nesta localidade, não tiveram comprometimento do aparato fotossintético, como observado nos dados de fluorescência da clorofila e de concentração de pigmentos cloroplastídicos, nem danos à permeabilidade de membranas como demonstrado na avaliação de tolerância protoplasmática.

TAVARES, et al (2015) analisaram líquens no Município de Recife, no qual a região se caracteriza pela grande quantidade de emissão de poluentes devido à grande circulação de veículos. As amostras foram coletadas entre setembro de 2015 e fevereiro de 2016, uma vez por mês, de acordo com a porcentagem da cobertura dos líquens nas cascas das árvores. Foram analisadas amostras de líquens encontradas em 119 árvores no total, 79 na região da Avenida Conde da Boa Vista, com 5 espécies diferentes e 40 na região da Praça Oswaldo Cruz, com 7 espécies diferentes. Na Avenida Conde da Boa Vista, a quantidade de líquens nas árvores durante os meses de coleta foi baixa, pois a existência dos líquens é comprometida pela poluição do ar mais intensa através de compostos lançados pelo grande tráfego de veículos e por animais que se alimentam dos líquens. Em meses mais quentes e com maior pluviosidade houve um maior desenvolvimento de briófitas que competem por espaços com os líquens nas árvores mais velhas. A partir do levantamento da média de crescimento corrigida dos líquens para cada região foi constatado que a região da Avenida Conde de Boa Vista possui níveis de poluição maiores do que aqueles apresentados na Praça Oswaldo Cruz.

CARDOSO (2017) usou amostra de folhas de árvores localizadas em ambiente urbano para avaliá-las como bioindicadores passivos e de acumulação de material particulado em duas áreas do Município de Vitória da Conquista, Bahia. As amostras coletadas foram das espécies: *Terminalia catappa* L., Família *Combretaceae*, *Caesalpinia peltophoroides* Benth., Família *Fabaceae* e *Bauhinia variegata* L., Família *Fabaceae*. Essas amostras foram inseridas em sacos plásticos, levadas ao laboratório, secas em estufa por 48 horas e trituradas até uma massa de 3 g. Após trituração, foram colocadas em uma digestão ácida assistida por microondas. Neste trabalho foi utilizada a espectrometria de absorção atômica para

determinar as concentrações de Cd, Ni, Co e Fe. Com o resultado obtido foi possível fazer análises estatísticas de agrupamento hierárquico, por componentes principais e por correlação de Pearson para os resultados obtidos e assim compará-los com os resultados encontrados na literatura. Concluiu-se que as folhas podem ser utilizadas como biomonitoradores, mas as espécies da família Fabaceae não assimilam bem o elemento cobre.

RIBEIRO, et al (2017) utilizaram cascas de árvores como meio de monitoramento biológico na Cidade de São Mateus do Sul, Paraná, Cidade próxima a uma mineradora de xisto. As amostras das cascas de *Araucaria angustifolia* foram retiradas em 62 pontos da Cidade. Essas amostras foram coletadas a uma altura de 1,7 m do solo e inseridas em um saco de papel e levadas para o laboratório, onde foram retirados os líquens e/ou musgos presentes na amostra. Elas não foram lavadas e a parte superficial foi removida com um ralador de titânio e passada por uma peneira. Massas de 0,5 g a 0,6 g da amostra e de 2,5 g de ácido bórico foram então prensados a modo de se obter pastilhas com 20 mm de diâmetro. Essas pastilhas foram analisadas com utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). Com os dados obtidos foi feita a análise estatística inferência (teste t de Student) e a análise multivariada obtendo resultados que foram comparados com aqueles encontrados na literatura. Concluiu-se que a utilização das cascas de árvores da *Araucaria angustifolia* pode servir como uma alternativa de biomonitoramento de baixo custo.

MIRANDA et al (2017) analisaram a presença de diferentes espécies de briófitas no Parque Nacional Serra dos Órgãos em Teresópolis para identificar a qualidade do ar nessa região. Para a coleta de amostras, foram escolhidas 3 trilhas, em cada uma delas 10 árvores aleatórias para a coleta de amostras. As coletas de briófitas foram realizadas acima de 1,2 m do solo com o auxílio de um canivete e acondicionadas em envelopes até a triagem no laboratório de microscopia do ITR/UFRRJ. Os resultados desse trabalho assemelham-se às considerações feitas por outras referências quais descrevem a relação das briófitas com o fator umidade e com as características do substrato como textura, altura e idade da árvore, pois a brioflora epífita alcança o máximo da exuberância sob condições de umidade constante nas matas nebulares, em grandes altitudes. Algumas briófitas funcionam como biofiltros ou bioacumuladores, apresentando-se como resistentes à poluição e acumulando metais pesados via absorção, como é utilizado como biofiltro no monitoramento de poluição por metais pesados. Com isso, foi possível identificar a frequência de cada espécie e comparar os valores apresentados na literatura. De acordo com a concentração de briófitas encontradas na área do Parque Nacional durante o período de coleta supõe-se que esses vegetais não sofreram a ação dos poluentes atmosféricos.

CASTRO (2017) analisou amostras de pólen de *Tradescantia pallida* coletadas na Cidade do Rio de Janeiro com o método de contagem dos micronúcleos. As amostras foram coletadas nos bairros do Centro, São Cristóvão e Tijuca, nos períodos de novembro de 2014 à maio de 2015. Na coleta de amostras foram retiradas as hastes contendo inflorescências. Os seus botões foram fixados por meio da solução de Carnoy em um recipiente hermeticamente fechado por 24 horas e então transferidos de recipiente e conservados com etanol a 70%. Para a análise os botões foram retirados da solução e dissecados, colocou-se corante para melhor observação das amostras no microscópio óptico. A contagem foi então comparada com os dados ambientais das regiões que os botões foram retirados. Com esses dados foi possível fazer comparações com o referencial da literatura. Foi concluído que há de fato dano aos nucleotídeos oriundos da poluição, principalmente da queima de combustíveis fósseis.

KOCH, et al (2018) usaram amostras de líquen *Parmotrema tinctorum* para monitoramento da poluição atmosférica em sete cidades (rurais e industriais) do Estado do Rio Grande do Sul. Essas Cidades foram escolhidas por possuem clima e altitude similares, algumas ainda possuem sistemas de monitoramento de ar. As amostras de líquens retiradas foram inseridas em uma rede sintética a 120 cm do solo e na sombra. Para as análises fisiológicas, os líquens foram limpos com um pincel e parte foi triturada. As análises químicas foram realizadas por espectrometria de emissão óptica de plasma indutivamente acoplado e as amostras foram secas, após serem trituradas e passaram por um banho de ácido. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles encontrados na literatura. Concluiu-se que há danos nos talos por conta da poluição atmosférica, sendo mais evidenciados nas amostras coletadas nas cidades industriais e foram encontrados elementos decorrentes da poluição em todas as amostras.

SANTO, et al. (2019) estudaram o biomonitoramento passivo nas folhas de *Alchornea glandulosa* em 4 pontos no Município de Joinville, Santa Catarina. As amostras foram coletadas em plantas da mesma fase fenológica e na mesma estação do ano. Foram feitas coletas em 5 plantas de cada ponto, e em cada indivíduo, foram coletadas 35 folhas da copa externa. Destas amostras foram retiradas a massa fresca, a massa seca, a área folicular e a área específica folicular. Dez folhas foram preservadas para análises anatômicas. Para análise do material particulado, foi criado um grupo de dez folhas de cada indivíduo que foram limpas e tiveram as massas aferidas. Para a determinação da massa de material particulado foliar, depositado por unidade de área, utilizaram-se dez folhas de cada indivíduo das quatro áreas amostrais e para cada atributo analisado, calcularam a média e o desvio padrão. A comparação das médias dos atributos analisados foi feita por Análise de Variância (Anova)

post hoc Tukey, com  $p < 0,05$ , em ambiente R. Conclui-se que a poluição atmosférica tem um impacto direto no desenvolvimento das folhas e que essa espécie se apresenta como um bom biomonitor para avaliação da concentração de material particulado.

SOUZA, et al (2019) analisaram cascas de árvores da espécie *Poincianella pluviosa* para o monitoramento de metais pesados na Cidade de Volta Redonda, Rio de Janeiro. Foram retiradas cascas de oito indivíduos em quatro regiões do Município, um em cada ponto cardinal. As amostras de aproximadamente 10 mm estavam a 1,3 m do solo e foram coletadas em sacos de papel e levadas para o laboratório da Universidade Federal Fluminense onde foram secas a 70°C e trituradas. As concentrações dos elementos Pb, Cd, Ni, Cu, Zn, Fe e Mn foram determinadas por espectroscopia de absorção atômica com atomização em chama. Os resultados foram comparados com aqueles encontrados na literatura. Concluiu que as cascas de *Poincianella pluviosa* servem como biomonitor de poluição atmosférica e que as áreas com a maior concentração de metais pesados estão associadas com o alto fluxo automotivo e ferroviário, além da atividade das indústrias de aço.

DUTRA, et al (2020) utilizaram amostras de líquens para avaliar a qualidade do ar na Cidade de Barbacena, Minas Gerais. A coleta de amostras foi realizada em três áreas do Município, uma com intensa atividade mineradora ou industrial, uma com fluxo intenso automotivo e uma sem fluxo automotivo ou atividade industrial. As amostras coletadas foram transferidas para o laboratório onde foram observados sob uma lupa estereoscópica, identificando morfologia externa, coloração e características microscópicas e macroscópicas de valor taxonômico. Foram identificadas 13 espécies diferentes, com espécimes mais resistentes à poluição e com espécies menos resistentes. Concluiu-se que a área sem fluxo automotivo foi encontrada a maior diversidade de líquens, indicando que esse local pode ter o menor nível de poluição. A área com tráfego automotivo intenso apresentou variedade menor de espécies.

