

Universidade de São Paulo
Centro de Energia Nuclear na Agricultura

**A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da
biodiversidade: Espécies arbóreas nativas
acumuladoras de elementos químicos**

Elvis Joacir De França

Tese apresentada ao Centro de Energia
Nuclear na Agricultura para a obtenção do
título de Doutor em Ecologia de
Agroecossistemas

Piracicaba
Junho - 2006

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**

**A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da
biodiversidade: Espécies arbóreas nativas
acumuladoras de elementos químicos**

Elvis Joacir De França

**Tese apresentada à Escola Superior de
Agricultura Luiz de Queiroz para a obtenção
do título de Doutor em Ecologia de
Agroecossistemas**

**Piracicaba
Junho - 2006**

Elvis Joacir De França
Engenheiro Agrônomo

**A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da
biodiversidade: Espécies arbóreas nativas
acumuladoras de elementos químicos**

Orientadora:

Profa. Dra. ELISABETE A. DE NADAI FERNANDES

**Tese apresentada para a obtenção do título de Doutor em
Ecologia de Agroecossistemas**

Piracicaba

2006

À minha mãe Cida

Às minhas avós Malvina e Antônia

À minha tia Cida

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Às instituições de apoio técnico, científico e financeiro:

- Universidade de São Paulo – USP
- Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA
- Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – ESALQ
- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP
- Instituto Florestal – IF
- Parque Estadual Carlos Botelho - PECB
- Fundação de Estudos Agrários Luiz de Queiroz – FEALQ
- Programa Alβan de Bolsas de Estudo de Alto Nível Destinado à América Latina
- Reactor Institute of Delft, Delft University of Technology – RID/TU Delft

Aos Professores:

- Profa. Dra. Elisabete A. De Nadai Fernandes pela orientação, compreensão e apoio
- Prof. Dr. Márcio Arruda Bacchi pela co-orientação e apoio
- Prof. Dr. Peter Bode pela colaboração e apoio
- Prof. Dr. Ricardo Ribeiro Rodrigues pelo apoio ao desenvolvimento da pesquisa
- Profa. Dra. Mitiko Saiki pelo apoio nas irradiações das amostras
- Profa. Dra. Siu Mui Tsai pela cumplicidade
- Prof. Dr. Luciano M. Verdade pelo apoio na conversão do Mestrado para Doutorado
- Prof. Dr. Carlos Daniel Paulino pela contribuição na inferência bayesiana
- Prof. Dr. Sergius Gandolfi pelo apoio nessa pesquisa

À minha equipe de campo:

- Ana Cláudia Pereira de Oliveira
- Alencar Alves da Costa
- Camila Elias, principalmente
- Felipe Damião de Oliveira
- Nichollas A. Saraiva

Aos amigos do Laboratório de Radioisótopos:

- Adriana de Angelis Fogaça
- Adriano Di Piero Filho
- Angela A. Ferrari, principalmente
- Cássio Franco Moreira
- Christian Turra
- Cláudio Luiz Gonzaga
- Fábio Sileno Tagliaferro
- Gislaine M.
- Luís Gustavo Colfani Santos

À equipe de apoio na Holanda:

- Anneke Koster-Ammerlaan
- Paulo C. Fávaro
- Rob T. M. van Soldt
- Tona G. Veburg
- Ania Banel
- Asia Kuczinska

Aos meus amigos:

- Ana Maria Meira
- Daniela de Andrade Medeiro
- Francisco de Assis Paggiaro
- Renata C. Ferrari
- Vânia da Gama Saintive
- e muitos outros que não pude citar...

Especialmente a Christian Graziani Garcia pelas sugestões, apoio e cumplicidade

SUMÁRIO

RESUMO	1
ABSTRACT	3
1 INTRODUÇÃO	5
1.1 Parcelas permanentes para a conservação da biodiversidade	5
1.2 Mata Atlântica	7
1.3 Elementos químicos	8
1.4 Bioacumulação & Bioacumulação	10
1.5 Efeito da contaminação da superfície de folhas	12
1.6 Ciclagem de elementos químicos	12
1.7 Referências bibliográficas	13
2. PARCELA PERMANENTE DO PARQUE ESTADUAL CARLOS BOTELHO	17
2.1 Parque Estadual Carlos Botelho - PECB	17
2.2 Clima	17
2.3 Solo	19
2.4 Regime de luz	20
2.5 Vegetação	21
2.6 Referências bibliográficas	23
3 QUALIDADE DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO	24
3.1 Considerações iniciais	24
3.2 Metodologia	27
3.2.1 Materiais de referência certificados	27
3.2.2 Homogeneidade, repetibilidade e incerteza analítica: seleção de amostra	28
3.2.3 Determinação de selênio	32
3.2.4 Homogeneidade, repetitividade e incerteza analítica	33
3.3 Resultados e discussão	36
3.3.1 Materiais de referência certificados	36
3.3.2 Determinação química de selênio	39

3.3.3 Homogeneidade e repetitividade da determinação de elementos químicos	40
3.3.4 Avaliação da incerteza analítica	44
3.4 Conclusões	46
3.5 Referências bibliográficas	47
4 REPRESENTATIVIDADE AMOSTRAL	50
4.1 Considerações iniciais	50
4.2 Metodologia	52
4.2.1 Análise por ativação neutrônica instrumental de pequenas amostras	52
4.2.2 Análise por ativação neutrônica instrumental de grandes amostras	55
4.2.3 Constante de amostragem	59
4.3 Resultados e discussão	60
4.3.1 Representatividade para pequenas amostras	60
4.3.2 Representatividade para grandes amostras	62
4.3.3 Representatividade para amostras de serrapilheira	65
4.3.4 Variabilidade da concentração de elementos químicos em folhas	66
4.4 Conclusões	69
4.5 Referências bibliográficas	70
5 BANCO DE DADOS ELETRÔNICO e-EDULIS VERSÃO 0.0	72
5.1 Considerações iniciais	72
5.2 Estrutura	73
5.3 Resultados	75
5.3.1 Estatísticas do banco de dados	78
5.4 Referências bibliográficas	83
6 CONTAMINAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FOLHAS	84
6.1 Considerações iniciais	84
6.2 Metodologia	88
6.2.1 Experimento I - Lavagem EDTA e água comum	88
6.2.2 Experimento II - Lavagemalconox, EDTA e água	89
6.2.3 Análise por ativação neutrônica instrumental - INAA	89
6.2.4 Análise estatística	90
6.2.5 Correção das concentrações a partir de elementos traçadores	91
6.3 Resultados e discussão	92

6.3.1 Experimento I - Lavagem EDTA e água	92
6.3.2 Lavagem Alconox, EDTA e água	96
6.3.3 Concentrações corrigidas por elementos traçadores	104
6.4 Conclusões	108
6.5 Referências bibliográficas	109
7 ANÁLISE FATORIAL	113
7.1 Considerações iniciais	113
7.2 Modelo fatorial ortogonal – Componentes principais	115
7.2.1 Análise fatorial por técnica de Monte Carlo com transformação alvo	119
7.3 Metodologia	121
7.3.1 Amostragem	121
7.3.2 Análises	122
7.3.3 Estatística	123
7.4 Resultados e discussão	125
7.4.1 Concentrações de elementos químicos no compartimento solo	125
7.4.2 Concentrações de elementos químicos no compartimento folha	130
7.5 Estratégia recomendada de análise estatística multivariada	136
7.6 Referências bibliográficas	136
8 COMPARTIMENTO FOLHA	138
8.1 Considerações iniciais	138
8.2 Metodologia	141
8.2.1 Amostragem	141
8.2.2 Determinação de elementos químicos	145
8.2.3 Análise estatística	146
8.3 Resultados e discussão	147
8.3.1 Sazonalidade das concentrações	147
8.3.2 Correlações entre elementos químicos nas folhas das espécies	149
8.3.3 Elementos traços na parcela permanente	173
8.4 Conclusões	185
8.5 Referências bibliográficas	186

9 COMPARTIMENTO SOLO	193
9.1 Considerações iniciais	193
9.2 Metodologia	195
9.2.1 Amostragem	195
9.2.2 Determinação de elementos químicos	197
9.2.3 Análise dos resultados	198
9.3 Resultados e discussão	199
9.3.1 Concentrações nas camadas superficiais	199
9.3.2 Concentrações totais e na solução do solo	208
9.3.3 Fatores de enriquecimento	210
9.4 Conclusões	213
9.5 Referências bibliográficas	214
10 COMPARTIMENTO SERRAPILHEIRA	217
10.1 Considerações iniciais	217
10.2 Metodologia	218
10.3 Resultados e discussão	219
10.4 Conclusões	221
10.5 Referências bibliográficas	222
11 BIOACUMULAÇÃO	224
11.1 Considerações iniciais	224
11.2 Metodologia	228
11.2.1 Amostragem	228
11.2.2 Determinação de elementos químicos	229
11.2.3 Fator de bioacumulação folha-solo (FBFS)	229
11.2.4 Análise estatística	230
11.3 Resultados e discussão	230
11.3.1 Fatores de bioacumulação folha-solo	230
11.3.2 Análise multivariada dos fatores de bioacumulação	239
11.3.3 Influência do substrato	246
11.3.4 Bioacumulação de mercúrio e selênio	250
11.4 Conclusões	253
11.5 Referências bibliográficas	253

12 BIOMONITORAÇÃO	258
12.1 Considerações iniciais	258
12.2 Metodologia	262
12.3 Resultados e discussão	267
12.3.1 Resolução das fontes de elementos químicos para as plantas	267
12.3.2 Elementos químicos	270
12.4 Conclusões	301
12.5 Referências bibliográficas	302
13 COMPOSIÇÃO INTRÍNSECA DE ELEMENTOS QUÍMICOS DE PLANTAS	308
13.1 Considerações iniciais	308
13.2 Metodologia	310
13.2.1 Conjunto de dados	310
13.2.2 Inferência bayesiana	312
13.3 Resultados e discussão	314
13.3.1 Discriminação	314
13.3.2 Validação	321
13.4 Conclusões	322
13.5 Referências bibliográficas	322
14 CICLAGEM DE ELEMENTOS QUÍMICOS	323
14.1 Considerações iniciais	323
14.2 Metodologia	325
14.2.1 Amostragem	325
14.2.2 Determinação de elementos químicos	326
14.2.3 Análise dos resultados	328
14.3 Resultados e discussão	329
14.3.1 Concentrações nos compartimentos	329
14.3.2 Transferência de elementos químicos entre compartimentos	338
14.3.2 Reservatórios	339
14.4 Conclusões	341
14.5 Referências bibliográficas	342
LISTA DE PUBLICAÇÕES	346

RESUMO

A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade: Espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos

O projeto BIOTA “Diversidade, dinâmica e conservação de florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de parcelas permanentes” vem sendo conduzido para o conhecimento dos processos geradores, mantenedores e reguladores da biodiversidade nas principais formações vegetacionais do Estado. Uma parcela permanente de 10 ha foi instalada na unidade de conservação correspondente à Floresta Ombrófila Densa (Mata Atlântica) para a caracterização completa do ecossistema. A investigação de elementos químicos nesse ecossistema altamente ameaçado foi desenvolvida nesta Tese de Doutorado.

Diversos processos são responsáveis pela manutenção de ecossistemas naturais. À ciclagem mineral, corresponde o caminhamento dos elementos químicos, cujas concentrações fluem entre os compartimentos bióticos (folha e serrapilheira) e abióticos (atmosfera e solo). A complexidade desse mecanismo regulatório está relacionada com a deficiência, a toxicidade, a fitodisponibilidade e as interações dos elementos químicos, além das condições ambientais de crescimento como luminosidade, temperatura e umidade.

Devido à sua adaptabilidade, as plantas absorvem elementos químicos, acumulando-os nos seus compartimentos. A acumulação é ativa, ou seja, independentemente do meio, as plantas mantêm as concentrações de determinados elementos nos tecidos. Essa característica corrobora o uso desses organismos para a quantificação da qualidade do ambiente a partir dos estudos de biomonitoração de poluição atmosférica.

A análise por ativação neutrônica – NAA foi empregada para a biomonitoração devido ao seu nível metrológico elevado e sua capacidade de determinação simultânea de diversos elementos. A combinação de suas variações, tais como a análise por ativação neutrônica intrumental para pequenas porções (convencional) – INAA e a análise por ativação instrumental de grandes amostras – LS-INAA, foi fundamental para

a completa avaliação da ciclagem de elementos químicos. Para a garantia da comparabilidade dos resultados gerados, a qualidade do procedimento analítico, a representatividade das amostras e o efeito da contaminação com particulados de terra aderida à superfície das folhas foram também estudados.

Os compartimentos solo, serrapilheira e folha tiveram sua composição de elementos químicos avaliada por INAA. De modo geral, foram detectadas concentrações totais mais elevadas nos solos de vales (baixa altitude) do que nas regiões de alta altitude (solos mais desenvolvidos). Essa variabilidade não foi determinante das concentrações encontradas nas folhas, indicando a composição de elementos químicos intrínseca das plantas. As concentrações nas folhas também não se alteraram significativamente (nível de 95% de confiança) de acordo com os resultados provenientes de quatro épocas de coleta diferenciadas. Foram indentificadas espécies acumuladoras de nutrientes como Ca, Co, K, Na, Se e Zn, e de elementos traços como Br, Ba, Cs, Hg, Rb, Sc, Sr e lantanídeos.

A utilização das espécies para a biomonitoração da parcela permanente proporcionou o conhecimento das concentrações naturais dos elementos químicos. O trecho de Mata Atlântica avaliado foi considerado de baixo nível de poluição, pois a maior parte das espécies estudadas apresentou concentrações dos elementos químicos dentro da faixa esperada com exceção das espécies naturalmente acumuladoras. Elementos traços como As, Cd, Cr e Ni ficaram abaixo do limites de detecção.

O trabalho concentrou esforços para o estabelecimento de padrões de referência para estudos de impacto ambiental considerando a composição de elementos químicos da parcela permanente da Mata Atlântica. A distribuição de elementos químicos no ecossistema foi investigada, evidenciando-se a importância desse conhecimento para a conservação da biodiversidade.

ABSTRACT

Biomonitoring of the Atlantic Forest in biodiversity conservation: Native tree species as accumulators of chemical elements

The BIOTA Project “Diversity, dynamic and conservation of forests from the São Paulo State: 40 ha of permanent parcels” has been conducted for the knowledge of the generating, sustaining and regulating processes of the biodiversity of the State. A long-term plot (permanent parcel) was installed in the conservation unit corresponding to the Dense Ombrophilous Forest (Atlantic Forest) for the environmental characterization of the ecosystem. The investigation of chemical elements in this highly threatened forest was developed in this Doctorate Thesis.

Several processes are responsible for sustaining the natural ecosystems. Mineral cycling defines the pathway of chemical elements, in which concentrations flow from non-biotic compartments (soil and atmosphere) to biotic compartments (leaf and litter). The complexity of this regulatory mechanism is related to the deficiency, toxicity, phytoavailability and the interactions of the chemical elements, in addition to environmental growth conditions like luminosity, temperature and humidity.

Due to its adaptability, plants are able to uptake and accumulate chemical elements in their compartments. The accumulation is active, that is, independently of the environment plants tend to maintain the concentrations of some chemical elements in their tissues. Such characteristic corroborates the use of such organisms for quantifying the environmental quality by means of biomonitoring studies of atmospheric pollution.