FALCÃO, et al (2020) analisaram amostras de líquens nas áreas residenciais, portuárias e comerciais da Cidade de Paranaguá, Paraná. Foram analisadas amostras de 90 árvores, 74 nas zonas residenciais e 16 nas zonas comerciais e portuárias. Apesar da quantidade de árvores nas zonas portuária e residencial serem diferentes, bem como a área das duas regiões, a razão entre a quantidade de árvores da zona residencial pela área da zona residencial é aproximadamente igual à razão da quantidade de árvores da zona portuária pela área da zona portuária. Adotou-se a hipótese de que as concentrações de líquens das árvores dessas duas zonas podem ser comparadas gerando um mapa de calor das concentrações de líquens em cada localidade. Conclui-se que as zonas com menor concentração de líquens são

comerciais, portuárias e algumas das zonas residenciais que possuem maior tráfego veicular, próximo às avenidas.

VASCONCELLOS, et al (2020) utilizaram amostras de solo em diferentes pontos da Mata Atlântica, entre eles, no remanescente mais preservado da maior floresta do mundo e em um arboreto próximo à rota de veículos da Cidade do Rio de Janeiro. O intuito do trabalho foi comparar a diferença entre a composição do solo e a concentração química de elementos com os valores encontrados na literatura. As mostras coletadas foram secas, homogeneizadas, peneiradas e prensadas em formas de pastilhas e analisadas por Fluorescência de Raios X por dispersão de energia. Dezesesseis elementos foram detectados: K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, Br, Rb, Sr, Zn, Nb, Pb. Esse estudo mostrou que a maior concentração de metais pesados foi encontrada nos solos mais próximos da área urbana. A presença desses metais pesados no solo pode trazer riscos para saúde de organismos vivos e para a conservação da biodiversidade.

GUARINO, et al (2021) utilizaram amostras de *Olea europaea L*, uma espécie de oliveira proveniente da região do Mediterrâneo. A área do estudo foi localizada no norte da região de Campanha na província de Nápoles, Itália. Essa área foi escolhida porque nos recentes anos ocorrerem queimas de dejetos tóxicos acumulados, dando assim o apelido de “Terra dei Fuochi”. Oito áreas urbanas foram escolhidas, três áreas afastadas do centro urbano e, para cada local, 50 folhas de mesma idade foram retiradas. As amostras foram então secas a 75°C até massa constante, trituradas em triplicata e, então analisadas em um Espectrômetro de Absorção Atômica. Foram feitos mapas de distribuição dos elementos, análises estatísticas e qualitativas e os resultados comparados com a literatura. Conclui-se que o ar atmosférico nos locais estudados estariam “pouco” contaminados, sendo encontrados Sb, Al e Mn em concentrações suficientes para serem detectadas nas folhas de oliveira. As concentrações desses elementos podem ser oriundas do tráfego veicular.

BEZERRA, et al (2021) realizaram um trabalho utilizando amostras de solo e folhas de *Eugenia uniflora*, uma planta medicinal, coletadas em duas áreas no domínio da Mata Atlântica, Manguinhos e na Fiocruz. Todas as amostras foram analisadas utilizando Fluorescência de Raios X. O solo foi peneirado para ser prensado e ficar em formato de pastilha enquanto as folhas foram mantidas em seu formato para obtenção de imagens de concentração de elementos utilizando micro XRF. Concluiu-se que as concentrações dos elementos P, S Cl e Zn não se diferenciaram estatisticamente entre os solos. Os elementos Al, Ti, Cr, Fe, Mn, Ni, Cu, Ga e Rb possuem concentrações significativas nos solos de ambiente florestal e os elementos Si, K, Ca, Sr, Zr e Pb se mostraram significativos nos ambientes mais

urbanos. A concentração de elementos na folha se diferenciou em ambos os pontos de coleta. Os elementos: Si, S, Ca e Pb estiveram presentes em solos e folhas de área urbana enquanto o Ti, Mn, Fe, Cu, Rb e Br estavam em maior concentração em áreas florestais.

## 2. METODOLOGIA

A espécie *Licania tomentosa*, conhecida popularmente como oiti, é nativa de mata atlântica e destaca-se como bioindicador de poluição ambiental, já que apresenta eficiência comprovada no biomonitoramento passivo (MAIOLI, 2008). É uma planta conhecida no paisagismo com bela copa e raízes de pouca agressividade sendo muito utilizada na arborização urbana. Por essas características, amostras de oiti foram coletadas em seis locais da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, preparadas e analisadas no Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA/IFADT/UERJ) por meio da técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF). As figuras 1 e 2 mostram, respectivamente, uma árvore de *Licania tomentosa* (oitizeiro) e as suas folhas em destaque.

### 2.1 Área de estudo

As amostras de folhas de *Licania tomentosa* foram coletadas em seis locais com fluxos veiculares diferentes na Região Metropolitana do Rio de Janeiro/RJ. A coleta ocorreu em duas etapas por ano divididas pelas estações meteorológicas (verão e inverno) nas seguintes localidades: Ilha de Paquetá, Jardim Botânico, Gávea, Copacabana, Rio Comprido e Avenida Brasil. As amostras para o grupo controle foram coletadas na Ilha de Paquetá. Tal escolha foi feita devido ao local ser um ambiente urbano com um fluxo de veículos praticamente nulo, com a utilização dos mesmos apenas para as necessidades básicas da população tais como coleta de lixo, ambulâncias e policiamento.

Os locais de coleta de amostras foram demarcados no mapa da região pelo Google Earth, destacando a localização das árvores (Figura 3). A escolha dessas localidades foi feita com base nos dados fornecidos pela CET-RIO sobre o volume diário de tráfego de veículos nas principais vias da Cidade do Rio de Janeiro (Tabela 1).

Figura 1 - Árvore de *Liania tomentosa*



Fonte: A autora, 2022

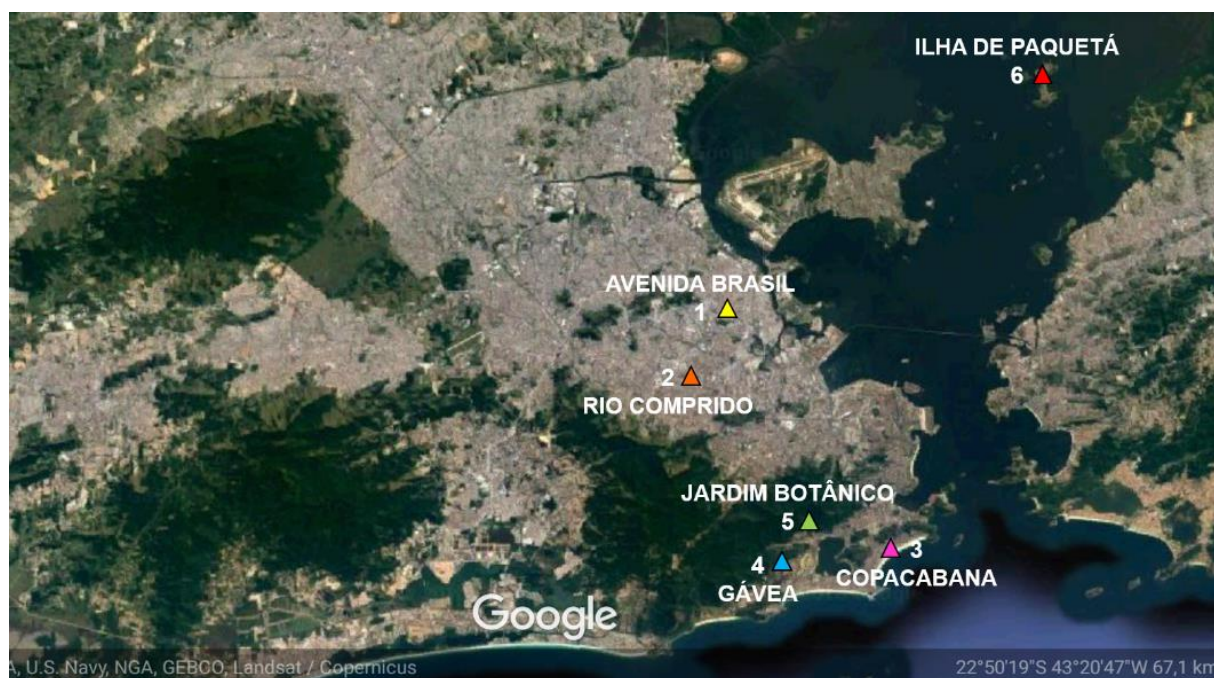
Figura 2 - Folhas de *Licania tomentosa*



Fonte: A autora, 2022



Figura 3 - Distribuição espacial dos pontos de coletas



Fonte: A autora, 2022

Tabela 1- Volume diário de veículos nas áreas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro

Regiões	Bairro	Localização	Fluxo de Veículos
1	Av. Brasil	Altura da Fazenda Botafogo	260685
2	Rio Comprido	Altura do Túnel Rebouças	157640
3	Copacabana	Rua Santa Clara	62601
4	Gávea	Altura do Jockey Club	73373
5	Jardim Botânico	Altura do Túnel Rebouças	159857
6	Ilha de Paquetá	Praia dos Tamoios	-- <sup>a</sup>

Legenda: (a) A Ilha Paquetá possui veículos automotores voltados somente para as necessidades básicas da população, desta forma, o fluxo pode ser considerado nulo.

Fonte: CET-RIO (2019)

## 2.2 Coleta e preparação de amostras.

Todas as amostras foram coletadas após uma estiagem de pelo menos, sete dias, para evitar que a água da chuva influencie na deposição dos metais nas folhas e entre as 10 horas e 12 horas. As amostras de folhas *Licania tomentosa* foram retiradas sempre na posição direcionada para a rua dos ramos mais externos, mais expostos aos poluentes aéreos e à



radiação solar, tomando-se cuidado em descartar folhas envelhecidas ou muito jovens (SANTOS et al., 2019). Ainda em campo, visando à realização de análises bioquímicas de estresse, as folhas coletadas foram inseridas em sacos plásticos devidamente numerados e levadas para o laboratório onde foram mantidas sob refrigeração à 5°C. No LIETA, as amostras foram limpas com a utilização de um pincel macio com cerdas de seda para a retirada dos materiais particulados. Foram medidos o comprimento e a largura máxima de cada folha e para análise das amostras foram adotados dois procedimentos, uma análise foliar para quantificar os elementos presentes na folha e um perfil elementar para verificar a disposição dos elementos na folha.

Três amostras de folha de cada local foram colocadas entre duas placas grandes de vidro, por cerca de três semanas, para que ficassem completamente secas e planas. A figura 4 mostra as folhas secando entre as placas de vidro.

Figura 4 – Amostra de folhas secando entre duas placas de vidro

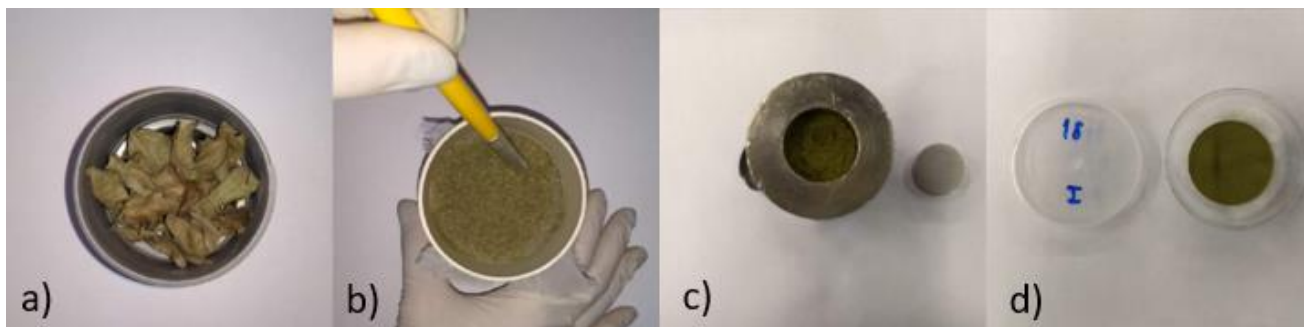


Fonte: A autora, 2022

As amostras foliares, aproximadamente 15 folhas por local, foram inseridas na estufa a uma temperatura de 60°C por um período 48 h para secagem. Após esse período, perderam cerca de 54% de sua massa. Em seguida, as folhas secas foram trituradas mecanicamente, usando um moinho de lâminas, até se obter uma granulometria de aproximadamente 325 mesh (44 µm). O processo de controle da granulometria foi realizado por meio de peneiras com malha em nylon. Após esse processo, foram retiradas alíquotas de 500 mg de massa, colocadas no interior de um compactador e prensadas a uma pressão de  $2,32 \times 10^8$  Pa por,

aproximadamente, 15 minutos, de forma a se obter pastilhas finas com diâmetro de 2,54 cm e densidade superficial de 100 mg/cm<sup>2</sup>. Todas as amostras foram feitas em triplicadas. As etapas da confecção das pastilhas são apresentadas na figura 5.

Figura 5 - Etapas da confecção das pastilhas.

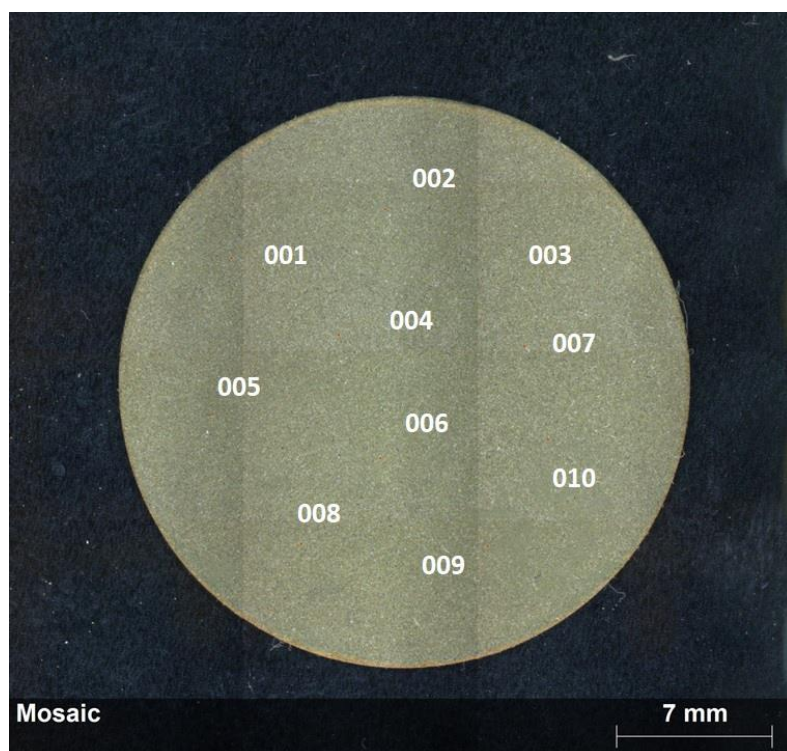


Legenda: a) A folha após secagem, b) o processo de trituração e controle do tamanho do grão, c) a amostra em pó no interior do compactador e d) a amostra na forma de uma pastilha fina.

Fonte: A autora, 2022.

As amostras em formato de pastilhas foram colocadas no equipamento de EDXRF para análise multielementar. Em cada pastilha foram escolhidos 10 pontos de análise para obtenção das médias das concentrações elementares como mostra a figura 6.

Figura 6 – Pontos de análise na pastilha



Fonte: A autora, 2022

## 2.3 Técnica utilizada e métodos analíticos

Antes da exposição do método analítico que foi utilizado, será apresentado um resumo sobre a Fluorescência de Raios X e sua variante Microfluorescência de Raios X.

### 2.3.1 Fluorescência de Raios X

A técnica de Fluorescência de Raios X (XRF) é amplamente utilizada em diversas áreas da Ciência e Tecnologia como Física, Arqueometria, Ciência dos Materiais, Química, Biomedicina e Meio ambiente. Nesta última, amostras de folhas de diferentes espécies têm sido frequentemente utilizadas como biomonitores de poluição ambiental. A aplicação da XRF apresenta vantagens em relação a outras técnicas analíticas, como análise não destrutiva na maioria dos casos, não complexidade na preparação de amostras, baixo limite de detecção e não produção de danos térmicos. Assim, se apresenta como uma importante técnica para ser aplicada no biomonitoramento, pois é um método capaz de analisar a concentração elementar de amostras com número atômico acima de 13 (ou menores, se a análise for realizada em vácuo) (VAN GRIEKEN, MARKOWICS, 1992). Além disso, é uma técnica multielementar, ou seja, todos os elementos podem ser analisados simultaneamente (PESSANHA, et al., 2015).

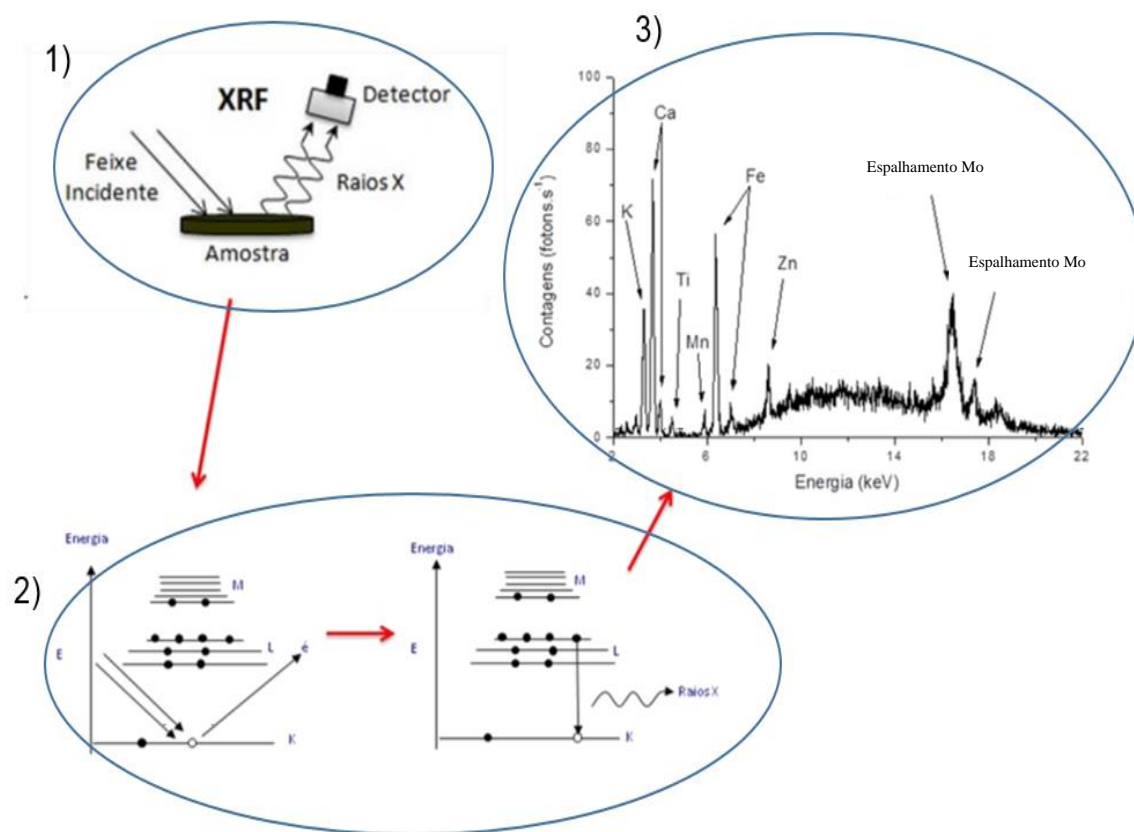
A técnica de XRF ocorre quando há uma excitação de uma amostra a partir de um feixe incidente de partículas carregadas ou de radiação eletromagnética, ocasionando uma probabilidade de ejeção dos elétrons dos orbitais mais internos. Com isso, ocorre uma vacância nesses orbitais e, conseqüentemente, elétrons de orbitais mais energéticos realizem um salto quântico para preencher a vacância do elétron ejetado. Com a transição para um menor nível de energia, o elétron emite radiação eletromagnética. Esta radiação eletromagnética emitida na transição entre os dois estados é denominada de raios X característicos ou fluorescência de raios X. Cada elemento químico emite raios X característicos próprios, sendo assim, identificar os raios X característicos emitidos por um elemento químico é o mesmo que determinar a sua “assinatura” presente na amostra (FERREIRA, 2019).