Neutron activation analysis – NAA was employed for biomonitoring due to its high metrological level and its capability of simultaneous determination of several chemical elements. The combined use of conventional instrumental neutron activation analysis – INAA and large sample instrumental neutron activation analysis – LS-INAA, variations of NAA, was fundamental for the complete evaluation of cycling of chemical elements. Concerning the results comparability, the quality of analytical procedure, the representativeness of samples and the effect of contamination with earth particles adhered to the leaf surface were also studied.

The chemical composition of the soil, litter and leaf compartments was evaluated by INAA. In soil, the total concentrations were higher at the valleys, being considerably lower at higher altitudes (developed soils). Such variability was not observed for the concentrations found in leaves, indicating the intrinsic composition of chemical elements in plants. The leaf concentrations did not change significantly (at the 95% confidence level) through the results from four different periods of sampling. Some tree species were able to accumulate nutrients like Ca, Co, K, Na, Se and Zn, trace elements like Br, Ba, Cs, Rb, Sc, Sr and lanthanides.

The use of species for biomonitoring the long-term plot provided the knowledge of background concentrations of chemical elements. The Atlantic Forest was considered to have a low status of pollution since most plants have shown concentrations within the expected range with exception of the accumulator species. Concentrations of some trace elements like As, Cd, Cr and Ni were below the detection limits.

This work concentrated efforts for establishing reference standards for studies on environmental impact considering the composition of chemical elements in the long-term plot of the Atlantic Forest. The distribution of chemical elements in the ecosystem was investigated, evidencing the importance of such knowledge for the biodiversity conservation.



1 INTRODUÇÃO

1.1 Parcelas permanentes para a conservação da biodiversidade

O Projeto intitulado “Diversidade, Dinâmica e Conservação em Florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de Parcelas Permanentes” – Parcelas Permanentes no contexto do Programa de Pesquisas em Caracterização, Conservação e Uso Sustentável da Biodiversidade do Estado de São Paulo, denominado “BIOTA-FAPESP, O Instituto Virtual da Biodiversidade”, é considerado exemplo atual de pesquisa científica em áreas naturais. Parcelas permanentes mostram-se eficientes em estudos de ecologia vegetal ao disponibilizar infra-estrutura adequada para o desenvolvimento de pesquisas que abrangem diversas áreas correlatas, visando a conservação e a manutenção da biodiversidade (Condit, 1995). Desse modo, parcelas de 10 ha foram instaladas em quatro unidades de conservação (Figura 1.1). O Parque Estadual da Ilha do Cardoso - PEIC, o Parque Estadual de Carlos Botelho - PECB, a Estação Ecológica dos Caetetus - EEC e a Estação Ecológica de Assis - EEA representam os quatro tipos vegetacionais mais característicos do Estado de São Paulo (Floresta de Restinga, Floresta Ombrófila Densa - Mata Atlântica, Floresta Estacional Semidecidual e Cerradão). Embora ocorram na mesma faixa longitudinal no Estado, as fisionomias vegetais das parcelas permanentes diferem quanto à composição florística, à estrutura e à dinâmica florestal.

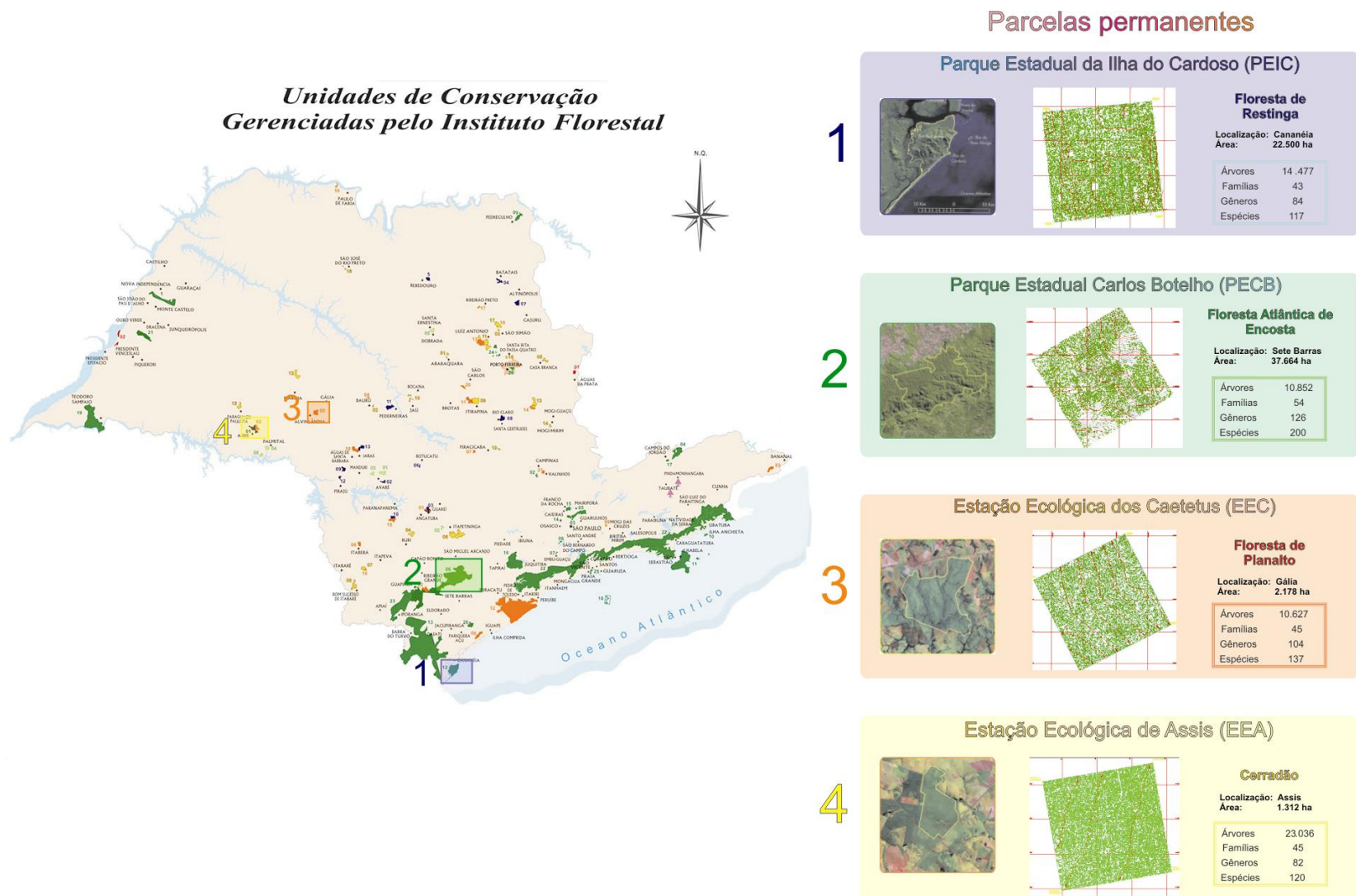


Figura 1.1 - Parcelas permanentes do Projeto BIOTA/FAPESP instaladas em quatro unidades de conservação. São apresentadas informações fitossociológicas tais como número de árvores e de famílias botânicas encontradas, além dos gêneros e espécies identificados

1.2 Mata Atlântica

No Brasil, existem três grandes Sítios do Patrimônio Mundial Natural da Mata Atlântica, o Parque Nacional do Iguaçu, as Reservas Florestais da Mata Atlântica da Costa do Descobrimento e as Reservas Florestais do Sudeste Atlântico. Compreendendo 25 unidades de conservação nos estados de São Paulo e Paraná, as Reservas Florestais do Sudeste Atlântico foram reconhecidas como Sítio do Patrimônio Natural em 1999 (Ministério do Meio Ambiente, 2006). As áreas protegidas do Estado de São Paulo correspondem a cerca de 60% das Reservas Florestais do Sudeste Atlântico, sendo o Parque Estadual Carlos Botelho - PECB um dos principais fragmentos da Mata Atlântica. Juntamente com o Parque Estadual Intervales e o Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira - PETAR, compõe um grande contínuo de Mata Atlântica remanescente (Figura 1.2).

A Mata Atlântica constitui numa das mais complexas e diversificadas florestas tropicais. Ao considerar-se o alto nível de endemismo das espécies e a constante redução de hábitats (Figura 1.2), foi definida como um dos mais prioritários *hotspots* para a conservação da biodiversidade mundial (Myers et al., 2000). Desse modo, a parcela permanente da Mata Atlântica do Projeto Temático Parcelas Permanentes foi selecionada para o desenvolvimento da presente pesquisa científica, visando avaliar a distribuição de elementos químicos no ecossistema.

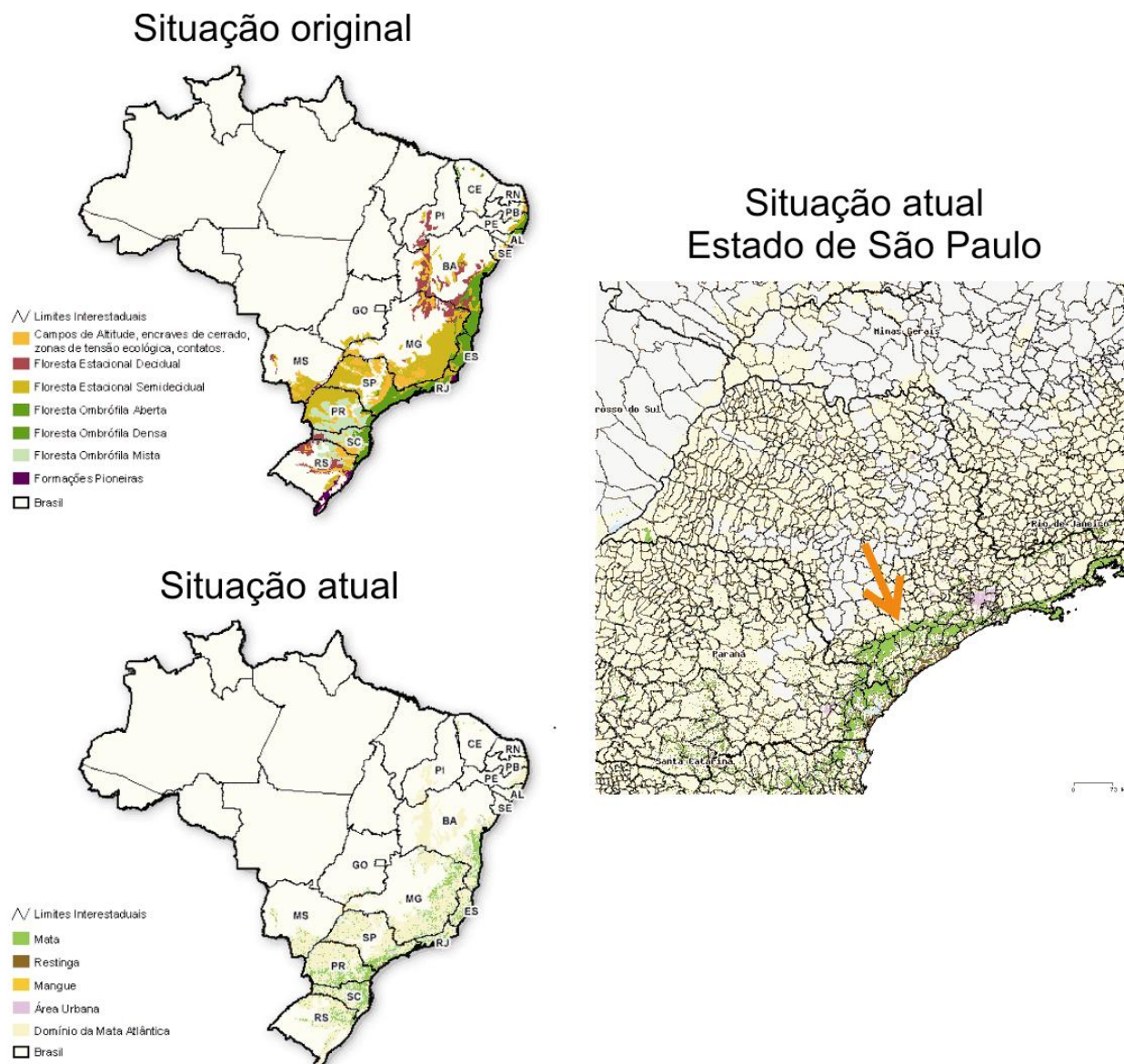


Figura 1.2 - Situação original e atual da Mata Atlântica no Brasil. Ao lado, situação atual do Estado de São Paulo. Grande contínuo de Mata Atlântica (Parque Estadual Carlos Botelho - PECB, Parque Estadual Intervales e o Parque Estadual Turístico do Alto Ribeira – PETAR) no Estado de São Paulo indicado pela seta. Fonte: SOS Mata Atlântica (2002)

1.3 Elementos químicos

A relevância dos elementos químicos para ecossistemas deve-se a sua funcionalidade nos processos fisiológicos essenciais dos organismos vivos. Os elementos essenciais podem ser divididos em três grupos funcionais: - estruturais (C, H, O, N, P, S, Si, Ca), - eletrolíticos (K, Na, Ca, Cl, Mg), e - enzimáticos (V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, B, Sn, Se, F, I, Mg). Esses elementos causam mudanças

significativas nos ecossistemas quando presentes em altas concentrações, enquanto outros elementos têm efeito tóxico geralmente em quantidades traço (Markert et al., 2000), ou seja, concentrações menores que 100 mg kg^{-1} (Mcnaught & Wilkinson, 1997).

Algumas classificações biológicas de elementos químicos têm sido sugeridas em complementação à classificação da tabela periódica, construídas a partir de semelhanças físico-químicas e a utilização pelos seres vivos (Markert et al., 2000). Proposto por Fränzle & Markert (2000), o Sistema Biológico dos Elementos (BSE) demonstra a evolução na utilização de elementos químicos por seres vivos (Figura 1.2). É interessante ressaltar que a essencialidade dos elementos Br, Rb, Sc, Sr e lantanídeos ainda não foi confirmada. Outros como As, Br, Cd, Cr, Hg, Sb e Zn são considerados poluidores (Aidid, 1988) e não possuem local definido no BSE. De fato, pouco se conhece sobre as concentrações naturais de elementos traços inclusive sua distribuição e impacto nos ecossistemas.

serem interceptoras de elementos químicos em ecossistemas florestais, especialmente espécies arbóreas, e a tolerância à toxicidade pela maior parte das espécies mesmo em áreas com poluição atmosférica elevada (Markert, 1993). Espécies bioacumuladoras tendem a ser aquelas com maior taxa de crescimento no ecossistema (Sterner, 1995).

Um dos principais problemas no uso de plantas para a monitoração ambiental de elementos químicos é a existência de inúmeros processos que podem influenciar a composição química dos vegetais (Reimann et al., 2001). Contudo, a partir do estudo de ciclagem bioquímica e contribuição atmosférica, é possível conhecer a proveniência dos elementos químicos observados nas folhas das árvores. Para isso, técnicas analíticas multielementares são recomendadas. No Brasil, é relevante o emprego da técnica de análise por ativação neutrônica instrumental - INAA no estudo de biomonitoros (Saiki et al., 1997; França et al., 2003a; Coccaro et al., 2000; Maria et al., 2000; França et al., 2004; França et al., 2005; Elias et al., 2006). Tal conhecimento vem se tornando cada vez mais necessário para avaliar a influência antrópica sobre os ecossistemas e estabelecer padrões de referência para estudos de impacto ambiental, além de ser desejável para a definição de estratégias para a conservação de um ecossistema.