De maneira geral, pode-se considerar que o processo de excitação da amostra por partículas carregadas ou por radiação eletromagnética devido a Fluorescência de Raios X pode ser dividido em três etapas:

- a) Incidência de raios X sobre a amostra e excitação dos elementos químicos presentes,

- b) Produção de raios X característicos emitidos pelos elementos químicos,
- c) Detecção dos raios X característicos a partir dos espectros de XRF.

Figura 7 – Representação esquemática da XRF



Fonte: SANTOS, 2014, p. 47

### 2.3.2 Emissão de Raios X Característicos.

Para haver emissão de Raios X característicos há necessidade de se retirar elétrons mais fortemente ligados (ionização), como aqueles localizados nos níveis mais energéticos dos átomos, por exemplo, nível K. Para que isso ocorra, a energia mínima deve ser superior à energia de ligação do elétron nesse nível (energia de ligação eletrônica). Através da teoria atômica de Bohr para o átomo de hidrogênio pode-se calcular, de modo aproximado, o valor esperado da energia de ligação para elétrons dos níveis K e L (EISBERG; RESNICK, 1979).

Sendo assim, a o valor aproximado da energia para os níveis K e L de determinado átomo pode ser obtida como:

$$E = \frac{me^4(Z-b)^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (1)$$

Onde:

$E$  = energia de ligação;

$m$  = massa de repouso do elétron;

$e$  = carga elementar do elétron;

$Z$  = número atômico do elemento emissor de raios X;

$b$  = constante de Moseley, com valor iguais a 1 e 7,4 para as camadas K e L, respectivamente;

$\varepsilon_0$  = permissividade elétrica no vácuo;

$h$  = constante de Planck;

$n$  = número quântico principal do nível eletrônico.

A equação 1 pode ser expressa em elétron volts (eV) e, a partir da substituição das constantes físicas descritas acima, define-se:

$$E = 13,65 \frac{(Z-b)^2}{n^2} \quad (2)$$

Observa-se na equação (2) que a energia de ligação para uma determinada camada é a proporcionalidade ao quadrado do número atômico do elemento. Então, para a retirada de elétrons da linha K associadas aos átomos de Ca, K e Fe são 4,92 keV, 3,59 keV e 7,11 keV respectivamente.

Para que ocorra a transição entre dois estados quânticos como a XRF, é necessário que um elétron seja ejetado do átomo. A radiação incidente na amostra deve possuir energia maior ou igual que a energia de ligação do átomo para aquele nível  $E_a$ . Com a energia da radiação incidente sendo superior a energia de ligação para o nível K ( $E_K$ ), tem-se a probabilidade de o elétron ser ejetado do átomo e produzindo raios X característicos. O mesmo acontece para as outras energias de ligação dos níveis L, podendo produzir espectros de emissão  $E_{L1}$ ,  $E_{L2}$  e  $E_{L3}$ . A energia dos fótons emitidos será igual a diferença entre os dois estados quânticos envolvidos. A energia deste fóton é expressa como:

$$E_{K-L3} = E_K - E_{L3} \quad (3)$$

Neste exemplo da equação (3), a transição entre um elétron do subnível L3 para o nível K, resulta na emissão de fótons chamado K-L3

Os raios X emitidos por um elemento são definidos como  $K\alpha$  e  $K\beta$ , devido às transições  $L \rightarrow K$  e  $M \rightarrow K$ , respectivamente, e os raios X devido à transição  $M \rightarrow L$  são denominados de  $L\alpha$  e  $L\beta$ .

As transições entre os níveis eletrônicos podem ser representadas através de um diagrama de níveis de energia, como mostrado na figura 8.

Nem todas as transições entre estados quânticos ocorrem, uma vez que existem transições proibidas (EISBERG, 1988). As transições devem seguir as regras de seleção. O nível L, por exemplo, possui 3 subníveis  $L_1$ ,  $L_2$  e  $L_3$ . Apenas as transições K- $L_2$  e K- $L_3$  ocorrem. A transição K- $L_1$  é proibida.

A fração da radiação incidente que leva à emissão de uma determinada linha de raios X característico é determinada por uma probabilidade de excitação que é produto de três outras probabilidades (LACCHANCE e CLAISSE, 1995):

$$P_{Ei} = P_{nível} \times P_{linha} \times P_{fluorescência} \quad (4)$$

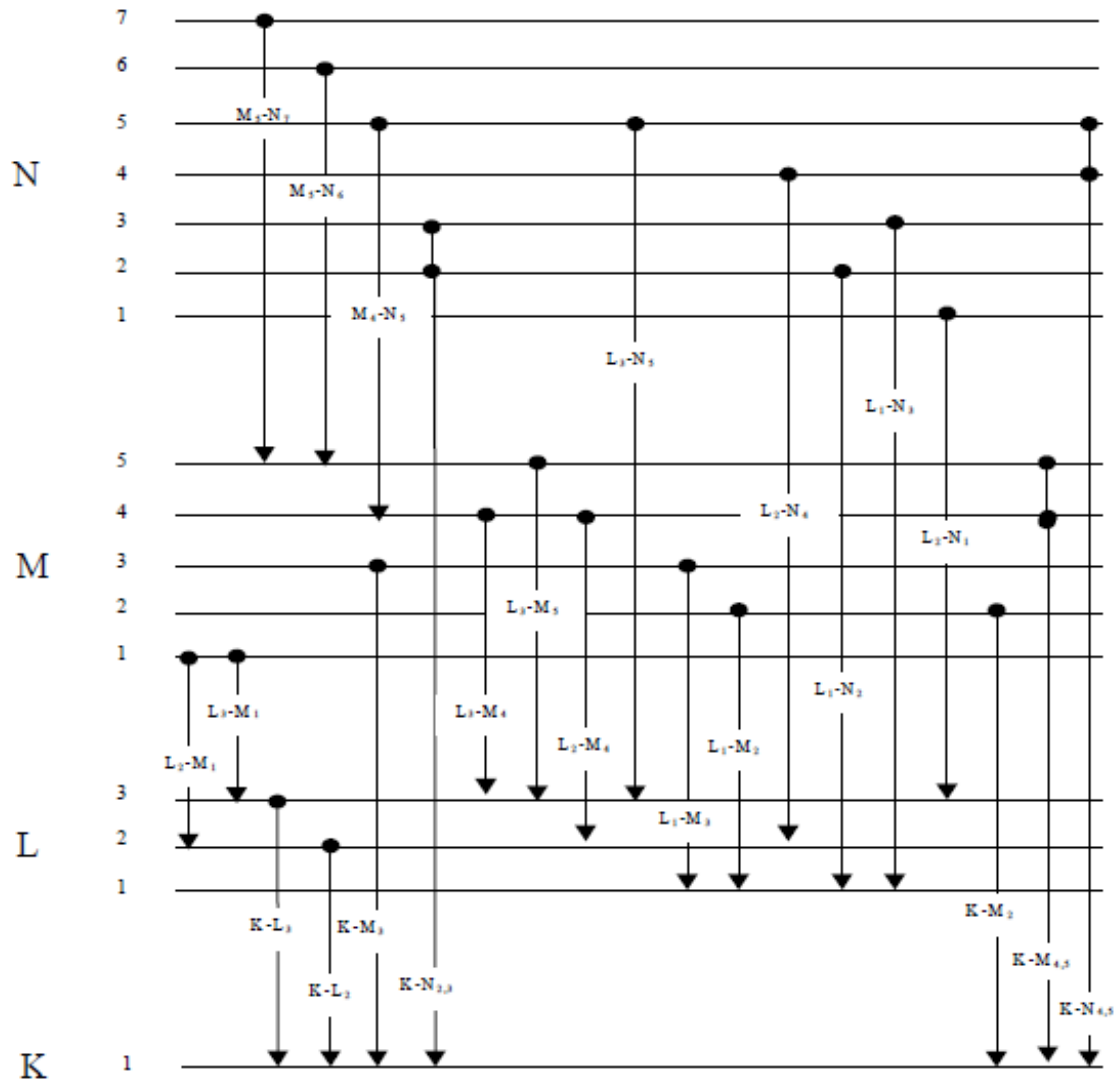
Onde:

$P_{Ei}$  = a probabilidade que a radiação incidente retire elétrons de um dado nível quântico;

$P_{linha}$  = é a probabilidade que uma determinada linha seja emitida dentro de sua série. Para um elétron retirado do nível K pode-se ter as seguintes transições do nível L: K- $L_2$  e K- $L_3$ ;

$P_{fluorescência}$  = é a probabilidade de ocorrer emissão de fluorescência de raios X a partir de uma transição entre dois estados quânticos ao invés de emissão de elétron Auger.

Figura 8 - Diagrama de níveis eletrônicos e principais transições de raios X.



Fonte: ANJOS, 2000.

### 2.3.3 Limite Mínimo Detectável (LMD)

O limite de detecção (LD) representa a menor quantidade (concentração, massa, volume, etc.) que pode ser discriminada estatisticamente em relação ao *background* de uma medida (KUMP, 1997)

A equação que representa o LD é dada por:

$$LD = \frac{3\sqrt{N_B}}{N_i} W_i \quad (5)$$

Onde:

$W_i$  = concentração do elemento numa amostra certificada;

$N_i$  = intensidade da radiação fluorescente relativa ao elemento  $i$ ;

$N_B$  = intensidade da radiação relativa do background.