Algumas espécies vegetais proporcionam maior sensibilidade de detecção de impactos quando selecionadas com base no conhecimento do processo de bioacumulação de elementos químicos nos compartimentos. A identificação de espécies nativas bioindicadoras facilita a monitoração da unidade de conservação com relação ao fluxo de elementos químicos, dispensando o emprego de organismos exóticos. A existência de organismos bioacumuladores independentemente do ambiente de desenvolvimento indica a absorção ativa de elementos químicos, ou seja, torna-se possível estabelecer padrão intrínseco de reconhecimento das espécies arbóreas utilizando-se da composição de elementos químicos de folhas, por exemplo. Esse conhecimento é essencial para o sucesso da biomonitoração da Mata Atlântica a partir da investigação química de espécies arbóreas nativas e, conseqüentemente, atende à necessidade de obtenção de padrões de referência da concentração de elementos químicos para estudos ambientais no Estado de São Paulo.

1.5 Efeito da contaminação da superfície de folhas

A influência da contaminação da superfície de folhas é um fato conhecido e bastante preocupante em análise de plantas, pois o material exógeno incrementa a concentração dos elementos químicos determinados (Wyttenbach & Tobler, 1998). A determinação química multielementar por INAA possibilita a avaliação da contaminação da superfície do material vegetal a ser analisado (Ferrari et al., 2006). Este problema é resolvido pela lavagem com substâncias detergentes apropriadas que, mesmo retirando o material depositado nas folhas, não promovem a lixiviação de elementos químicos endógenos (Markert, 1995). Além disso, a determinação de alguns elementos, como Ti e Al (Ernst, 1995; Fernandes et al., 1995) e Sc (Fernandes, 1993; Hinton et al., 1995; Fernandes, 1997) auxilia na estimativa da contaminação superficial. Com a lavagem de folhas, avalia-se a influência da contaminação superficial, tanto pela diferença observada entre as concentrações químicas elementares das folhas lavadas com solvente mais água destilada e água de torneira, quanto pelo fator de transferência (ft) folha/solo de elementos traçadores de solo, parâmetro bastante utilizado para estudos dessa categoria (Markert, 1995; Wyttenbach & Tobler, 1998). Concentrações de elementos químicos como Fe, Hf, Sc e Th mostram-se enriquecidas nos compartimentos vegetais (França et al., 2003), com evidência da relação com as partículas de solo aderidas às folhas. Como resultado, estudos de ciclagem e biomonitoração podem ser diretamente influenciados pelo material contaminante da superfície, estimando-se erroneamente os fatores de transferência, por exemplo.

1.6 Ciclagem de elementos químicos

A manutenção de um ecossistema é dependente de fatores como clima, estresse hídrico, disponibilidade de elementos químicos, poluição e manejo (Hovmand & Riis-Nielsen, 1999). A poluição afeta a conservação de ecossistemas naturais, pois interfere na ciclagem de elementos químicos (Grantz et al., 2003). Estudos envolvendo ciclagem em ecossistemas brasileiros ficam muitas vezes limitados à avaliação dos elementos químicos nutrientes determinados por técnicas analíticas usuais. Porém, existem outros elementos químicos, geralmente em quantidades traços, na vegetação de importância científica e prática, cuja distribuição merece ser investigada. Ao utilizar-se técnicas

analíticas multielementares, produz-se uma singular matriz de elementos químicos, essências e traços, que fornecem maior compreensão de seus efeitos nos ecossistemas (França et al., 2004; França et al., 2005).

As espécies mais abundantes são as mais representativas nos processos de ciclagem de elementos químicos, que é considerada fundamental na manutenção do ecossistema (Golley et al., 1978). Dessa forma, este estudo foi desenvolvido tomando-se as espécies arbóreas mais abundantes da parcela permanente da Mata Atlântica. Os compartimentos solo, folha e serrapilheira foram amostrados, enquanto as folhas foram coletadas em quatro épocas diferenciadas. Os elementos químicos foram determinados por NAA. Dados provenientes de 200 árvores pertencentes a 20 espécies arbóreas nativas foram utilizados na comparação da variabilidade interespecífica da concentração de elementos químicos com a variabilidade intra-específica nas folhas e no solo. Aspectos de qualidade analítica, da representatividade amostral e da contaminação da superfície de folhas foram incluídos para a realização das diversas abordagens constantes neste trabalho. Os resultados das concentrações de elementos químicos foram compilados em um banco de dados eletrônicos para facilitar sua divulgação na comunidade científica.

1.7 Referências bibliográficas

- AIDID, S.B. Determination of trace elements in leaves of tropical trees in Malaysia by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.10, n.2, p.335-344, 1988.
- BRUNS, I.; FRIESE, K.; MARKERT, B.; KRAUSS, G.J. Heavy metal inducible compounds from *Fontinalis antipyretica* reacting with Ellman's reagent are not phytochelatins. **The Science of the Total Environment**, v.241, p.215-216, 1999.
- BURTON, S.M.; RUNDLE, S.D.; JONES, M.B. The relationship between trace metal contamination and stream meiofauna. **Environmental Pollution**, v.111, p.159-167, 2000.
- COCCARO, D.M.B.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M.B.A.; MARCELLI, M.P. Evaluation of trace elements in different species of lichens by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.244, n.1, p.141-145, 2000.
- CONDIT, R. Research in large, long-term tropical forest plots. **Tree**, v.10, n.1, 1995.

ELIAS, C.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; FRANÇA, E. J.; BACCHI, M. A. Seleção de epífitas acumuladoras de elementos químicos na Mata Atlântica. **Biota Neotropica**, v.6, n.1, 2006. Disponível em <<http://www.biotaneotropica.org.br/v6n1/pt/abstract?article+bn02106012006>>.

ERNST, W. H. O. Sampling of plant material for chemical analysis. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.15-24, 1995.

FERNANDES, E.A.N. Scandium as tracer in the sugar and alcohol agroindustry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.168, n.1, p.41-46, 1993.

FERNANDES, E.A.N. Dirt in cane removal influenced by soil characteristics. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.216, n.2, p.285-288, 1997.

FERNANDES, E.A.N.; BACCHI, M.A.; NASCIMENTO FILHO, V.F.; SIMABUCO, S.M. X-ray fluorescence for soil characterization in shredded cane. **International Sugar Journal**, v.97, n.1154, p.92-95, 1995.

FERRARI, A. A.; FRANÇA, E. J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A. Surface contamination effects on leaf chemical composition in the Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2006. No prelo.

FRANÇA, E. J.; BACCHI, M. A.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; GANDOLFI, S. Mata de Santa Genebra, SP, Brazil: Can mineral cycling in urban forestry fragment reveal anthropogenic activities? *Biomonitoring of Atmospheric Pollution with Emphasis on Trace Elements Biomap II*, **IAEA Tecdoc**, v. 1338, p. 308-316, 2003.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; VERBURG, T.G. Inorganic chemical composition of native trees of the Atlantic Forest. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.102, p.349-357, 2005.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.49, p.579-592, 2004.

FRÄNZLE, S.; MARKERT, B. The Biological System of the Elements (BSE). Part II: a theoretical model for establishing the essentiality of chemical elements. The application of stoichiometric network analysis to the Biological System of the Elements. **The Science of the Total Environment**, v.249, p.223-241, 2000.

GOLLEY, F.B.; MCGINNIS, J.G.; CLEMENTS, R.G.; CHILD, G.I.; DUEVER, M.J. **Ciclagem de minerais em um ecossistema de floresta tropical úmida**. São Paulo: EDUSP, 1978. 256p.

GRANTZ, D.A.; GARNER, J.H.B.; JOHNSON, D.W. Ecological effects of particulate matter. **Environment International**, v.29, p.213-239, 2003.

HINTON, T.G.; KOPP, P.; IBRAHIM, S.; BUBRYAK, I.; SYOMOV, A.; TOBLER, L.; BELL, C. A comparison of techniques used to estimate the amount of resuspended soil on plant surfaces. **Health Physics**, v.98, n.4, p.523-531, 1995.

HOVMAND, M.F.; RIIS-NIELSEN, T. Special issue: Mineral cycling and air pollution fluxes to heath and reforested heathland. **Forest Ecology and Management**, v.114, p.1-3, 1999.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Florida: Boca Raton, 1984. 315p.

KOYAMA, M.; SHIRAKAWA, M.; TAKADA, J.; KATAYAMA, Y.; MATSUBARA, T. Trace elements in land plants: concentration ranges and accumulators of rare earths, Ba, Ra, Mn, Fe, Co and heavy halogens. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.112, n.2, p.489-506, 1987.

MARIA, Sh. P.; FIGUEIREDO, A.M.G.; CECCANTINI, Gr. Determination of the contents and distribution characteristics of rare earth elements in *Solanum lycocarpum* from tropical ecosystems in Brazil by INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.244, n.2, p.303-306, 2000.

MARKERT, B. Inorganic chemical investigations in the Forest Biosphere Reserve near Kalinin, USSR. I. Mosses and peat profiles as bioindicators for different chemical elements. **Vegetatio**, v.95, p.127-135, 1991.

MARKERT, B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.45-61, 1995.

MARKERT, B. **Plants as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment**. Weinheim: VCH- Verlagsgesellschaftmbh, 1993. 645p.

MARKERT, B.; KAYSER, G.; KORHAMMER, S.; OEHLMANN. Distribution and effects of trace substances in soils, plants and animals. In: MARKERT, B.; FRIESE, K. **Trace elements – Their distribution and effects in the environment**. Amsterdam: Elsevier, 2000. p.3-31.

MCNAUGHT, A.D., WILKINSON, A. **Compendium of chemical terminology**. Blackwell Science, 1997. 464p.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. **Áreas protegidas no Brasil**. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/sbf/dap/apbspmn.html>>. Acesso em 21 de fevereiro de 2006.

MURRAY, P.; GE, Y.; HENDERSHOT, W.H. Evaluating three trace metal contaminated sites: a field and laboratory investigation. **Environmental Pollution**, v.107, p.127-135, 2000.

MYERS, N.; MITTERMEIER, R. A.; MITTERMEIER, C. G.; DA FONSECA, G. A. B.; KENT, J. Biodiversity hotspots for conservation priorities. **Nature**, v.403, p.853-858, 2000.

PICHTEL, J.; KUROIWA, K.; SAWYERR, H.T. Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. **Environmental Pollution**, v.110, p.171-178, 2000.

REIMANN, C.; KOLLER, F.; KASHULINA, G.; NISKAVAARA, H.; ENGLMAIER. Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants. **Environmental Pollution**, v.115, n.2, p.239-252, 2001.

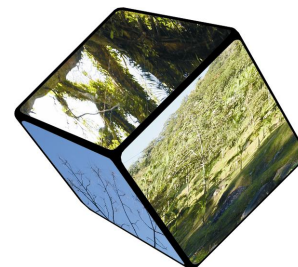
SAIKI, M.; CHAPARRO, C.G.; VASCONCELLOS, M.B.A.; MARCELLI, M.P. Determination of trace elements in lichens by instrumental neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.217, n.1, p.111-115, 1997.

SOS MATA ATLÂNTICA. **Atlas dos remanescentes florestais da Mata Atlântica**. São Paulo: SOS Mata Atlântica; Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2002. 43p. Relatório Final.

STERNER, R.W. Elemental stoichiometry of species in ecosystems. In: JONES, C.G.; LAWTON, J.H. (eds.) **Linking species & ecosystems**. New York: Chapman & Hall, 1995. p.240-252.

WAPPELHORST, O.; KÜHN, I.; OEHLMANN, J.; MARKERT, B. Deposition and disease: a moss monitoring project as an approach to ascertaining potential connections. **The Science of the Total Environment**, v.249, p.243-256, 2000.

WYTTEBACH, A.; TOBLER, L. Effect of surface contamination on results of plant analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.29, n.7&8, p.809-823, 1998.



2 PARCELA PERMANENTE DO PARQUE ESTADUAL CARLOS BOTELHO

2.1 Parque Estadual Carlos Botelho - PECB

O Parque Estadual Carlos Botelho - PECB está localizado na região sudeste do Estado de São Paulo, sob coordenadas $24^{\circ}00'00''$ a $24^{\circ}15'00''$ S e $47^{\circ}45'00''$ a $48^{\circ}10'00''$ W (Figura 2.1). Abrange parte dos municípios de São Miguel Arcanjo, Capão Bonito e Sete Barras. Possui área total aproximada de 38.000 ha, com altitudes que variam de 30 a 1000 m (Domingues & Silva 1988). A parcela permanente foi instalada em 2000 na vertente atlântica da serra de Paranapiacaba, no núcleo Sete Barras (Figura 2.1).

2.2 Clima

As medições de pluviosidade, radiação solar, temperatura, umidade, velocidade e direção do vento foram realizadas por meio de estações meteorológicas com o objetivo de realizar a caracterização macro-climática do núcleo Sete Barras do PECB (Figura 2.2). As chuvas são constantes e intensas (Figura 2.2.a), o que promove redução acentuada da radiação solar (Figura 2.2.b). A amplitude de temperatura observada está entre 16 e 27 °C durante o período primavera-verão e entre 10 e 24° C durante o outono-inverno (Figura 2.2.c). Essa oscilação se deve à proximidade do oceano. Observa-se umidade relativa em torno de 90% (Figura 2.2.d). Os ventos caracterizam-se por baixa velocidade (Figura 2.2.e), soprando do oceano em direção ao continente (Figura 2.2.f).

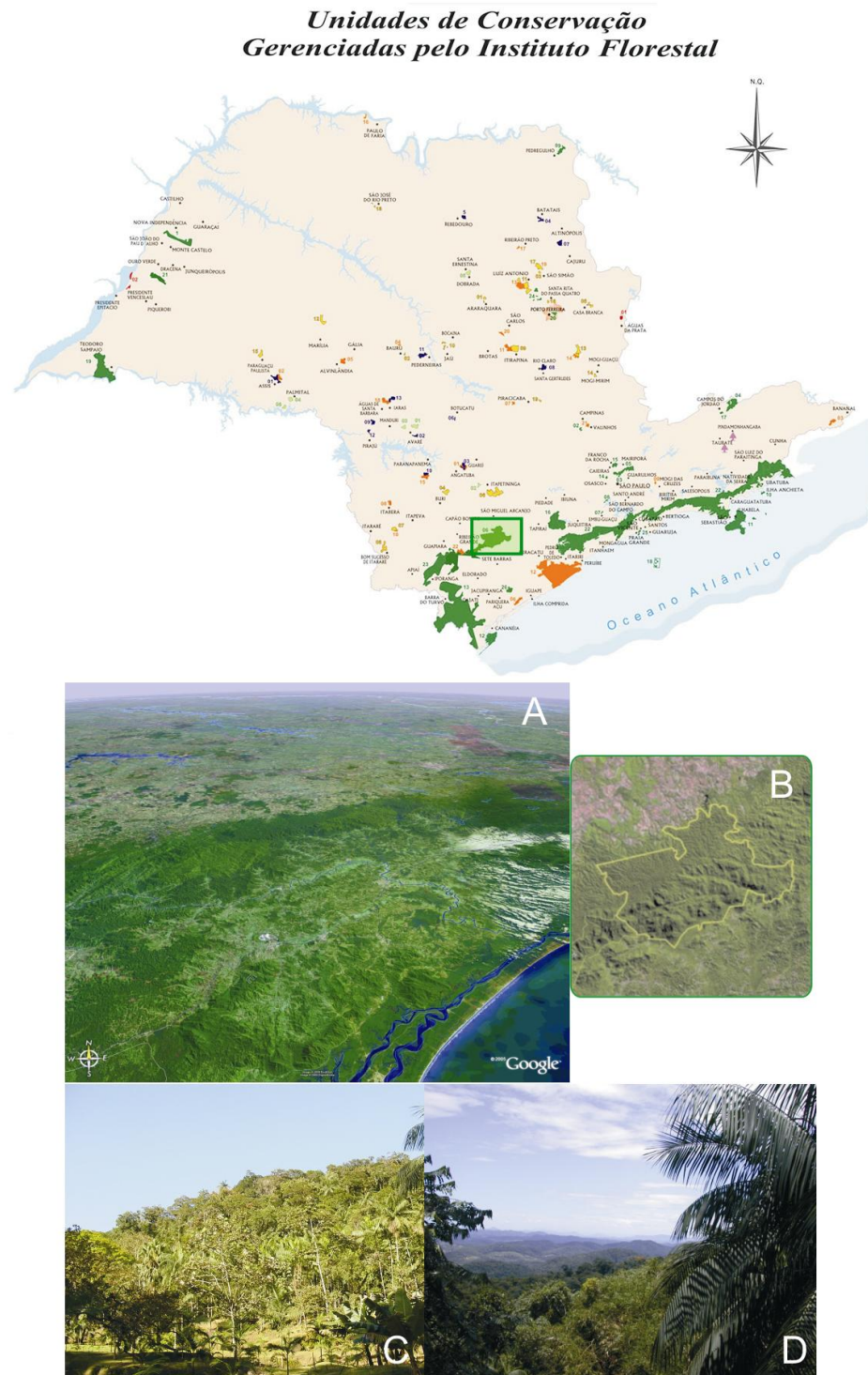


Figura 2.1 - Unidades de conservação gerenciadas pelo Instituto Florestal – IF. Indicação do Parque Estadual Carlos Botelho – PECB. A) Paisagem do PECB (ao centro) gerada pelo *Google Earth*. B) Imagem indicando a área do PECB. C) Núcleo Sete Barras. D) Vista parcela permanente (parte mais elevada)

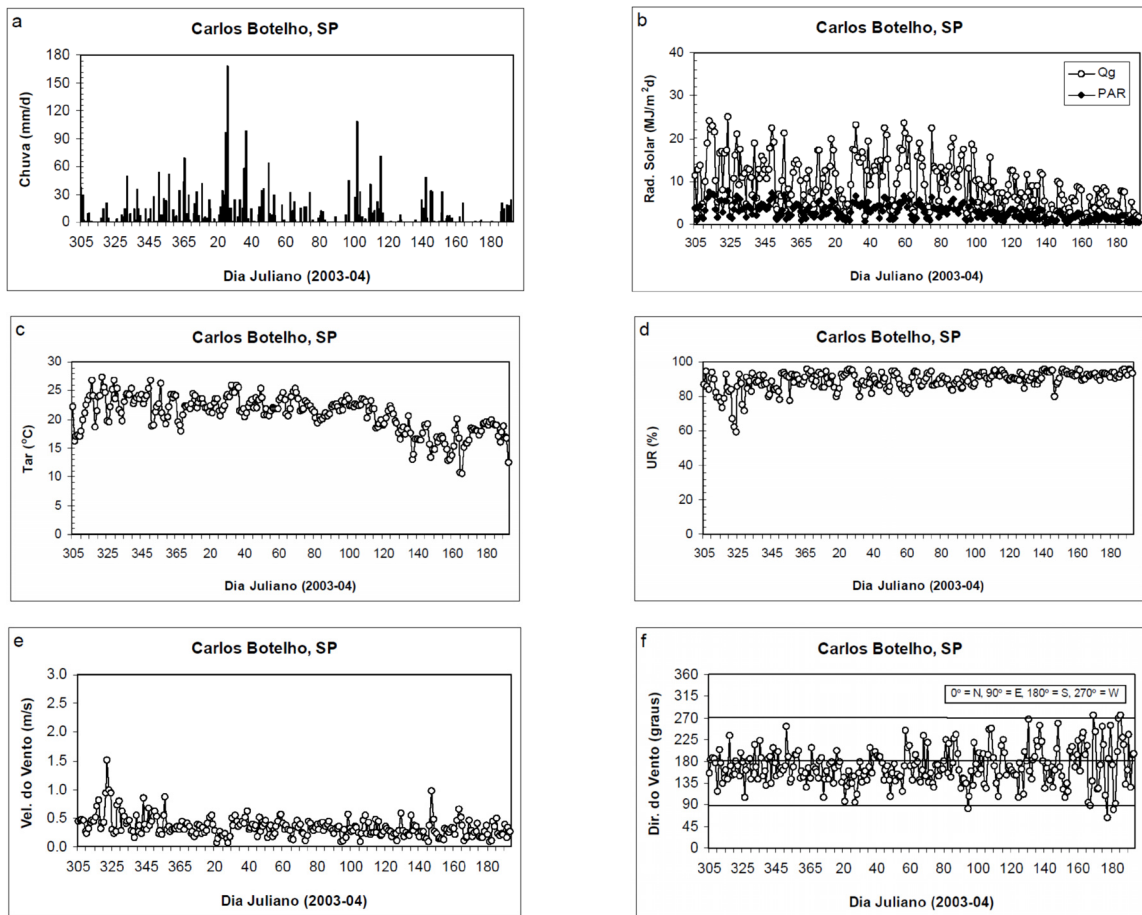


Figura 2.2 - Medidas diárias dos dados meteorológicos no Parque Estadual Carlos Botelho durante o período de 1/11/2003 a 1/11/2004. a) chuva; b) radiação solar (Qg = radiação solar global; PAR = radiação solar fotossinteticamente ativa); c) temperatura; d) umidade relativa; e) velocidade do vento; f) direção do vento (Fonte: Rodrigues, 2004)

2.3 Solo

O levantamento ultradetalhado de solos da parcela do PECB (Soares et al, 2003) identificou três ordens de solo:

- Cambissolo, contituído por material mineral com horizonte subsuperficial B incipiente.
- Neossolo Litólico. Solos minerais não hidromórficos com horizonte A assentado diretamente sobre a rocha, cascalheira espessa ou horizonte C.
- Gleissolo. Solos minerais hidromórficos que apresentam horizonte glei.

No PECB, predomina a ordem cambissolo sendo argiloso ou areno-argiloso com alguns cascalhos, variando de profundos a pouco profundos (Figura 2.3) (Rodrigues, 2004).

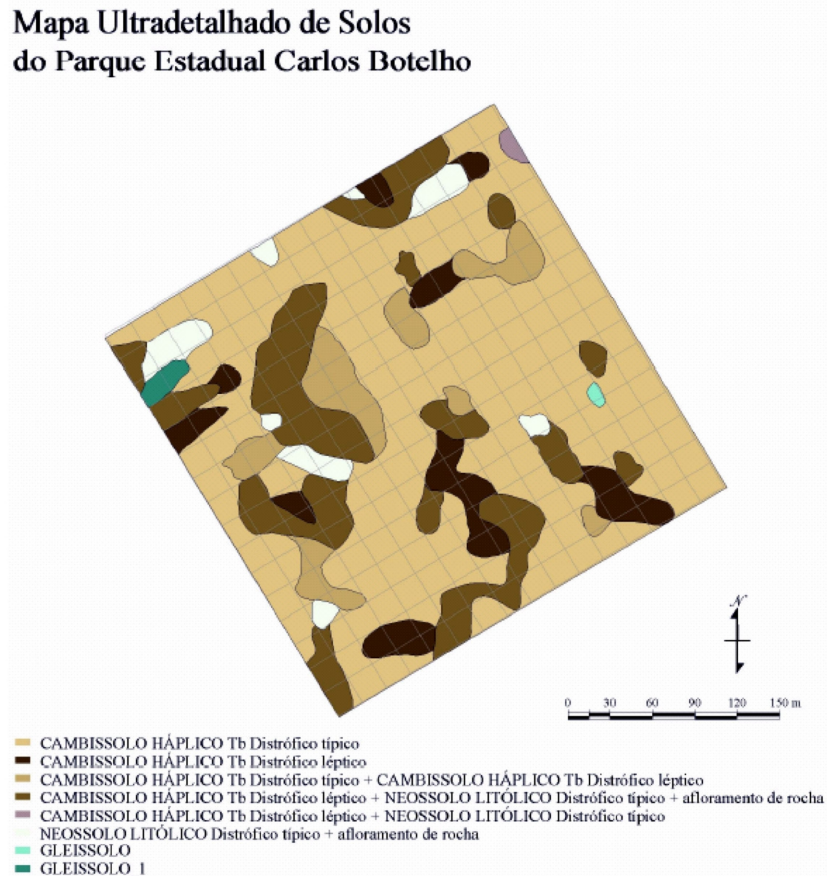


Figura 2.3 - Mapa ultradetalhado de solos da parcela permanente do PECB (Fonte: Rodrigues, 2004)

2.4 Regime de luz

Na parcela permanente, a intensidade diária de luz na condição de sub-bosque atingiu o mínimo de $0,05 \mu\text{mol m}^{-2}$ em termos da Densidade de Fluxo de Fótons Fotossintéticos- PPFD total diária. Mesmo nas condições de clareira, devido ao relevo acidentado, a PPFD não atingiu níveis elevados sendo considerada a área com menor PPFD entre as parcelas permanentes na condição de sub-bosque. É possível que a radiação seja um dos fatores mais limitantes para o desenvolvimento das plantas de sub-bosque (Muniz, 2004).

2.5 Vegetação

Os estudos foram desenvolvidos na parcela permanente do PECB, que é subdividida em 256 sub-parcelas (20 x 20 m) nomeadas de A a P no sentido latitudinal e de 0 a 15, longitudinalmente. Foram mapeados 10,583 indivíduos com diâmetro na altura do peito – DAP maior que 5 cm (Figura 2.4) com o reconhecimento de 212 espécies arbustivo-arbóreas (Rodrigues, 2004). Considerando a representatividade da família por número de indivíduos amostrados, a posição de destaque é da família Arecaceae. Isso se deve à grande quantidade de indivíduos de *Euterpe edulis* (palmito). Outras espécies abundantes são *Guapira opposita*, *Alsophila sternbergii* e *Garcinia gardneriana*. As espécies estudadas foram selecionadas devido aos altos Índices de Valor de Importância – IVI (Tabela 2.1). Para fins de comparação, na Figura 2.4 também são mostrados os indivíduos da Tabela 2.1, evidenciando-se a relevância das espécies investigadas para a parcela permanente.

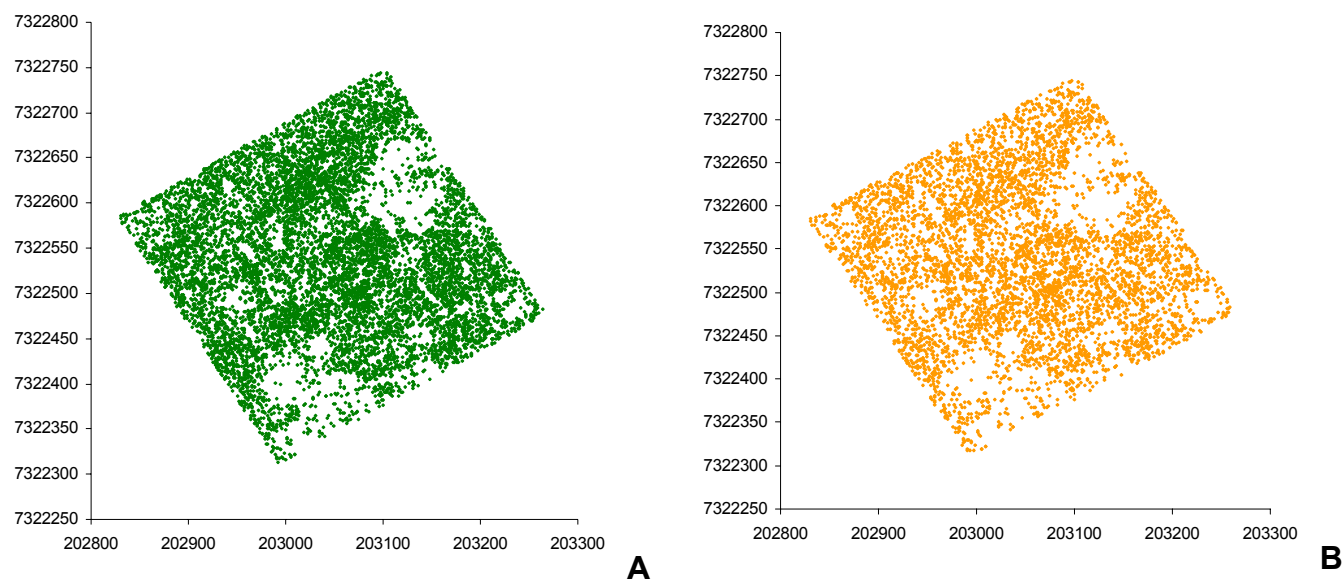


Figura 2.4 - A) Distribuição das árvores com DAP maior que 5 cm na parcela permanente do PECB. B) Indivíduos pertencente as 20 espécies estudadas (Fonte: Rodrigues, 2004)

Tabela 2.1 – Árvores amostradas na Parcela Permanente do PECB em Março/2003, Janeiro/2004, Julho/2004 e Novembro/2004 (amostras compostas: N = 1). As espécies estudadas possuem alto índice de valor de importância, cujo cálculo envolve parâmetros fitossociológicos como densidade relativa, frequência relativa e dominância relativa

Família	Espécie	Número de indivíduos estudados	Índice de valor de importância IVI
Cyatheaceae	<i>Alsophila sternbergii</i>	10	6,74
Rubiaceae	<i>Bathysa australis</i>	10	5,71
Myrtaceae	<i>Calycorectes australis</i>	7	3,16
Rubiaceae	<i>Coussarea contracta</i>	2	3,00
Sapotaceae	<i>Chrysophyllum viride</i>	10	6,51
Myrtaceae	<i>Eugenia cuprea</i>	8	3,21
Arecaceae	<i>Euterpe edulis</i>	19	35,6
Myrtaceae	<i>Eugenia mosenii</i>	9	3,20
Myrtaceae	<i>Eugenia melanogyna</i>	10	3,38
Lauraceae	<i>Endlicheria paniculata</i>	11	2,79
Myrtaceae	<i>Gomidesia flagellaris</i>	10	2,99
Clusiaceae	<i>Garcinia gardneriana</i>	10	5,91
Nyctaginaceae	<i>Guapira opposita</i>	10	8,23
Euphorbiaceae	<i>Hyeronima alchorneoides</i>	10	10,2
Myrtaceae	<i>Marlierea suaveolens</i>	10	3,67
Myrtaceae	<i>Marlierea tomentosa</i>	9	3,01
Myrtaceae	<i>Neomitranthes glomerata</i>	10	2,84
Rubiaceae	<i>Rudgea jasminoides</i>	10	3,69
Olacaceae	<i>Tetrastylidium grandifolium</i>	10	7,46
Myristicaceae	<i>Virola bicuhyba</i>	9	7,73

Fonte: Rodrigues (2004)

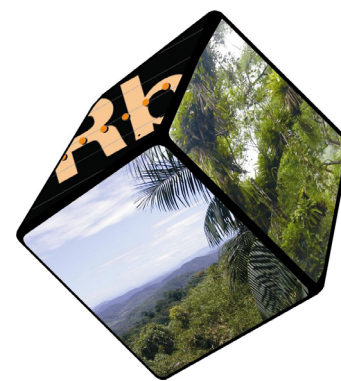
2.6 Referências bibliográficas

RODRIGUES, R.R. **III Relatório científico do projeto “Diversidade, Dinâmica e Conservação de em Florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de Parcelas Permanentes”**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2004. 327p.