#### 2.3.4 A Microfluorescência de Raios X

A Microfluorescência de Raios X (microXRF) é uma variação da XRF convencional. Uma das diferenças dessa variação está relacionada às dimensões do feixe incidente que se encontram da ordem de micrômetros. Um dos diferenciais desta técnica é a sua capacidade de dividir a superfície da amostra a ser mapeada em pixels (áreas), onde as suas dimensões são determinadas pela dimensão do feixe incidente.

A análise de distribuição bidimensional pode ser realizada por repetidas medidas em linhas e colunas, geralmente equidistantes, varrendo toda a amostra. Pode-se realizar a coleta de intensidades dos elementos pré-selecionados e exibir suas distribuições de intensidade ou salvar o espectro completo para cada pixel, permitindo um pós-processamento de dados muito mais abrangente (HASCHKE, 2014).

Três tipos de informações podem ser obtidos através da aplicação da microXRF:

- a) Informação pontual: Fornece rápida comparação de materiais heterogêneos através da análise de uma área da amostra;
- b) Perfil: É uma análise sequencial de vários pixels, e consequentemente, vários espectros alinhados verticalmente ou horizontalmente na amostra fornecendo informação sobre a homogeneidade.
- c) Mapas elementares: É uma varredura da amostra através de uma matriz em 2D. O mapeamento é feito em repetidas linhas equidistantes permitindo a análise da composição elementar de uma superfície inteira. É uma representação visual qualitativa da distribuição dos elementos e corresponde a máxima e mínima intensidade relativa de cada pixel convertido em um mapa de cores em 2D (HASCHKE, 2014).

A figura 9 representa um esquema do feixe incidente sobre a amostra e a emissão dos raios X característico.



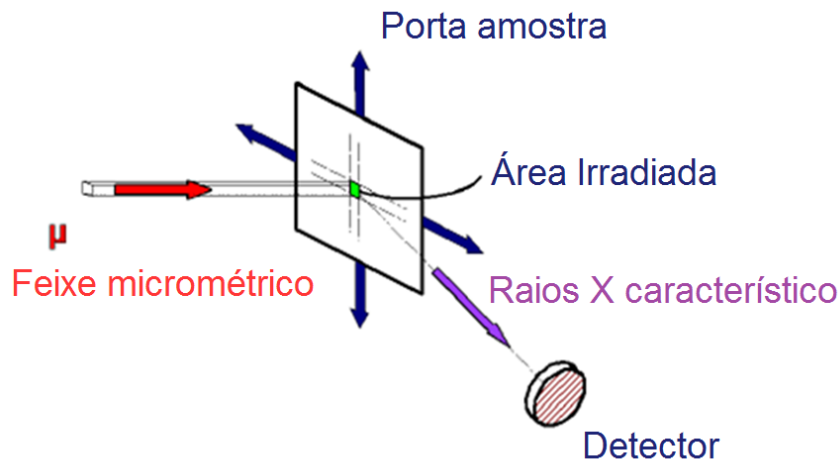


Figura 9 - Esquema de área irradiada para análise por microXRF.

Fonte: LEITÃO, 2013.

A amostra analisada é dividida em uma matriz com vários pixels e o número de linhas e colunas definem o tamanho da matriz a ser analisada. Cada pixel é obtido um espectro de XRF que mostra todos os elementos detectados naquele pixel. Analisando-se todos os pixels da matriz pode-se montar uma imagem para cada elemento presente na amostra analisada. Essa imagem representa a distribuição do elemento em toda a superfície da amostra (FERREIRA, 2019).

A figura 10 mostra uma representação esquemática do procedimento de obtenção de uma imagem elementar por microXR.

Na XRF, a relação que permite determinar a concentração  $W_i$  de um elemento  $i$  presente em uma amostra pode ser dada por:

$$I_i = S_i \cdot W_i \cdot \frac{[1 - e^{-(\chi_i \cdot \rho_0 \cdot D)}]}{\chi_i} \quad (6)$$

Onde:

$I_i$  = intensidade da linha  $K\alpha$  de um elemento  $i$  presente na amostra (obtido experimentalmente a partir da área sob o pico no espectro de XRF);

$S_i$  = sensibilidade do espectrômetro de raios X para o elemento  $i$  (engloba os parâmetros fundamentais  $K_i$ , a geometria do arranjo experimental  $G$  e a eficiência de detecção  $\varepsilon_i$  na

energia da linha  $K\alpha$  do elemento  $i$ ). A sensibilidade pode ser obtida para alguns elementos a partir de padrões e por interpolação para todos os elementos de interesse;

$\chi_i$  = termo que depende da geometria e dos coeficientes de atenuação de massa da matriz da amostra para as energias do feixe incidente ( $E_0$ ) e da energia da linha  $K\alpha$  do elemento  $i$  ( $E_i$ );

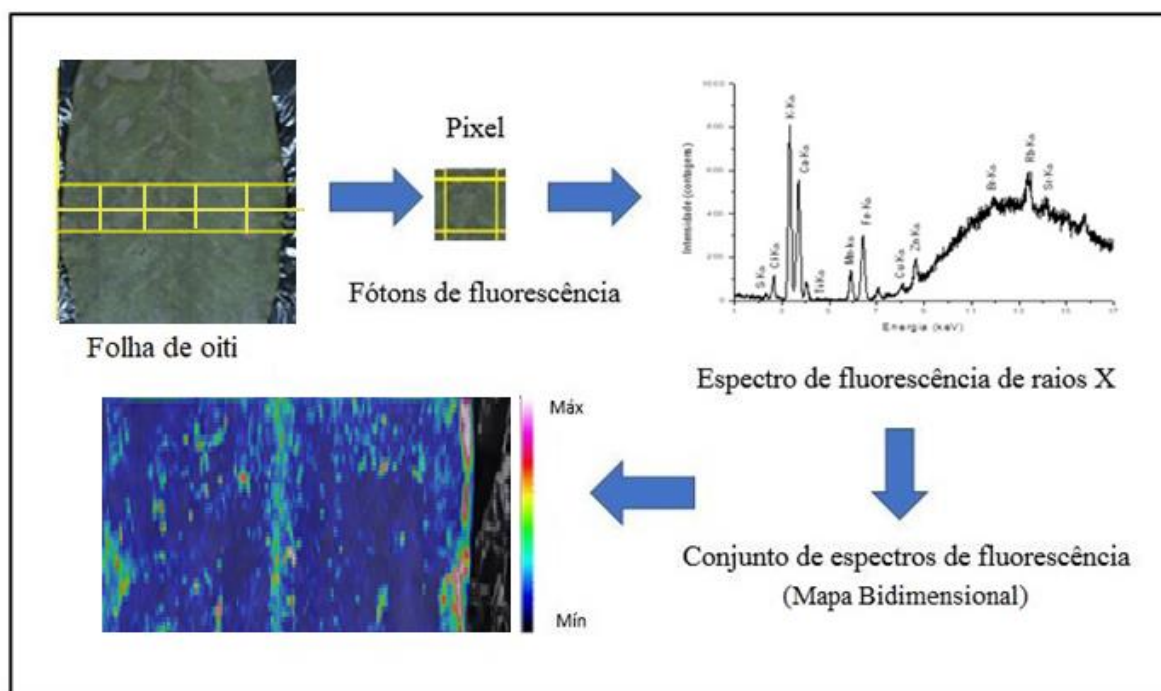
$\rho_o D$  = densidade superficial de massa da amostra ( $\text{g}/\text{cm}^2$ ).

No caso da microXRF, as amostras analisadas podem ser consideradas “finas” ou seja, amostras onde os efeitos de absorção da radiação incidente e da fluorescência de raios X podem ser desconsiderados. Assim, a equação (6) pode ser reescrita como:

$$I_i = S_i \cdot W_i (\rho_i D) \quad (7)$$

A equação (7) mostra que em “amostras finas”, onde a absorção da radiação é muito pequena, a intensidade da radiação de XRF para um elemento  $i$  presente na amostra analisada depende apenas da sensibilidade do sistema de XRF ( $S_i$ ), da concentração elemental ( $W_i$ ) e da densidade superficial de massa do elemento  $i$  ( $\rho_i D$ ).

Figura 10 - Processo para obtenção da imagem.



Fonte: Ferreira, 2019 (Adaptado)

### 2.3.5 Método Analítico

As análises das amostras de folhas da *Licania tomentosa* foram realizadas por meio da técnica de Microfluorescência de Raios X utilizando Espectrômetro M4 Tornado apresentado na Figura 11.

Figura 11– Equipamento M4 TORNADO



Fonte: A autora, 2022

O M4 Tornado - Bruker possui um tubo de raios X com anodo de ródio (Rh), um polícapilar para um tamanho de spot de 25  $\mu\text{m}$  e um detector SDD (Silicon Drift Detector). As análises das amostras foram realizadas com tensão de 45 kV, corrente de 480 mA, filtro de Al com 12,5  $\mu\text{m}$  de espessura, durante um tempo de medida de 60 segundos sob a condição de vácuo de 20 mbar. A Tabela 2 apresenta as condições experimentais do M4 Tornado.

Os espectros de XRF foram avaliados através do software PyMCA versão 3.9.4 distribuído pela European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), específico para processamento de dados de Fluorescência de Raios X (SOLÉ et al., 2007).

Tabela 2 – Condições experimentais

<b>Especificação</b>	<b>Setup</b>
Tensão	45 kV
Corrente	480 mA
Detector	SDD (Silicon Drift Detector)
Filtro	Alumínio 12,5 $\mu\text{m}$
Tempo	60 s
Condição de vácuo	20 mbar
Sistema Óptico	Policapilar

### 2.3.6 Análise Estatística por Componentes Principais.

A análise multivariada dos dados foi realizada através do programa SPSS for Windows. Para tal, usou-se a uma ferramenta estatística do próprio SPSS chamada de Análise por Componentes Principais (PCA - Principal Component Analysis).