DOMINGUES, E.N.; SILVA, D.A. Geomorfologia do Parque Estadual de Carlos Botelho (SP). **Boletim Técnico do Instituto Florestal**, v.42, p.71-105, 1988.

SOARES, A.A.; TORRADO, P.V.; SILVA, A.C. Mapeamento ultradetalhado dos solos do Parque Estadual “Carlos Botelho” destinado ao projeto Diversidade, Dinâmica e Conservação em Florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de Parcelas Permanentes. In: IV Simpósio e IV Avaliação do Programa BIOTA/FAPESP, Águas de Lindóia, 8 a 17 de dezembro de 2003. **Resumos**. Piracicaba: ESALQ, 2003. CR-ROM.

MUNIZ, M.R.A. **Estudo do regime de luz nas quatro principais formações fitogeográficas no Estado de São Paulo durante o inverno do ano de 2003**. 2004. 169 p. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.



3 QUALIDADE DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO

3.1 Considerações iniciais

As técnicas analíticas multielementares são importantes ferramentas para a avaliação de ecossistemas naturais, possibilitando a caracterização detalhada dos compartimentos estudados quanto à composição de elementos químicos. Mesmo as técnicas analíticas mais modernas podem ser uma fonte considerável de erros em estudos de matrizes biológicas (Markert, 1995). Assim, torna-se essencial o emprego de métodos confiáveis e devidamente validados, bem como o uso de materiais de referência certificados como instrumentos de controle de qualidade dos resultados (Namiésnik & Zygmunt, 1999).

A utilização de materiais de referência certificados de acordo com a matriz a ser analisada é uma das premissas do Sistema da Qualidade do Laboratório de Radioisótopos, Centro de Energia Nuclear na Agricultura – LRI/CENA para amostras analisadas por ativação neutrônica instrumental - INAA. Esta técnica possui alto nível metrológico com exatidão adequada a análises ambientais, favorecendo a comparabilidade de resultados (Bode et al., 2000; Bacchi et al., 2000). Além disso, prescinde de tratamento químico de amostras, responsável por grande parte da incerteza analítica, e possui aplicabilidade comprovada em estudos ambientais (Oliveira et al., 1997; Saiki et al., 1997; Naidu et al., 1999; Coccaro et al., 2000; Furukawa et al., 2000).

Por se tratar da região mais modificada do Brasil, a definição de padrões ambientais de referência para estudos de impactos no Estado de São Paulo é um dos principais objetivos do Instituto Virtual para o Uso Sustentável da Biodiversidade do Estado de São Paulo - Programa BIOTA da Fundação de Amparo à Pesquisa do

Estado de São Paulo - FAPESP. Neste contexto, diversos projetos vêm sendo desenvolvidos, incluindo o projeto “Diversidade, Dinâmica e Conservação em Florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de Parcelas Permanentes” que visa a caracterização ambiental detalhada de trechos (Parcelas permanentes de 10 ha) das unidades de conservação representativas dos principais tipos vegetacionais do Estado. Entre elas, o Parque Estadual Carlos Botelho - PECB possui grande importância na preservação da Mata Atlântica, que é considerado um dos mais importantes centros de biodiversidade do mundo (Myers et al., 2000). Para a identificação de possíveis impactos antrópicos, uma das pesquisas associadas envolve a investigação de elementos químicos no PECB (França et al., 2004; França et al., 2005) baseada na determinação de elementos químicos por INAA em folhas das espécies arbóreas mais abundantes.

Na ocasião das primeiras análises, foram identificadas concentrações determináveis de selênio por INAA. Esse elemento possui diversas implicações ambientais, sendo considerado o mais tóxico dos elementos traços essenciais. É comumente encontrado em plantas, embora sua essencialidade para vegetais ainda não esteja totalmente estabelecida (Thangavel et al., 1999). As concentrações de selênio em plantas estão na faixa de 0,01 a 2 mg kg⁻¹ (Markert, 1998), entretanto pouco se conhece sobre as concentrações naturais em espécies vegetais brasileiras.

Devido à complexidade da determinação de selênio em amostras biológicas, métodos analíticos apropriados e específicos para os diversos tipos de matrizes a serem analisadas vêm sendo implementados. A espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos - HG AAS é a mais sensível das técnicas para determinação de selênio. Um dos aspectos fundamentais da HG-AAS é a necessidade de decomposição da amostra de modo a tornar o elemento disponível para a determinação, degradando a matriz orgânica (Borella et al., 1998). É realizada a partir de uma amostra geralmente líquida, que é introduzida em uma chama na qual ocorrem fenômenos físicos e químicos, como evaporação, vaporização e atomização. Para que todos esses processos ocorram em tempos de permanência curtos, as amostras líquidas são convertidas em um aerossol líquido-gás (Okumura & Cavalheiro, 2004). Particularmente, a espectrometria de absorção atômica baseia-se no uso da absorção de radiação eletromagnética por átomos ou moléculas, possibilitando seus estudos

qualitativos e quantitativos. A interação da radiação com a matéria pode ocasionar o redirecionamento da radiação e/ou transição entre os níveis de energia dos átomos e moléculas. Uma transição de um nível menos elevado para um mais elevado acompanhado pela transferência de energia no campo de radiação do átomo ou molécula é chamado absorção. Neste caso, quando átomos e moléculas absorvem a luz, a energia promove a excitação da estrutura quântica a um nível energético mais elevado. O tipo da excitação depende do comprimento de onda da luz utilizado. Como resultado tem-se o espectro de absorção em função do comprimento de onda, que é particular para cada espécie absorvedora e é utilizado na identificação de compostos. Para a medição da concentração de uma espécie absorvedora em uma amostra, a Lei de Beer-Lambert é aplicada, embora seja recomendada a construção de uma curva de calibração para a determinação da concentração utilizando padrões de concentração conhecida (Welz & Sperling, 1999).

Ao contrário da HG AAS, INAA prescinde de decomposição da amostra e permite a determinação simultânea de elementos químicos, incluindo selênio. INAA baseia-se na irradiação de amostras com nêutrons, os quais interagem com os núclídeos que compõem a amostra, tornando alguns radioativos pela reação conhecida como ativação. O número de átomos ativados é proporcional ao número de átomos do núclídeo e depende, também, de outros fatores, como o fluxo de nêutrons incidentes, a seção de choque e a abundância isotópica do núclídeo alvo (Hoste et al., 1971; De Soete et al., 1972).

Neste capítulo, foram desenvolvidos aspectos da qualidade analítica como a avaliação das concentrações obtidas nos materiais de referência certificados e a determinação de selênio em folhas de espécies arbóreas do PECB por INAA, utilizando HG-AAS como técnica auxiliar. Com isso, também foi possível a verificação da aplicabilidade da INAA para essa finalidade.

Tendo em vista as dificuldades envolvidas no aumento do número de repetições das amostras analisadas, foi delineado um experimento para avaliar a qualidade analítica atingida com os procedimentos adotados na ocasião da coleta tanto para selênio quanto para outros elementos químicos de interesse. Após a avaliação dos resultados, escolheu-se uma amostra de folhas, cujas concentrações foram as

menores, possibilitando a avaliação na condição mais desfavorável encontrada. Testes de homogeneidade, de repetitividade e de avaliação da incerteza analítica na determinação de elementos químicos por INAA em folhas foram realizados e os principais resultados foram compilados neste trabalho. A avaliação da incerteza analítica foi conduzida utilizando-se dos métodos de Jackknife e Bootstrap (Mainly, 2000) na tentativa de estimar o valor máximo esperado de desvio padrão, uma das maiores fontes de variação para o cálculo da incerteza.

3.2 Metodologia

3.2.1 Materiais de referência certificados

Como parte do Sistema da Qualidade do LRI/CENA/USP para a garantia do procedimento analítico, porções-teste de materiais de referência certificados (CRM) foram incluídas em todas as séries de amostras analisadas por INAA (Tabela 3.1). A escolha desses materiais foi baseada na composição química, procurando-se abranger o maior número de elementos químicos possíveis de determinação em cada matriz analisada. Com o propósito de avaliar a qualidade do procedimento analítico para a determinação de selênio, foram analisadas porções do material de referência certificado BCR-414 Plankton, cuja concentração de Se atinge $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto o material IAEA 336 Lichen, utilizado em todas as análises de folhas, possui apenas $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$.

As porções analíticas foram distribuídas em 17 lotes para irradiação das folhas e 4 lotes para a irradiação das amostras de solos. A irradiação foi realizada no reator nuclear de pesquisa IEA-R1m do Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares – IPEN, São Paulo. Após a irradiação sob um fluxo de nêutrons de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por cerca de 8 horas, no caso de amostras vegetais, e 4 horas para amostras de solo, a radiação induzida foi medida em detectores de germânio hiperpuro EG&G Ortec, modelos GEM10190, GEM45190 e GMX50220. As concentrações de elementos químicos e suas respectivas incertezas analíticas foram obtidas por k_0 -INAA (Bacchi et al., 2000) a partir do pacote computacional Quantu (Bacchi & Fernandes, 2003). A correção das concentrações para base seca foi baseada nos resultados da determinação de umidade, realizada seguindo-se as recomendações constantes nos respectivos certificados.

Tabela 3.1 – Materiais de referências certificados para a garantia do procedimento analítico das amostras analisadas no LRI/CENA/USP. Porções-teste tiveram massa semelhante àquela recomendada

Matriz	CRM/RM	Distribuidor	Porções analisadas	Massa recomendada
Folha	INCT-MPH-2	Institute of Nuclear Chemistry and Technology – INCT	6	100 mg
	Mixed Polish Herbs			
	INCT-TL-1	Institute of Nuclear Chemistry and Technology – INCT	25	100 mg
	Tea Leaves			
	IAEA-336	International Atomic Energy Agency – IAEA	31	100 mg
	Lichen			
Solo	BCR CRM 414	Institute for Reference Materials and Measurements – IRMM	4	100 mg
	Plankton			
	SRM 2711	National Institute of Standards & Technology – NIST	11	250 mg
	Montana Soil			
	IAEA	International Atomic Energy Agency – IAEA	11	100 mg
	Soil 7			

A avaliação da qualidade da determinação de elementos químicos em folhas de plantas foi feita a partir do cálculo do índice En (*Score En*) para as diversas porções de materiais de referência certificados analisadas. Esse cálculo envolve a combinação dos quadrados das incertezas expandidas de cada resultado individual e das concentrações certificadas, sendo convenientemente empregado para a comparação dos resultados obtidos com aqueles constantes nos certificados.

3.2.2 Homogeneidade, repetitividade e incerteza analítica: seleção de amostra

Espécies arbóreas predominantes do PECB (Negreiros et al., 1995) foram escolhidas aleatoriamente para a amostragem de folhas (Tabela 3.2). No ano de 2002, estavam sendo iniciadas as atividades de estaqueamento da parcela permanente do PECB. Desse modo, a amostragem foi realizada nos limites da parcela, marcando-se as árvores com placas para posterior identificação. Considerando a taxonomia complexa da família Myrtaceae e sua abundância na Mata Atlântica, uma árvore de *Gomidesia anacardiaeifolia* foi erroneamente coletada devido à sua similariedade com *Gomidesia spectabilis*. Aproximadamente 1 kg de folhas maduras foi coletado dos terços médio e superior das copas das árvores. Dados sobre injúria por herbívoros e infestação por

fungos também foram compilados a partir da visualização dos danos nas folhas (Tabela 3.2). As folhas de *Gomidesia anacardaeifolia*, *Gomidesia flagellaris*, *Gomidesia spectabilis* e *Marlierea tomentosa* apresentaram os maiores níveis de dano.

Tabela 3.2 – Espécies coletadas para a seleção de amostra para testes de homogeneidade, repetitividade e avaliação da incerteza analítica. As medidas de diâmetro foram tomadas a 1,3 m da superfície do solo

Espécies	Número de árvores	Família	Árvore		Folha	
			Altura (m)	Diâmetro (cm)	Injúria* (%)	Infestação** (%)
EE	<i>Euterpe edulis</i>	Arecaceae	8	14	0	10
			6	6,3	0	0
			5	5,1	10	0
			5	5,9	10	0
BA	<i>Bathysa australis</i>	Rubiaceae	7	11	5	5
			12	18	0	20
			15	20	0	0
HA	<i>Hyeronima alchorneoides</i>	Euphorbiaceae	10	32	0	5
			15	37	5	5
			15	28	0	5
			20	102	1	0
MT	<i>Marlierea tomentosa</i>	Myrtaceae	6	6,4	10	10
			5	5,2	40	10
			6	7,0	10	10
GF	<i>Gomidesia flagellaris</i>	Myrtaceae	5	4,4	5	1
			5	4,5	1	5
			3	3,3	10	10
			3	3,2	5	10
GS	<i>Gomidesia spectabilis</i>	Myrtaceae	3	3,2	40	10
			3	2,9	10	20
			5	5,1	5	5
GA	<i>Gomidesia anacardiaeifolia</i>	Myrtaceae	3	2,4	40	1

* injúria por herbívoros

** infestação por fungos

As folhas foram lavadas com água destilada e secas em estufa à 60 °C até apresentarem peso constante. Para o controle de qualidade analítica, porções dos materiais de referência certificados SRM 1515 Apple Leaves e SRM 1547 Peach Leaves foram irradiadas juntamente com as amostras. Uma liga de Ni-Cr (fragmentos de 10 mg) com concentração conhecida dos elementos monitores (França et al., 2003) foi empregada na monitoração do fluxo de nêutrons nas amostras. A irradiação sob um

fluxo de nêutrons de $10^{13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ durante 8 horas foi realizada no reator nuclear de pesquisa do IPEN, São Paulo. A radioatividade induzida foi medida com detectores de germânio da Ortec. Empregou-se INAA, método k_0 , para a determinação de elementos químicos usando o pacote computacional Quantu (Bacchi & Fernandes, 2003). As concentrações obtidas para os materiais de referência certificados estavam em concordância com os valores certificados, corroborando os resultados das concentrações de elementos químicos obtidas nas folhas das espécies estudadas (Tabela 3.3).

Dentre as espécies analisadas, a amostra de *Marlierea tomentosa* (MT – 106) apresentou as menores concentrações de elementos químicos, principalmente de Se, sendo, então selecionada para os testes de homogeneidade, repetitividade analítica e avaliação da incerteza analítica nas condições menos favoráveis da determinação (consultar a seção 3.2.3).

Tabela 3.3 – Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos obtidas nas folhas das espécies analisadas no PECB para a escolha de amostra para testes de homogeneidade, repetitividade e avaliação da incerteza analítica. CV% = coeficiente de variação ($n = 3$). BA = *Bathysa australis*, EE = *Euterpe edulis*, GF = *Gomidesia flagellaris*, GA = *Gomidesia anacardiaeifolia*, GS = *Gomidesia spectabilis*, HA = *Hyeronima alchorneoides*, MT = *Marlierea tomentosa*. Os resultados marcados (*) estão em $\mu\text{g kg}^{-1}$. Os números após as siglas das espécies referem-se à identificação dos indivíduos

(continua)

	BA – 52		BA – 58		BA – 62		BA – 108		EE – 51		EE – 59		EE – 65		EE – 66	
	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%
Ba	12	8	11	9	6,8	15	34	9	<8		<8		<8		5,4	7
Br	4,9	2	3,7	7	3,6	4	3,8	2	9,2	1	6,4	6	7,5	2	7,2	9
Ca	5920	5	7650	6	4015	4	5690	7	1740	1	2770	9	3490	4	3560	4
Ce	0,22	9	0,26	4	0,26	4	0,28	4	<0,1		0,16	13	0,16	1	0,3	23
Co*	51	5	51	8	43	8	348	1	37	27	72	20	37	8	59	4
Cs	0,42	2	0,2	5	0,36	3	0,1	10	0,32	3	0,48	8	0,25	4	0,41	2
Fe	105	3	109	4	113	9	159	6	68	1	85	18	81	5	122	15
K	24560	2	18550	1	23160	0	18820	1	12710	2	8510	5	11130	2	12090	6
La	0,10	10	0,12	25	0,13	8	0,15	7	<0,12		<0,12		0,07	14	0,16	31
Na	1380	1	1010	11	780	1	850	0	134	4	1410	6	780	1	1200	4
Rb	87	2	63	1	90	1	51	1	48	1	43	8	44	1	48	1
Sb*	61	15	<30		52	23	<30		54	21	52	31	35	3	80	13
Sc*	21	2	25	4	19	6	52	4	9	3	11	1	12	1	23	15
Se	<0,1		<0,1		<0,1		<0,1		<0,1		<0,1		0,4	3	0,2	5
Sm	10	7	12	1	13	2	18	1	<15		7,5	21	9,0	4	15	21
Sr	186	1	122	1	73	5	153	1	17	5	23	2	54	1	30	2
Zn	29	2	39	3	33	2	38	3	33	2	36	8	40	1	57	3

	GF – 55		GF – 56		GF – 57		GF – 68		GA – 64		GS – 63		GS – 70		GS – 105	
	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%
Ba	18	6	27	4	17	12	14	7	11	9	17	6	20	5	19	5
Br	34	1	19,96	1	18	1	19	4	8	1	38	1	17	1	19	1
Ca	8170	5	8120	3	8610	3	4950	6	4880	1	8800	4	5330	1	4130	2
Ce	0,38	5	0,8	1	0,3	3	0,25	8	0,24	4	0,36	3	0,15	13	0,21	10
Co*	286	5	264	4	279	8	245	7	459	1	346	1	297	13	289	1
Cs	0,26	4	0,39	3	0,32	3	0,22	5	0,2	5	0,27	4	0,28	4	0,17	6
Fe	139	1	219	4	111	4	73	5	75	4	143	2	77	3	105	2
K	8130	1	10300	4	11450	1	11050	6	5820	3	8260	1	10000	7	8570	1
La	0,21	14	0,53	9	<0,12		<0,12		<0,12		0,13	8	0,07	14	0,13	15
Na	610	1	1160	1	910	1	1450	5	2360	1	2090	1	1730	1	2760	1
Rb	24	2	31	1	32	1	33	2	17	1	25	4	36	1	25	1
Sb*	49	20	52	1	<30		52	4	<30		<30		29	29	61	4
Sc*	33	2	40	1	21	9	13	6	13	1	30	2	13	3	19	6
Se	0,7	1	0,3	3	0,3	3	<0,1		0,5	2	0,6	2	0,4	3	0,5	2
Sm	19	9	50	4	13	7	<15		11	18	14	4	9	24	11	9
Sr	136	6	177	2	185	1	129	1	84	2	159	1	135	1	111	1
Zn	16	1	16	3	14	14	15	7	22	1	19	2	13	8	11	2

Tabela 3.3 – Concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos obtidas nas folhas das espécies analisadas no PECB para a escolha de amostra para testes de homogeneidade, repetitividade e avaliação da incerteza analítica. CV% = coeficiente de variação (n = 3). BA = *Bathysa australis*, EE = *Euterpe edulis*, GF = *Gomidesia flagellaris*, GA = *Gomidesia anacardiaeifolia*, GS = *Gomidesia spectabilis*, HA = *Hyeronima alchorneoides*, MT = *Marlierea tomentosa*. Os resultados marcados (*) estão em µg kg⁻¹. Os números após as siglas das espécies referem-se à identificação dos indivíduos (conclusão)

	HA - 50		HA - 60		HA - 107		HA - 109		MT - 54		MT - 57		MT - 106	
	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%	Média	CV%
Ba	15	7	24	8	39	5	43	7	12	8	15	7	7	14
Br	5,8	0	5,7	2	7,3	8	5,2	1	15	1	10	1	8,8	6
Ca	3120	0	9470	6	7420	1	4060	3	6000	1	5530	3	3720	3
Ce	<0,1		0,14	21	<0,1		<0,1		0,3	3	0,26	8	0,18	11
Co*	250	1	340	1	1400	1	300	4	630	2	820	2	530	6
Cs	0,20	5	0,11	9	0,10	10	0,13	8	0,19	5	0,25	4	0,18	6
Fe	51	1	113	51	95	5	43	1	134	7	117	2	89	7
K	15490	4	11770	7	15420	4	13650	2	8610	2	8400	2	8750	5
La	<0,12		<0,12		0,11	9	<0,12		0,13	15	0,11	9	<0,12	
Na	660	1	740	3	460	3	540	1	750	1	600	1	330	9
Rb	52	1	42	5	56	2	49	1	28	3	24	1	30	4
Sb*	22	20	<30		<30		<30		28	9	46	44	<30	
Sc*	5,2	6	5,6	16	6,7	0	3,7	5	28	5	25	2	18	10
Se	<0,1		<0,1		<0,1		<0,1		0,5	2	0,3	3	0,2	5
Sm	<15		<15		10	7	<15		15	5	13	8	9	2
Sr	96	3	167	14	121	1	88	3	90	3	117	3	66	2
Zn	19	1	28	11	21	2	23	2	14	1	17	5	15	1

3.2.3 Determinação de selênio

Como parte da garantia da qualidade analítica, as folhas das espécies da Tabela 3.3 foram também analisadas por HG-AAS. Porções-teste (100 mg) dos materiais de referência certificados SRM 1515 Apple Leaves e SRM 1570a Spinach Leaves foram também analisadas por HG-AAS.

Alíquotas de 5 ml de solução ácida [(HNO₃ + HClO₄ (5+1))] foram adicionadas a tubos de digestão (75 ml) contendo 200 mg de folhas. A digestão foi realizada conforme Zhang & Combs (1996). A curva de calibração foi obtida utilizando o mesmo procedimento a partir de selenato de sódio. Foram adicionados 20 ml de ácido clorídrico 4 mol l⁻¹ HCl (grade analítica) para a redução de Se⁶⁺ a Se⁴⁺, permitindo a determinação de selênio por HG-AAS (Barbosa et al., 2002).

As diferenças entre os resultados obtidos entre as técnicas INAA (Tabela 3.3) e HG-AAS foram testadas a partir do teste t de Student para dados pareados com averiguação da distribuição normal dos desvios entre as técnicas analíticas.

3.2.4 Homogeneidade, repetitividade e incerteza analítica

Para o teste de homogeneidade das concentrações de elementos químicos, foram retiradas cinco subamostras (1 g cada) da amostra (100 g) de folhas de *Marlierea tomentosa* (placa 106), amostra com as menores concentrações de elementos químicos (consultar a seção 3.2.2). Para INAA, três porções analíticas de 300 mg de cada subamostra foram retiradas para o cálculo da variabilidade intra-amostra (Figura 3.1), sendo transferidas para cápsulas de polietileno, específicas para INAA. A avaliação da repetitividade foi realizada a partir da determinação de elementos químicos em 10 porções analíticas retiradas aleatoriamente e independentemente da amostra (Figura 3.1).

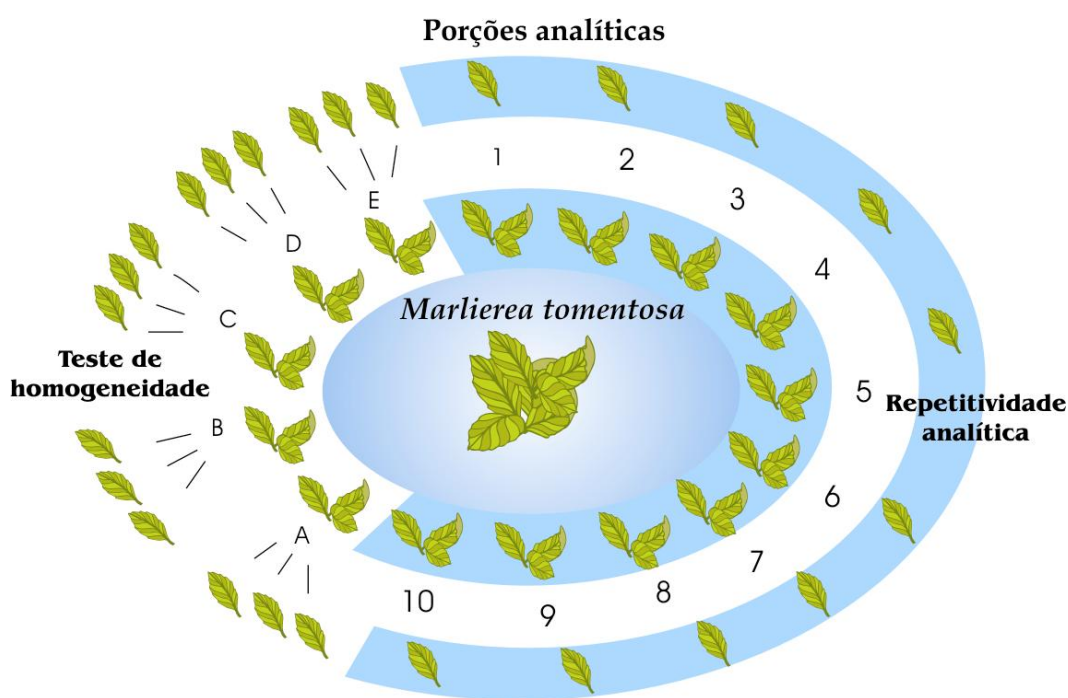


Figura 3.1 - Delineamento experimental para o teste de homogeneidade e a avaliação de repetitividade analítica

Fragmentos de 10 mg de liga de Ni-Cr com concentração conhecida de elementos monitores e homogeneidade comprovada (França et al., 2003) foram

intercalados entre as cápsulas para a monitorização do fluxo de nêutrons térmicos incidente durante a irradiação. Em cada série, cápsulas vazias foram irradiadas de modo a detectar elementos químicos interferentes. Tipicamente, Br, Cr, Na e Zn são encontrados nas cápsulas em concentrações variáveis de 0,2 a 2,5 mg kg⁻¹. A presença destes contaminantes pode afetar consideravelmente os resultados de acordo com a concentração nas amostras analisadas, tornando necessária sua correção. As irradiações sob um fluxo de nêutrons da ordem de 10¹³ cm⁻² s⁻¹ foram realizadas no reator nuclear de pesquisa IEA-R1m do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), em São Paulo, com duração de 8 horas. A radioatividade induzida foi detectada por espectrometria gama de alta resolução, utilizando detectores de germânio hiperpuro. Após a deconvolução dos espectros de radiação gama, foram calculadas as concentrações dos elementos por método k₀ (Bacchi et al., 2000), utilizando o programa de computador Quantu (Bacchi & De Nadai Fernandes, 2003).

As correções para expressão dos resultados em base seca foram feitas a partir do teor médio de três determinações de água, realizadas em porções de 1 g das amostras tomadas na ocasião da pesagem. O procedimento de determinação do teor de água das amostras foi realizado utilizando secagem em estufa à 85°C durante 4 horas seguindo-se da colocação em dessecadores por 2 horas para atingir equilíbrio térmico.

A homogeneidade foi testada para os elementos químicos Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sc, Se, Sr e Zn. Foram utilizados conceitos de avaliação de homogeneidade intra-amostra empregados na certificação de materiais de referência (Van Der Veen et al., 2001), bem como cálculos do grau de não-homogeneidade (DNH) da concentração de elementos químicos (Kucera et al., 1995). O grau de não-homogeneidade pode ser obtido a partir da subtração quadrática dos desvios padrões observados das incertezas analíticas calculadas.

Na avaliação da incerteza analítica, foram utilizadas as porções analisadas para o teste de repetibilidade. As incertezas foram calculadas pelo programa de computador Quantu (Bacchi et al., 2003) e comparadas com os coeficientes de variação (CV%) observados (Figura 3.2). A incerteza foi cerca de 20 a 50% maior para Br, Cs, Na, Rb e

Sr. Este fato corrobora o estudo de estimação do máximo desvio padrão esperado pelos métodos *Jackknife* (1), *Bootstrap* (2) e *Jackknife-Bootstrap* (3) propostos por Mainly (2004) considerando este parâmetro como a principal fonte de variação para o cálculo da incerteza. Estes métodos são aplicados para o cálculo de intervalo de confiança de parâmetros como o coeficiente de variação nos quais não se conhece métodos mais apropriados (Mainly, 2004). Testes para os intervalos de confiança obtidos foram realizados para verificar a confiabilidade dos resultados na inclusão da incerteza e do coeficiente de variação observado, ou seja, a probabilidade da ocorrência da incerteza e o coeficiente de variação estarem dentro do intervalo de confiança proposto. Para o método *Bootstrap*, a alternativa para cálculo dos intervalos foi o intervalo de confiança percentual corrigido por *bias* (Mainly, 2004). Cerca de 1000 amostras aleatórias foram geradas utilizando o pacote estatístico *Resampling Stats* para o *Microsoft Excel*.

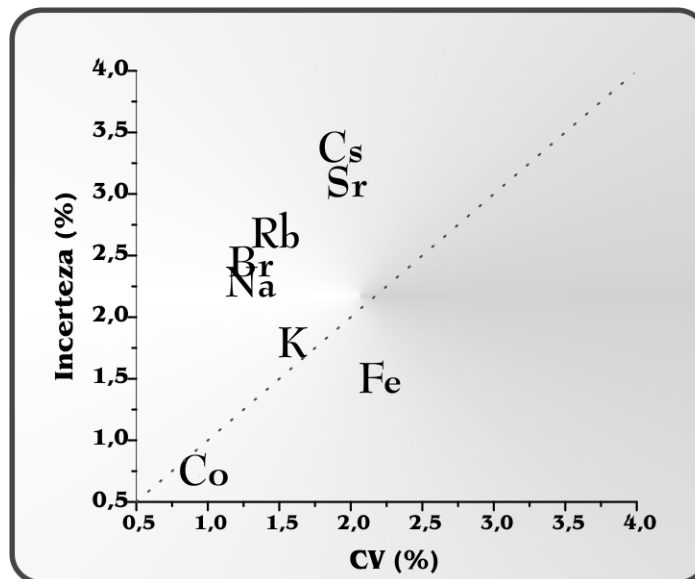


Figura 3.2 - Gráfico de dispersão das incertezas individuais médias e os coeficientes de variação

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Materiais de referência certificados

A avaliação da qualidade da determinação de elementos químicos em folhas de plantas foi realizada a partir do cálculo do índice En para as diversas porções de materiais de referência certificados analisadas. A Figura 3.3 apresenta os dados que permitem comprovar a qualidade do procedimento analítico para a determinação de Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cs, Eu, Fe, Hf, Hg, K, La, Na, Rb, Sc, Se, Sm, Sr, Th e Zn nas amostras vegetais. As médias dos índices En estão no intervalo esperado de -1 a 1 (nível de 95% de confiança).