Quando o interesse é verificar como os grupos se relacionam, ou seja, o quanto eles são semelhantes segundo variáveis definidas, destaca-se o PCA, ferramenta do próprio SPSS (TRUGILHO, 1995). Nesta análise, é possível “localizar” a variável no espaço e distanciá-la ou não de outras dependendo do seu grau de semelhança através de um gráfico cartesiano (dados bidimensionais organizados na forma de matriz), onde as linhas podem ser as amostras e as colunas as variáveis ou vice-versa. O procedimento é realizado da seguinte forma: Um ponto no gráfico cartesiano é representado por valores das coordenadas m e n. Pode-se dizer que o ponto devidamente localizado no espaço é uma amostra (ou grupo) e os valores de cada uma das coordenadas corresponde aos valores das variáveis medidas ou às características de cada amostra (indivíduo) (MOITA NETO e MOITA, 1998). As componentes principais são ortogonais entre si e cada uma delas traz uma informação diferente da outra. Desta forma, através do PCA é possível identificar amostras anômalas (diferentes dentro dos grupos das quais fazem parte) chamadas de outliers, classificar e selecionar variáveis importantes para cada elemento ou grupo analisado. Basicamente, o PCA consiste em reescrever as variáveis originais em novas variáveis através de uma transformação de coordenadas por meio de matrizes.

Os dados consistem em  $n$  variáveis executadas sobre  $m$  amostras, de modo que a matriz de dados  $D$  é formada por  $m \times n$  elementos ( $m$  linhas correspondentes às amostras e  $n$  colunas correspondentes às variáveis) como mostrado na equação 8.

$$D = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & \dots & d_{1j} & \dots & d_{1n} \\ d_{21} & & & \vdots & & \vdots \\ \vdots & & & \vdots & & \vdots \\ d_{il} & \dots & \dots & d_{ij} & & \\ \vdots & & & \vdots & & \vdots \\ d_{mi} & \dots & \dots & \dots & \dots & d_{mn} \end{pmatrix} \quad (8)$$

A  $j$ -ésima variável é representada por um vetor coluna. O  $i$ -ésimo objeto, ou seja, uma amostra qualquer, é representada por um vetor linha chamado vetor resposta e pode ser descrito como um ponto no espaço  $n$ -dimensional.

A tabela 4 mostra a correlação de cada elemento com a componente principal 1 e a componente principal 2. Os valores para as correlações entre componentes e elementos variam de -1 a +1. Os sinais negativos e positivos representam a parte negativa e positiva de cada eixo (componente). Usualmente, acima de 0,500 tem-se uma correlação alta entre a variável, neste caso, o elemento e a componente em questão (1 ou 2).

As variáveis em questão geram, através de combinações lineares,  $n$  componentes principais ortogonais que são obtidas em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a componente principal 1 (PC1) contém mais informações estatísticas que a componente principal 2 (PC2) e assim por diante.

Usualmente, utilizam-se as duas primeiras componentes principais porque geralmente estas detêm aproximadamente 80% das informações relevantes. Para interpretar estas tabelas, devem-se identificar as variáveis originais com maior “peso” na combinação linear das componentes principais mais importantes.

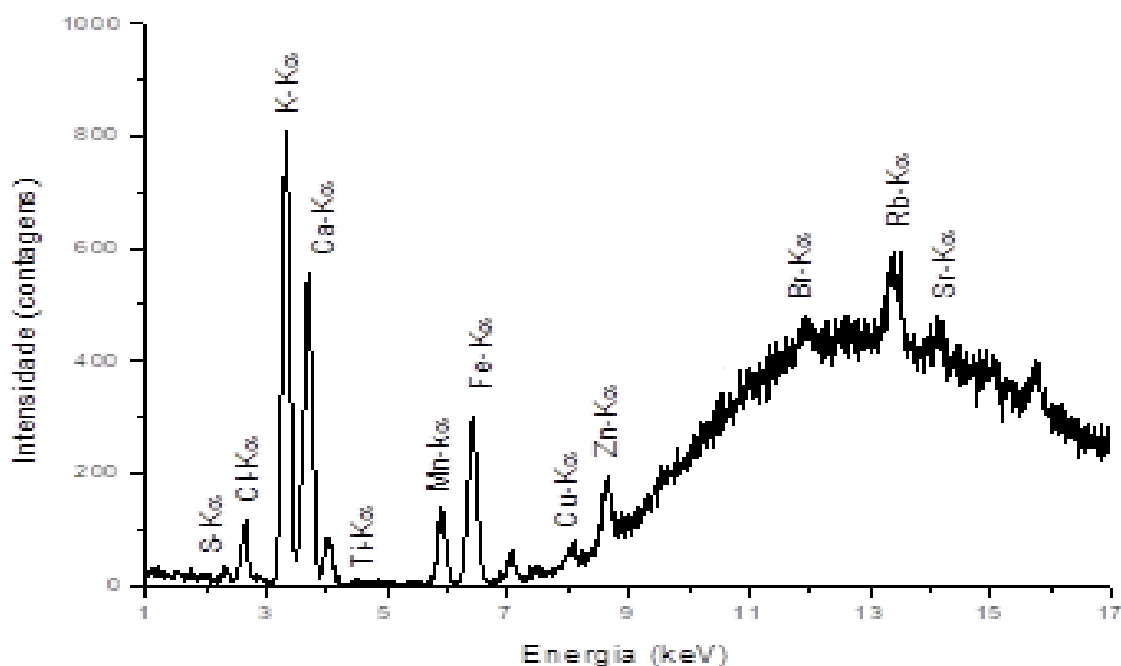
### 3. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

#### 3.1 Análise das amostras folhas utilizando a técnica de XRF

Através da técnica de XRF foi possível identificar e quantificar os seguintes elementos presentes nas pastilhas de amostras de folhas de oiti : S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Br e Sr.

Além da identificação dos elementos, foi possível obter um espectro no qual foi podemos identificar os picos de cada elemento encontrado. A Figura 12 mostra um espectro de XRF de uma das amostras de folhas de *Licania tomentosa*:

Figura 12 - Típico espectro de fluorescência de raios X



Fonte: A autora, 2022

A Tabela 3 apresenta as médias das concentrações elementares encontradas nas amostras coletadas em cada uma das 6 áreas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

Tabela 3 – Média das concentrações elementares.

Elementos	Regiões					
	Av. Brasil	Rio Comprido	Copacabana	Gávea	Jardim Botânico	Ilha de Paquetá
S <sup>(a)</sup>	1040 ± 423 <sup>(b)</sup>	1103 ± 234	2103 ± 230	2027 ± 198	1112 ± 264	961 ± 183
Cl (%)	0,48 ± 0,08	0,48 ± 0,08	0,60 ± 0,02	0,45 ± 0,08	0,53 ± 0,09	0,61 ± 0,12
K	2,75 ± 0,27	3,62 ± 0,11	2,14 ± 0,07	4,46 ± 0,20	2,98 ± 0,23	2,04 ± 0,14
Ca (%)	2,93 ± 0,45	2,06 ± 0,31	4,7 ± 0,6	2,0 ± 0,3	2,02 ± 0,30	3,05 ± 0,53
Ti (%)	575 ± 158	495 ± 207	351 ± 46	103 ± 25	244 ± 75	331 ± 142
Mn	994 ± 91	629 ± 97	1576 ± 94	386 ± 24	1341 ± 126	299 ± 34
Fe (%)	1,05 ± 0,22	0,7 ± 0,1	0,84 ± 0,16	0,18 ± 0,04	0,20 ± 0,04	0,21 ± 0,09
Cu	77 ± 12	121 ± 21	104 ± 14	119 ± 14	51 ± 9	19 ± 6
Zn	639 ± 117	527 ± 104	546 ± 121	313 ± 48	227 ± 24	109 ± 16
Rb	68 ± 9	52 ± 9	185 ± 18	42 ± 7	66 ± 6	114 ± 10
Br	65 ± 10	117 ± 15	LD <sup>(c)</sup>	90 ± 9	201 ± 24	42 ± 9
Sr	90 ± 24	53 ± 8	156 ± 23	89 ± 16	43 ± 8	83 ± 15

(a) Valores em µg.g<sup>-1</sup>

(b) Média ± desvio padrão;

(c) Abaixo do limite de detecção

### 3.2 Análise Multivariada dos Dados

A análise multivariada foi realizada por meio da ferramenta estatística chamada Análise por Componentes Principais do SPSS for Windows. A tabela gerada antes do gráfico das componentes principais com título “Matriz da componente rotativa” extraída diretamente do SPSS representa o grau de correlação múltipla de cada variável na componente principal 1 (CP1) e na componente principal 2 (CP2) (WANNANZ et al, 2012). As variáveis em questão geram, por meio de combinações lineares, n componentes principais ortogonais que são

obtidas em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a CP1 contém mais informações estatísticas que a CP2. Os valores para as correlações entre componentes e elementos variam de -1 a +1.

### 3.2.1 Análise por Componentes Principais - Correlações entre os elementos.

A Tabela 4 gerada antes do gráfico das componentes principais, extraída diretamente do SPSS representa o grau de correlação múltipla de cada variável na componente principal 1 (PC1) e na componente principal 2 (PC2).