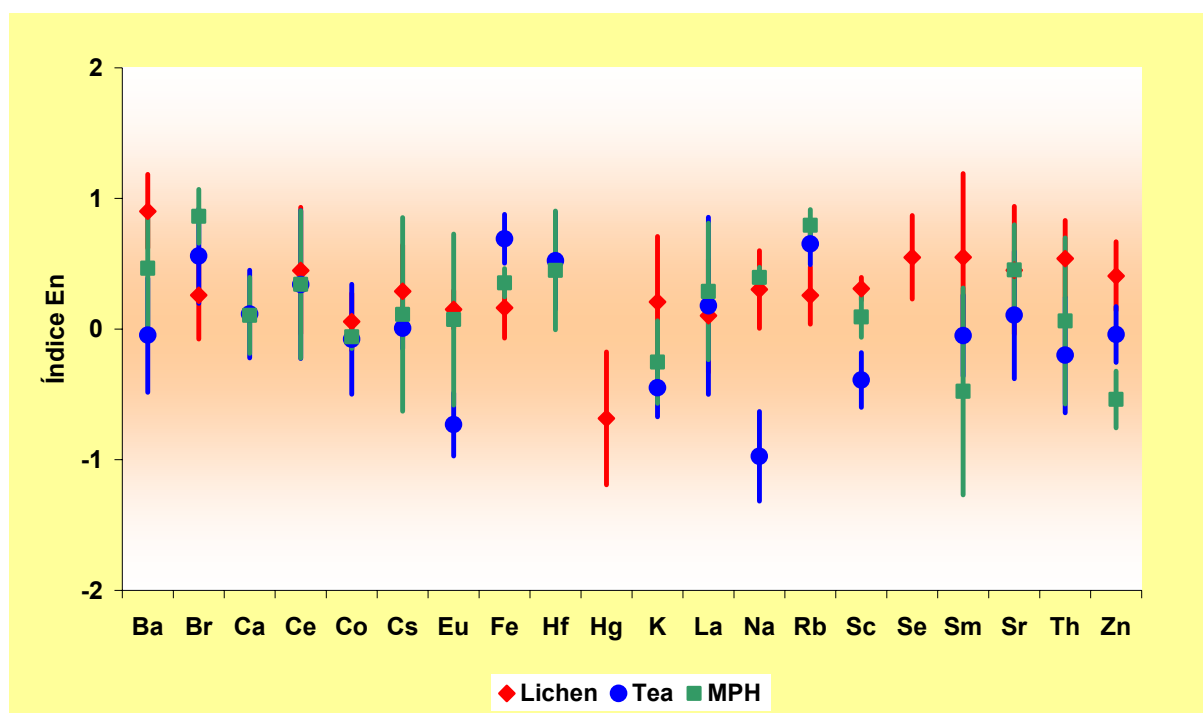


Figura 3.3 - Índices En obtidos para os materiais de referência certificados INCT-TL-1 Tea Leaves (N = 25), INCT-MPH-2 Mixed Polish Herbs (N = 6) e IAEA 336 Lichen (N = 31). As barras de erros são referentes aos desvios-padrão obtidos.

$$En = \frac{x_i - \bar{x}_{cert}}{I_i^2 - I_{cert}^2} . \quad x_i \text{ e } \bar{x}_{cert} \text{ são as concentrações de elementos químicos}$$

obtidas e certificadas, respectivamente. I_i^2 e I_{cert}^2 correspondem às incertezas analíticas de x_i e $\bar{x}_{cert}$

A Tabela 3.4 apresenta os resultados obtidos para o material de referência certificado BCR-414. A comparação entre os valores obtidos permite comprovar a qualidade do procedimento analítico adotado. Também corrobora a qualidade da determinação desse elemento por INAA, a concordância dos valores de concentração de selênio obtido ($1,46 \pm 0,10 \text{ mg kg}^{-1}$) e certificado ($1,52 \pm 0,14 \text{ mg kg}^{-1}$) no material de referência SRM 2711 Montana Soil.

Tabela 3.4 – Composição química (mg kg^{-1}) do material de referência certificado BCR-414 Plankton, apresentando valores médios obtidos ($n = 4$) e valores de referência, acompanhados respectivamente de desvios padrões e incertezas

Elemento	Valor obtido	Valor certificado
Se	$1,77 \pm 0,07$	$1,75 \pm 0,1$
As	$7,3 \pm 0,3$	$6,82 \pm 0,28$
Br	59 ± 2	nd
Ca	65600 ± 1750	nd
Co	$1,47 \pm 0,03$	nd
Cs	$0,290 \pm 0,010$	nd
Fe	1970 ± 33	nd
K	8100 ± 280	nd
Na	8730 ± 270	nd
Rb	$11,5 \pm 0,3$	nd
Sc	$0,570 \pm 0,010$	nd
Sr	270 ± 9	nd
Zn	114 ± 2	112 ± 3

nd = valor de concentração não disponível no certificado de análise do material de referência

Os resultados da análise de materiais de referência geológicos certificados estão apresentados na Tabela 3.5. A qualidade foi considerada adequada para a quantificação de 24 elementos químicos nos solos da parcela permanente do PECB. Os desvios entre as concentrações obtidas e certificadas foram menores que 10% para todos os elementos, com exceção de Ba e Ta, para IAEA Soil 7, e Zn, para ambos os materiais de referência. Embora seja verificado um valor mais elevado da da concentração de Ba para o material de referência Soil 7 (intervalo de confiança não

certificado: 131 a 196 mg kg⁻¹), a concentração obtida do material NIST Montana Soil foi 740 ± 20 mg kg⁻¹, o que está no intervalo fornecido no certificado de análise desse material (726 ± 38 mg kg⁻¹). Os solos da parcela permanente possuem concentração de Ba semelhante àquela deste material de referência. Na determinação de Zn em solos por INAA, há forte interferência espectral de ⁴⁶Sc, o que explica os desvios obtidos na análise dos materiais de referência certificados.

Tabela 3.5 – Composição de elementos químicos (mg g⁻¹) dos material de referência geológicos e valores de referência, acompanhados respectivamente de desvios padrões e incertezas

Elemento	SRM 2711 Montana Soil (n=11)				IAEA Soil 7 (n=11)			
	Valor certificado*		Valor obtido		Valor certificado		Valor obtido	
	Média	Inc.	Média	DP	Média	IC	Média	DP
As	105 8		99 3		13,4	12,5 - 14,2	13,5 0,6	
Ba	726 38		740 20		159	131 - 196	210 30	
Br	5		5,1 1,0		7	3 - 10	8,7 0,3	
Ca	28800 800		29100 3200		163000	157000 - 174000	151000 6200	
Cd	41,7 0,25		45 2		nd		nd	
Ce	69		78,8 0,8		61	50 - 63	62,8 0,7	
Co	10		9,41 0,14		8,9	8,4 - 10,1	8,38 0,10	
Cr	47		48,8 1,0		60	49 - 74	73,4 1,3	
Cs	6,1		6,35 0,10		5,4	4,9 - 6,4	5,21 0,06	
Eu	1,1		0,878 0,016		1	0,9 - 1,3	0,813 0,017	
Fe	28900 600		27900 300		25700	25200 - 26300	25100 230	
Hf	7,3		8,17 0,12		5,1	4,8 - 5,5	5,05 0,09	
K	24500 800		25150 1150		12100	11,3 - 12,7	12150 770	
La	40		37,2 0,7		28	27 - 29	27,7 0,2	
Na	11400 300		11800 250		2400	2300 - 2500	2350 34	
Nd	31		38 4		30	22 - 34	33 4	
Rb	110		118 2		51	47 - 56	56 2	
Sc	9		9,25 0,13		8,3	6,9 - 9	8,41 0,07	
Sm	5,9		5,74 0,13		5,1	4,8 - 5,5	4,80 0,08	
Sr	245,3 0,7		273 17		108	103 - 114	130 18	
Ta	nd		1,28 0,04		0,8	0,6 - 1	0,71 0,02	
Tb	nd		0,76 0,05		0,6	0,5 - 0,9	0,64 0,02	
Th	14		13,87 0,17		8,2	6,5 - 8,7	8,20 0,14	
Yb	2,7		3,21 0,13		2,4	1,9 - 2,6	2,37 0,09	
Zn	350,4 4,8		326 6		104	101 - 113	93 3	

Inc. = incerteza

IC = intervalo de confiança (95%)

nd = não disponível

* incertezas não estão disponíveis para valores não certificados

3.3.2 Determinação química de selênio

A Tabela 3.6 mostra as concentrações de selênio obtidos por INAA e HG-AAS. As diferenças observadas estão compreendidas nas faixas de incertezas individuais e desvios padrões (Figura 3.4), exceto para as amostras 4 e 5. Com um fator de correlação de 0,99, é possível afirmar que os valores obtidos pelas duas técnicas analíticas empregadas estão em concordância. Após confirmação de normalidade e de homocedasticidade, não foi verificada diferença estatística entre os resultados de INAA e HG-AAS, em nível de 95% de confiança.

Tabela 3.6 – Concentração de selênio (mg kg^{-1}) em folhas, obtidos por INAA e HG AAS

Espécie	Identificação da amostra	INAA		HG-AAS	
		M	Inc.	M	DP
<i>Euterpe edulis</i>	12	0,189 ± 0,018		0,209 ± 0,010	
<i>Euterpe edulis</i>	13	0,17 ± 0,03		0,165 ± 0,010	
<i>Euterpe edulis</i>	14	0,366 ± 0,019		0,39 ± 0,02	
<i>Euterpe edulis</i>	15	<0,12		0,112 ± 0,010	
<i>Gomidesia flagellaris</i>	1	0,70 ± 0,04		0,65 ± 0,04	
<i>Gomidesia flagellaris</i>	3	0,27 ± 0,02		0,255 ± 0,010	
<i>Gomidesia flagellaris</i>	5	0,26 ± 0,02		0,217 ± 0,010	
<i>Gomidesia flagellaris</i>	7	0,17 ± 0,03		0,206 ± 0,010	
<i>Gomidesia anacardiaeifolia</i>	2	0,45 ± 0,02		0,42 ± 0,02	
<i>Gomidesia spectabilis</i>	4	0,55 ± 0,03		0,50 ± 0,02	
<i>Gomidesia spectabilis</i>	11	0,62 ± 0,03		0,59 ± 0,03	
<i>Gomidesia spectabilis</i>	9	0,57 ± 0,02		0,55 ± 0,03	
<i>Marlierea tomentosa</i>	6	0,49 ± 0,03		0,48 ± 0,02	
<i>Marlierea tomentosa</i>	8	0,29 ± 0,02		0,268 ± 0,010	
<i>Marlierea tomentosa</i>	10	0,181 ± 0,015		0,171 ± 0,010	

M = média

Inc. = incerteza

DP = desvio padrão

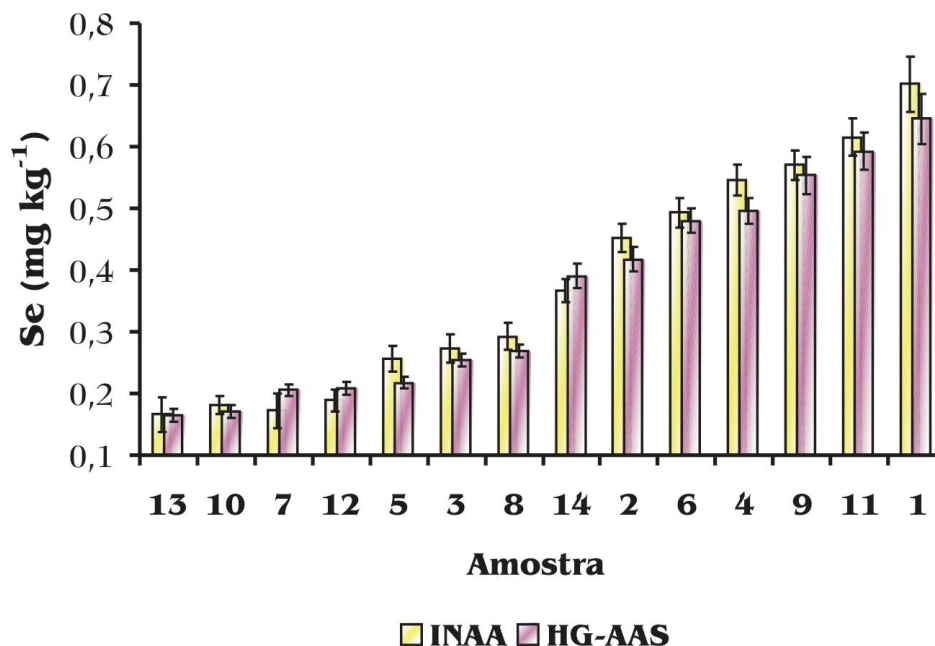


Figura 3.4 - Concentrações de Se (mg kg^{-1}) obtidas por INAA e HG-AAS. As barras de erro representam incertezas para INAA e desvios padrões para HG-AAS

As espécies da Família Myrtaceae (*Gomidesia flagellaris*, *Gomidesia anacardiaeifolia*, *Gomidesia spectabilis* e *Marlierea tomentosa*) apresentaram maiores quantidades de selênio, sugerindo a acumulação do elemento em suas folhas uma vez que o solo sob a projeção das copas apresenta concentrações aproximadas em 3 mg kg^{-1} (consultar Capítulo 11 Bioacumulação).

3.3.3 Homogeneidade e repetitividade da determinação de elementos químicos

Os principais resultados do teste de homogeneidade estão sumarizados na Tabela 3.6 para Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sc, Sr e Zn, que contém os parâmetros de estatística descritiva para a avaliação da homogeneidade e repetitividade analítica.

A análise estatística do teste de homogeneidade foi conduzida a partir da aplicação do teste de Shapiro-Wilk para as concentrações residuais dos elementos químicos, cuja distribuição dos dados assemelhou-se a uma normal. A análise de variância permitiu afirmar que não há indícios de diferença entre as subamostras em nível de 95% de confiança. Os resultados mostram que os elementos Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sc, Sr e Zn estão homogeneamente distribuídos na amostra. A maior variabilidade de Zn pode estar relacionada com sua presença nas cápsulas de

polietileno empregadas para a irradiação das amostras (1,4 a 1,7 mg g⁻¹ para esta série de irradiação). Embora tenha havido subtração do branco analítico, as concentrações diferenciadas de Zn nas cápsulas podem ter contribuído para a dispersão apresentada (6,6%) ser maior do que o valor esperado (2,6%) conforme mostra a Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Concentrações médias dos elementos obtidos no teste de homogeneidade (mg kg⁻¹) para folhas de *Marlierea tomentosa* e estimativas de dispersão

	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	Na	Rb	Sc	Sr	Zn
Média	8,55	3853	0,50	0,16	73,7	8601	341	28,7	0,013	62,4	15,7
CV _{obs} % ¹	1,2	6,0	1,1	1,9	1,9	1,0	0,7	1,1	2,6	2,4	6,6
i _{média} % ²	1,5	5,0	1,7	2,0	2,3	2,0	2,9	1,5	1,9	2,4	2,6
DNH % ³	-	3,3	-	-	-	-	-	-	1,9	-	6,0
CV _{mm} % ⁴	1,3	5,4	1,0	1,8	1,9	1,1	0,7	1,0	2,7	2,2	6,2
Repetitividade % ⁵	1,3	-	0,9	1,9	2,2	1,6	1,3	1,4	-	1,9	-

¹ coeficiente de variação observado

² incerteza média

³ grau de não-homogeneidade (Kucera et al., 1995)

⁴ coeficiente de variação médio da medida

⁵ estimada a partir de resultados de 10 porções da amostra analisadas independentemente

Os principais resultados do teste de homogeneidade da concentração de Se estão sumarizados na Tabela 3.7. O coeficiente de variação observado (CV_{obs}) foi 7,8% para uma incerteza média individual (u_{média}) esperada de 6,1%. Deste modo, o valor de 4,8% pôde ser atribuído ao grau de não-homogeneidade (DNH) de acordo com os cálculos propostos por Kucera et al. (1995). O conjunto de dados das concentrações de Se apresentou distribuição normal e a análise de variância não evidenciou diferença significativa entre as subamostras analisadas em nível de 95% de confiança. O coeficiente de variação esperado entre subamostras (CV_{wss}) foi 6,1%, enquanto o coeficiente de variação médio da medida (CV_{mm}) foi calculado em 5,7% a partir das concentrações de selênio obtidos das replicatas das subamostras analisadas. A homogeneidade da amostra pode ser considerada satisfatória, enquanto a repetitividade pode ser estimada como inferior ao coeficiente de variação médio da medida (CV_{mm}), demonstrando a qualidade da determinação de selênio nas folhas de árvores da Mata Atlântica conduzida por INAA.