Tabela 4 - Matriz de componente rotativa dos elementos

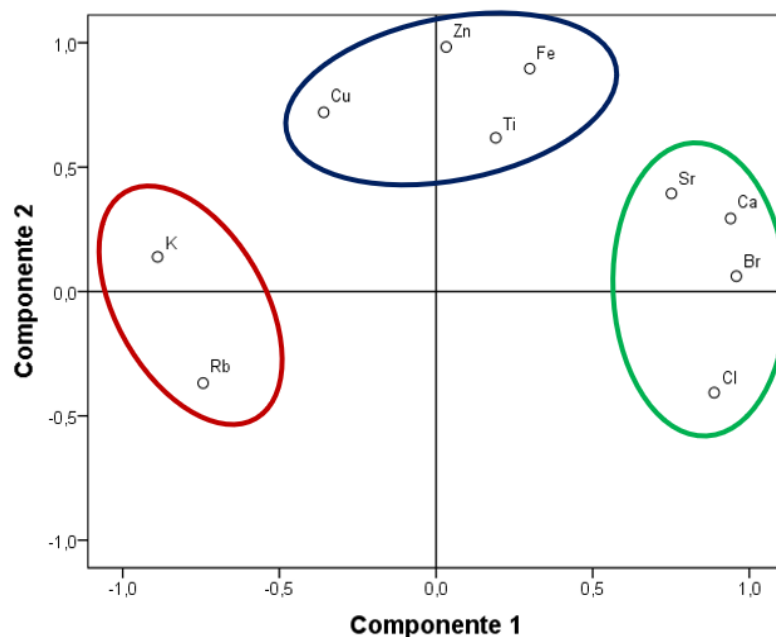
<b>Elemento</b>	<b>Componente</b>	<b>Componente</b>
Br	0,958	0,061
Ca	0,940	0,293
K	-0,889	0,139
Cl	0,888	-0,407
Sr	0,751	0,394
Rb	-0,743	-0,368
Zn	0,032	0,983
Fe	0,299	0,896
Cu	-0,358	0,729

A Figura 13 representa o gráfico que caracteriza a disposição das médias das concentrações dos elementos em relação às componentes principais 1 e 2.

Verifica-se que as médias das concentrações dos elementos Br, Ca, K, Cl, Sr e Rb possuem forte correlação com a componente principal 1. O K e o Rb se encontram na parte negativa desta componente. Por outro lado, as médias das concentrações de Zn, Fe, Cu e Ti apresentaram forte correlação com a parte positiva da componente principal 2.



Figura 13 - Parcela de componente em espaço rotacionado dos elementos



Fonte: A autora, 2022

De acordo com a figura 12, formaram-se três subgrupos de elementos:

**a) Subgrupo 01: Ca, Cl, Br e Sr**

Apesar de também ser emitido por fontes veiculares, o Ca é um dos elementos que constitui a parede celular dos vegetais. (SCHELLE et al., 2009). A ocorrência do Sr pode estar relacionada às atividades de mineração, indicando riqueza desse elemento em rochas locais, cujas características geoquímicas são muito similares ao cálcio, sendo com frequência associado a esse elemento e enriquecido em rochas alcalinas (ŠPICKOVÁ et al., 2008). A proximidade entre os elementos Ca e Sr pode estar relacionada com a afinidade química entre eles, pois os dois pertencem à família IIA que representa os Alcalinos terrosos.

O Cl e o Br encontram-se na família VIIA que representa os Alogênios que são formados por sais inorgânicos, por este motivo apresentam grande afinidade entre si e podem estar diretamente ligados às emissões marítimas (CASTANHO et al., 2001).

**b) Subgrupo 02: K e Rb**

O Rb possui similaridade química com o K porque se encontram na mesma família IA que representa a família dos metais alcalinos. Muitas vezes o Rb substitui o K nos processos metabólicos dos vegetais (KOTZ et al., 2005).

**c) Subgrupo 03: Fe, Cu, Zn e Ti**

O Fe e o Zn estão relacionados com a poeira e ressuspensão do material particulado e com a atividade industrial. O Fe está presente na composição química da terra e também pode ser gerado no desgaste de peças metálicas dos veículos (MAHER et al., 2007).

O Fe e o Zn estão relacionados tanto ao tráfego de veículos quanto ao crescimento dos vegetais porque constituem enzimas e proteínas importantes (SANTOS et al., 2019).

O Ti é o nono elemento químico em abundância na crosta terrestre e está presente na maioria das rochas ígneas e sedimentares provenientes do intemperismo sobre essas rochas portadoras de minerais de titânio. O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é empregado na fabricação de tintas usadas na construção civil (SANTOS, 2010).

O Cu pode ter origem tanto de emissões de escapamentos veiculares como também de desgastes de partes internas de veículos, dos atritos de pneus e da frenagem. O Cu é utilizado em aditivos para melhorar a qualidade da gasolina, funcionando como anticorrosivos, lubrificantes e antioxidantes. Ao mesmo tempo que está ligado à poluição, o Cu é essencial ao crescimento e ao metabolismo dos vegetais pois constitui enzimas e proteínas;

### 3.2.2 Análise por Componentes Principais – Correlações entre as regiões de coleta de amostra

A Tabela 5 representa o grau de correlação múltipla cada região de coleta de amostras nas componentes principais 1 e 2.

A figura 14 representa o gráfico que caracteriza a disposição dos pontos de coleta em relação às componentes principais 1 e 2.

Tabela 5 - Matriz de componente rotativa das regiões.

<b>Regiões</b>	<b>Componente 1</b>	<b>Componente 2</b>
Avenida Brasil	-0.01952	1.09088
Rio Comprido	-0.83244	0.72302
Copacabana	1.50537	0.68253
Gávea	-0.99810	-0.13652
Jardim Botânico	-0.52941	-1.08459
Paquetá	0.87410	-1.27531

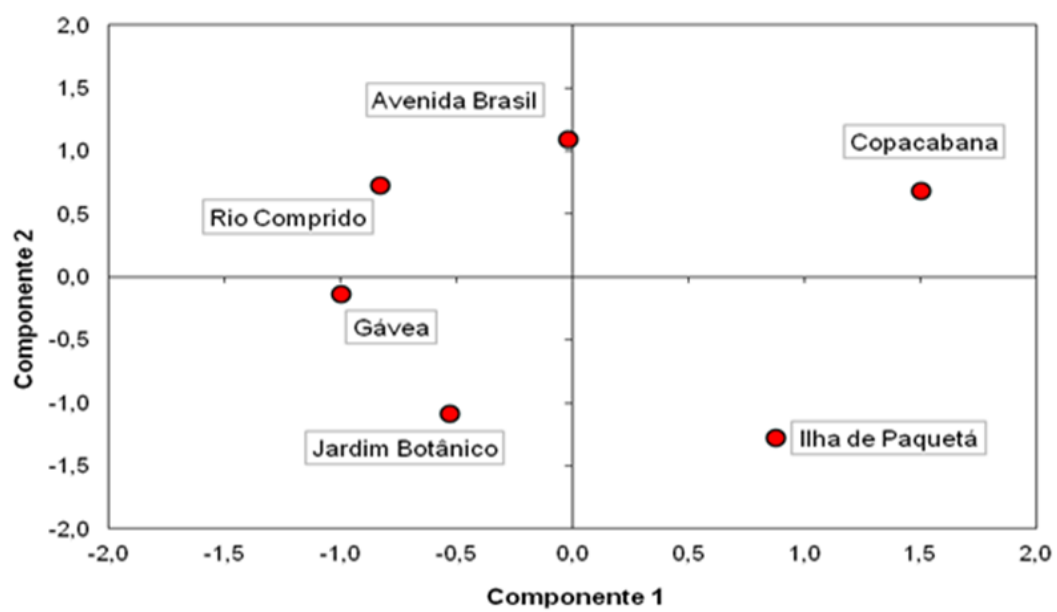
Verifica-se que Copacabana e Ilha de Paquetá ficaram, respectivamente, no primeiro e no quarto quadrante do gráfico. Ambas na parte positiva da CP1 e afastadas das outras regiões, o que pode indicar que essas localidades diferem das outras em relação à proximidade ao mar.

Avenida Brasil e Rio Comprido aparecem juntos no segundo quadrante do gráfico (parte negativa da CP1 e positiva da CP2), separados dos demais pontos de coleta de amostras. A localização dessas regiões no gráfico, à esquerda, pode indicar relação mais estreita com o maior índice de poluição atmosférica e com a maior distância em relação ao mar.

Gávea e Jardim Botânico surgem no terceiro quadrante do gráfico (parte negativa da CP1 e negativa da CP2), também do lado esquerdo e separados dos demais pontos de coleta de amostras. A localização desses dois pontos no gráfico pode indicar que estas regiões estão relacionadas à maior distância em relação ao mar e ao menor índice de poluição ambiental. Entretanto, a Gávea se encontra mais próxima do eixo positivo da CP2, o que pode demonstrar que esta região possui um índice de poluição ambiental maior que no Jardim Botânico e na Ilha de Paquetá.

Nota-se que na parte positiva da CP2, os pontos de Copacabana, Rio Comprido e Avenida Brasil formam um grupo que pode estar ligado aos maiores índices de poluição ambiental. Por outro lado, na parte negativa da CP2 encontram-se as regiões da Ilha de Paquetá, Jardim Botânico e Gávea que podem estar relacionadas menor índice de poluição ambiental.

Figura 14 - Parcela de componente em espaço rotacionado das regiões



Fonte: A autora, 2022

## CONCLUSÃO

Por meio das análises de XRF foi possível obter as médias das concentrações dos elementos S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb, Br e Sr.

Na análise multivariada dos resultados usando o SPSS foi possível verificar a correlação múltipla entre os elementos e as variáveis como concentração elementar e a localização das amostras. A análise multivariada do SPSS mostrou como as correlações elementares apresentam-se diferentes entre os grupos, caracterizando elementos que possuem afinidades entre si e que podem estar relacionados ao volume de tráfego veicular na região de coleta de amostras.

Pode-se observar uma diferença na distribuição dos elementos Fe, Zn e Ti da área controle em relação às demais áreas estudadas, principalmente nas regiões de coleta Avenida Brasil, Rio de Comprido e Copacabana que apresentaram médias de concentrações maiores para esses mesmos elementos. Por outro lado, o elemento Cl apresentou a média da concentração superior na região controle (Ilha de Paquetá), e esteve presente também, no bairro de Copacabana. Este fato pode ser explicado pela proximidade das regiões com mar.

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho, conclui-se que a técnica de XRF se mostrou eficaz para identificação dos elementos e constatou que as folhas de *Licania tomentosa* podem ser utilizadas como biomonitores.

As intensas chuvas que ocorreram nos períodos de coleta de amostras no verão podem interferir na distribuição dos elementos nas folhas. Por esse motivo, é necessária a coleta de novas amostras nesse período que deverá acontecer no maior período de estiagem.

Como perspectivas futuras, novas amostras serão coletadas no verão para que todos os novos resultados sejam comparados com aqueles encontrados para o inverno e com a literatura. Além das folhas, pretende-se analisar, por XRF, amostras de solo de cultivo e de casca de árvores de *Licania tomentosa* em diferentes estações do ano.

## REFERÊNCIAS

- ANJOS, M. J., **Análise de solos agrícolas por fluorescência de raios x por dispersão em energia**. Tese (Doutorado do Programa de Engenharia Nuclear) - COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.
- BEZERRA, L. A., CALLADO, C. H., VASCONCELLOS, T.J. *et al.* Chemical and cytotoxic changes in leaves of *Eugenia uniflora* L., a medicinal plant growing in the fourth largest urban centre of Latin America. **Acta Botanica Brasilica**. p. 1 -14, 2021.
- BRAUER, M.; BRUNEKREEF, B.; KOOPMAN, L.P. Air pollution from traffic and the development of respiratory infections and asthmatic and allergic symptoms in children. **Am. J. Respir. Crit. Care Med.**, Canadá, v.166, n.8, p. 1092-1098, 2002.
- BRITO, U. **Avaliação do potencial de *Licania tomentosa* como bioindicadora de poluição atmosférica na cidade de Rio Verde – GO**. 2016. Trabalho de Conclusão de Curso - Faculdade de Engenharia Ambiental da UniRV, Goiás, 2016
- CARDOSO, Kaíque Mesquita. *et al.* Uso de espécies da arborização urbana no biomonitoramento de poluição ambiental. **Ciência Florestal**. Santa Maria, v. 27, n. 2, p. 535-547, abr.-jun., 2017.
- CASTANHO, A. D. A., ARTAXO, P. Wintertime and summertime Sao Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, São Paulo, v. 35, p. 4889–4902, 2001.
- CASTRO, Letícia F.; SISENANDO, Herbert A. Monitoramento da qualidade do ar por meio do ensaio com *Tradescantia pallida* na cidade do Rio de Janeiro / Brasil. **Revista Intertox De Toxicologia, Risco Ambiental E Sociedade**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 03, p. 101-115, out. 2017.
- CET-RIO. **Companhia de Engenharia de Tráfego do RJ**. Disponível em: <http://www.rio.rj.gov.br>. Acesso em: 10 de maio de 2019.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente (MMA)**. Resolução CONAMA N° 03, de 28/06/1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Disponível em: <http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/MMA/RE0003-280690.PDF>  
Acesso em: 10 de maio de 2019.

DUTRA, V. *et al.* Líquens como bioindicadores da qualidade do ar no município de Barbacena-MG. **Enciclopédia biosfera, Centro Científico Conhecer**, Goiás, v.17 n.34; p. 299, 2020

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. Rio de Janeiro: Editora Campus, 1979. 936 p.

FALCÃO, R. *et al.* Líquens como bioindicadores da poluição atmosférica em Paranaguá – PR. **Ciência e Natura**, v.42 , 2020

FERREIRA, G. **Análise multielementar usando microfluorescência de raios X em culturas 3D de células de neuroblastoma humano**. 2019. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

FREEDMAN, B. The ecological effects of pollution disturbance and other stresses. 2nd. Environmental ecology. **Academic Press Inc**. San Diego, 1995.

GUARINO, F. *et al.* Air quality biomonitoring through *Olea europaea L.*: The study case of “Land of pyres”. **Chemosphere**. v. 282, 2021

HASCHKE, M. **Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy**. Suíça: Springer Cham, 2014

JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, England, v. 68, p. 167–182, 2003.

KAMPA, M.; CASTANAS, E. Human health effects of air pollution. **Environmental Pollution, Heraklion**, v. 151, p. 362-367, 2008.

KOCH, N. *et al.* Air quality assessment in different urban areas from Rio Grande do Sul state, Brazil, using lichen transplants. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, Rio Grande do Sul, v. 90, p. 2233-2248, 2018.

KORNER, C. *Alpine Plant Life: Functional Plant Ecology of High Mountain Ecosystems*. **Beijing**, v.1, 2003.

KOTZ, J.C; TREICHEL J; PAUL M. **Química Geral e Reações Químicas**. São Paulo: Pioneira Thomson, 671p., 2005.

KUMP, P. Some Considerations on the Definition of the Limit of Detection in X-Ray Fluorescence Spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, Eslovênia, v. 52, p. 405-408, 1997.

LACHANCE, G. R.; CLAISSE, F. **Quantitative X-ray Fluorescence analysis: Theory and Application**. New York, p.424, 1995.

MAIOLI, O. L.; SANTOS, J., JUNIOR, N. C.; CASSINI, S. Parâmetros bioquímicos foliares das espécies *Licania tomentosa* e *Bauhinia forficata* para avaliação da qualidade do ar. **Quim. -Nova**, Vitória, v. 31, p. 1925-1932, 2008.

MAHER, B. A.; MOORE, C.; MATZKA, J. Spatial variation in vehicle-derived metal pollution identified by magnetic and elemental analysis of roadside tree leaves. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 42, p. 364-373, 2007.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados”, **Quim. Nova**, v. 21, n. 4, p. 467 – 469, 1998.

MULGREW, M.; WILLIAMS, P. Biomonitoring of Air Quality Using Plants. **Air Hygiene Report**, Berlin, v.10, n. 10, p. 27-39, 2000.

PESSANHA S. *et al.* Quantitative analysis of human remains from 18<sup>th</sup>-19<sup>th</sup> centuries using X-ray fluorescence techniques: The mysterious high content of mercury in hair. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v.33, p. 26-30, fev. 2015.

RIBEIRO, A. *et al.* Diagnóstico da poluição atmosférica em regiões sem redes convencionais de monitoramento da qualidade do ar: estudo em uma pequena cidade do Paraná, Brasil. **Interciência**, v. 42, p. 767-773, nov, 2017.



RIBEIRO, L. *et al.* Briófitas como bioindicadores da qualidade do ar no parque nacional serra dos órgãos, Teresópolis, RJ, Brasil. In: 6º Simpósio de Gestão Ambiental e Biodiversidade, Rio de Janeiro, p.97-102, jun. 2017 (não achei o volume)

SANTO, G. *et al.* Avaliação do potencial bioindicador de *Alchornea glandulosa* no monitoramento da poluição atmosférica. **Acta Biológica Catarinense**, Santa catarina, v. 6, p. 93-102, 2019

SANTOS, E. *et al.* Uso de líquens e da técnica de espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva para monitoramento da qualidade do ar. **Geociências**, São Paulo v. 33, p.61-72, jan. 2014

SANTOS, J. F. **Perfil do Titânio.** 2010. Disponível em:[http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P16\\_RT36Perfil\\_do\\_Titxnio.pdf/90cfddec-0e1b-44bf-a01d-9e781507baeb](http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P16_RT36Perfil_do_Titxnio.pdf/90cfddec-0e1b-44bf-a01d-9e781507baeb).

Acesso em: 11 de abril de 2019.

SANTOS, R. S.; SANCHES, F. A. C. R. A.; LEITÃO, R. G.; LEITÃO, C. C. G.; OLIVEIRA, D. F.; ANJOS, M. J.; ASSIS, J. T. Multielemental analysis in Nerium Oleander L. leaves as a way of assessing the levels of urban air pollution by heavy metals. **Applied Radiation and Isotopes**, n. 152, p. 18–24, 2019.

SANTOS, T. *et al.* Líquens como bioindicadores da qualidade do ar na Avenida Conde da Boa Vista e Praça Oswaldo Cruz. **Revista Arrudea - A revista do Jardim Botânico do Recife**, Recife v. 1, p. 61-74, 2015

SCHELLE, E.; RAWLINS, B.G.; LARK, R.M.; WEBSTER, R.; STATON, I.; MCLEOD, C.W. Mapping aerial metal deposition in metropolitan areas from tree bark: a case study in Sheffield, England. **Environmental Pollution**, England, v. 155, p. 164-173, 2008.

SOUZA, M. *et al.* Poincianella pluviosa as biomonitor of heavy metals in the municipality of Volta Redonda. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, Rio de Janeiro, v.23, p.71-76, 2019.

SOLÉ, V.A.; PAPILLON, E.; COTTE, M.; WALTER, P.; SUSINI, J. A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra. **Spectrochim Acta Part B** 62. França, v.62, p. 63-38, 2007.

ŠPICKOVÁ, J.; DOBESOVÁ, I.; VACH, M.; SKRIVAN, P.; MIHALJEVIC, M.; BURIAN, M. The influence of the limestone-quarry Certovy schody on the precipitation chemistry and atmospheric deposition. **Chemie der Erde - Geochemistry**, Czech Republic, v. 68, p. 105-115 2008.

TOMASEVIC, M.; ANICIC, M. Trace element content in urban tree leaves and SEM-EDAX characterization of deposited particles. **Physics, Chemistry and Technology**, Serbia, v. 8, p. 1-13, 2010.

TRUGILHO, P. F., **Aplicações de algumas técnicas multivariadas na avaliação da qualidade da madeira e carvão vegetal de Eucalyptus**. Tese de (Doutorado) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 1995.

VAN GRIEKEN R., MARKOWICZ A. **Handbook of X-Ray Spectrometry: Methods and Techniques**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1992, p.1016.

VASCONCELLOS, Thaís Jorge de et al. Chemical elements analysis of the soil at an urbanization gradient in the atlantic forest. **Revista Árvore**, Rio de Janeiro, v. 45, p.2-12, 2021.

WANNAZ E.D., Carreras, H.A., Rodriguez, J.H., et al., 2012. Use of biomonitors for the identification of heavy metals emission sources. **Ecol. Indic.** Argentina, n.20, p. 163–169, 2012.

WECKWERTH G. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany), **Atmospheric Environment**, Germany, n. 35, p. 5525-5536, 2001.