Tabela 3.7 – Homogeneidade da concentração de Se (mg kg^{-1}) em folhas de *Marlierea tomentosa*

Subamostra	Número de Replicatas	Média	DP _m ¹
A	3	0,146	0,009
B	3	0,151	0,004
C	3	0,155	0,006
D	3	0,131	0,012
E	3	0,147	0,010
CV _{obs} % ²	7,8	Média geral	0,146
i _{média} % ³	6,1	CV _{wss} % ⁵	6,1
DNH % ⁴	4,8	CV _{mm} % ⁶	5,7

¹ desvio padrão da medida

² coeficiente de variação observado

³ incerteza média

⁴ grau de não-homogeneidade (Kucera et al., 1995)

⁵ coeficiente de variação entre subamostras

⁶ coeficiente de variação médio da medida

A repetitividade analítica também constante na Tabela 3.7 foi calculada a partir dos resultados de 10 porções analíticas independentes. Os valores de repetitividade encontrados para os elementos com distribuição homogênea (Br, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb e Sr) ficaram em geral abaixo de 2%. A análise dos valores do índice z ($|x_i - \bar{x}| / DP$) da Figura 3.5 permite averiguar que as observações estão em nível de 95% de controle ($-2 < z < 2$), demonstrando que o procedimento analítico adotado tem a capacidade de gerar resultados precisos.

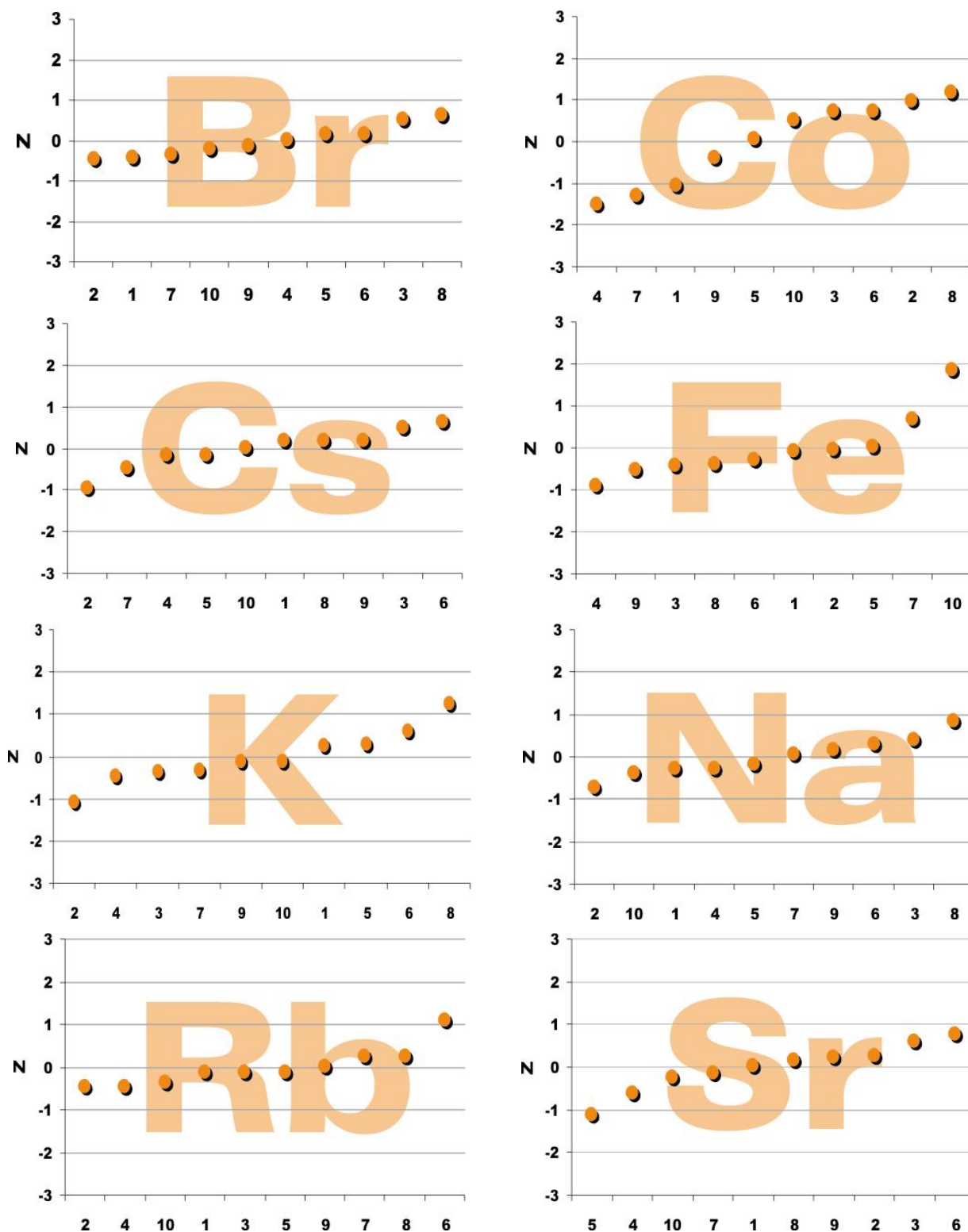


Figura 3.5 - Valores do índice z (z score) calculados para os resultados do teste de repetitividade analítica nas 10 porções-teste. Valores de z entre -2 e 2 são indicativos da precisão do método em nível de 95% de confiança

3.3.4 Avaliação da incerteza analítica

Os limites de confiança utilizando os métodos Jackknife, Bootstrap e Bootstrap-Jackknife são apresentados na Tabela 3.8. Detalhamento dos métodos estatísticos aplicados pode ser consultado em Mainly (2004). De acordo com a Figura 3.6, foi possível confirmar que a incerteza individual está dentro dos limites estabelecidos. Os maiores valores de coeficiente de variação foram obtidos quando se aplicou o método Jackknife, enquanto os intervalos de confiança calculados por Bootstrap, mesmo corrigidos por *bias*, não incluíram a incerteza para todos os elementos (exceção de Co, Fe e K, cujo limite superior alcançou as incertezas individuais).

O cálculo da incerteza pode ser considerado adequado principalmente pelos resultados concordarem com os máximos coeficientes de variação esperados das concentrações químicas estimados pelo método Bootstrap-Jackknife (3). É interessante ressaltar que os limites estabelecidos dos prováveis resultados dos coeficientes de variação para Fe da Figura 3.6 foram muito elevados em comparação com aquele realmente observado (de 1,5 para 5,5% no caso do método Jackknife) provavelmente devido a problemas de normalidade do conjunto de dados. De fato, na Figura 3.5 observou-se um ponto referente à amostra 10 para as concentrações de Fe, cujo valor de índice *z* atinge o limiar de 2 (nível de 95% de confiança).

Tabela 3.8 – Incerteza (i%), coeficiente de variação observado ($CV_{obs}\%$) e os intervalos de confiança (%) para o coeficiente de variação em nível de 95% de confiança

Elemento	u%	$CV_{obs}\%$	Jackknife
Br	2,40	1,27	1,43 - 2,44
Co	0,71	0,94	1,14 - 1,74
Cs	3,33	1,90	1,77 - 4,13
Fe	1,46	2,18	1,52 - 5,46
K	1,75	1,57	1,49 - 3,39
Na	2,24	1,27	1,29 - 2,64
Rb	2,64	1,44	1,05 - 3,55
Sr	3,05	1,94	1,87 - 4,13

Elemento	Bootstrap	Bootstrap-Jackknife
Br	0,93 - 1,78	1,33 - 2,32
Co	0,73 - 1,27	1,01 - 1,68
Cs	1,19 - 2,90	1,80 - 3,71
Fe	1,03 - 3,73	1,70 - 4,50
K	0,97 - 2,40	1,44 - 3,00
Na	0,85 - 1,87	1,26 - 2,40
Rb	0,79 - 2,40	1,19 - 2,88
Sr	1,22 - 2,95	1,81 - 3,69

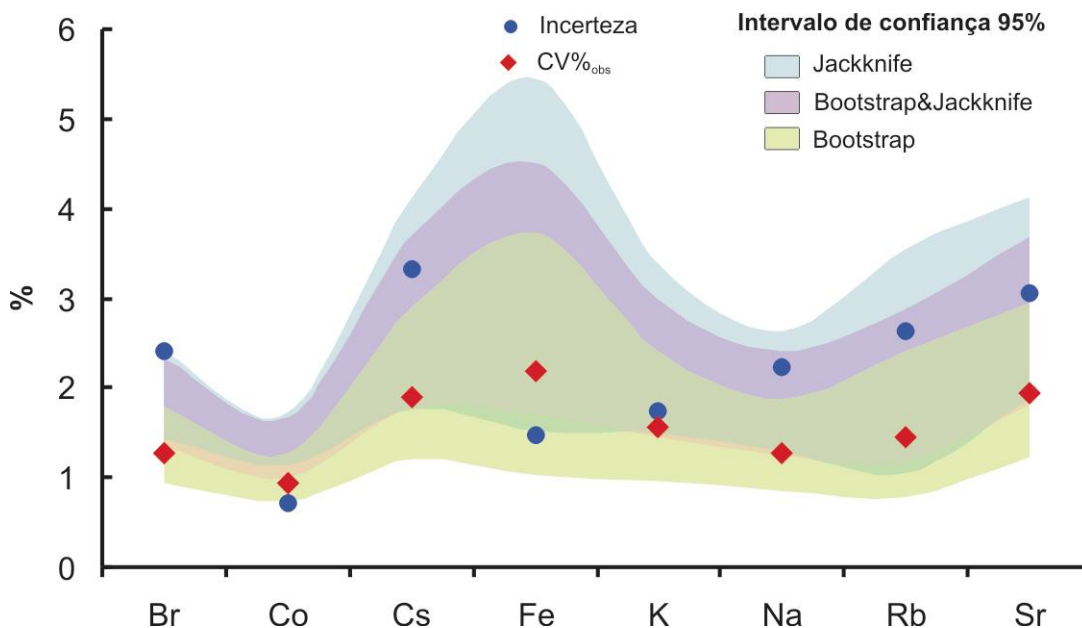


Figura 3.6 - Coeficiente de variação observado ($CV_{obs}\%$), incerteza e limites de confiança obtidos utilizando-se dos métodos Jackknife, Bootstrap e Jackknife-Bootstrap

Para a checagem da consistência dos intervalos de confiança calculados, os coeficientes de variação observados e a incerteza individual analítica foram comparados com os intervalos de confiança estimados pelos métodos estatísticos (Tabela 3.9). Naturalmente, os coeficientes de variação observados estiveram dentro dos intervalos de confiança propostos pela técnica Jackknife-Bootstrap enquanto a incerteza analítica foi incluída em cerca de 95% das amostras Bootstrap para Co, Fe e K. A problemática de estimação dos intervalos de confiança usando os métodos Bootstrap e Jackknife é discutida em Mainly (2004), sendo que em alguns casos os intervalos de confiança calculados podem não ser satisfatórios mesmo quando corrigidos pelo *bias*.

Tabela 3.9 – Frequência percentual da incerteza e coeficiente de variação observado (CV) menores que o limite superior estabelecido pelo método Jackknife-Bootstrap

Elemento	Incerteza	CV observado
Br	49	99
Co	100	100
Cs	67	97
Fe	97	90
K	94	97
Na	64	98
Rb	66	91
Sr	76	98

3.4. Conclusões

A qualidade do procedimento analítico foi demonstrada a partir da análise dos materiais de referência certificados de matrizes geológica e vegetal, permitindo avaliar a exatidão das concentrações dos elementos químicos obtidas. Concentrações de selênio superiores a $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$ puderam ser quantificadas em folhas, com repetitividade estimada por coeficiente de variação inferior a 5,7%. Os resultados obtidos por INAA foram confirmados a partir da determinação de Se por HG-AAS. A distribuição de selênio em plantas nativas da Mata Atlântica foi averiguada em espécies da família Myrtaceae, que por ser bastante diversa neste ecossistema conduziu à necessidade de

maior esforço na obtenção das concentrações naturais do elemento (vide Capítulo 7 Compartimento Folha).

O teste de homogeneidade mostrou-se adequado, apontando para a qualidade da metodologia adotada para tratamento das amostras (moagem). Também possibilitou estimar a repetitividade analítica da determinação de Br, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb e Sr como sendo menores que 2%. O emprego de técnicas estatísticas como Bootstrap e Jackknife permitiram estimar os coeficientes de variação máximos esperados para esses elementos. Os resultados foram comparáveis às incertezas analíticas calculadas pelo programa de computador Quantu nas condições analíticas do LRI/CENA para a determinação de elementos químicos nas amostras analisadas.

3.5 Referências bibliográficas

BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A. Quantu – design and development of a software package dedicated to k_0 -standardized INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.3, p.577-582, 2003.

BACCHI, M.A.; FERNANDES, E.A.N.; OLIVEIRA, H. A Brazilian experience on k_0 standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, n.1, p.217-222, 2000.

BARBOSA, JR.F.; SOUSA, S.S.; KRUG, F.J. In situ trapping of selenium hydride in rhodium-coated tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.17, p.382-388, 2002.

BODE, P.; FERNANDES, E.A.N.; GREENBERG, R.R. Metrology for chemical measurements and the position of INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, n.1, p.109-114, 2000.

BORELLA, P.; BARGELLINI, A.; CASELGRANDI, E.; MENDITTO, A.; PATRIARCA, M. TAYLOR, A.; VIVOLI, G. Selenium determination in biological matrices. **Microchemical Journal**, v.58, p.325-336, 1998.

COCCARO, D.M.B.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M.B.A.; MARCELLI, M.P. Evaluation of trace elements in different species of lichens by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.244, n.1, p.141-145, 2000.

DE SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. **Neutron activation analysis**. London: Wiley & Sons, 1972. 836p.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A. Ni-Cr alloy as neutron flux monitor: composition and homogeneity assessment by NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.1, p.113-115, 2003.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; VERBURG, T.G. Inorganic chemical composition of native trees of the Atlantic Forest. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.102, p.349-357, 2005.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.49, p.579-592, 2004.

FURUKAWA, J.; KATAOKA, T.; NAKANISHI, T.M. A study of nutrient recycling in a plant – soil system using NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.244, n.2, p.283-287, 2000.

HOSTE, J.; DE BEEK, J.O.; GIJBELS, R. **Instrumental and radiochemical activation analysis**. London: Butterworths, 1971. 148p.

KUCERA, J.; MADER, P.; MIHOLOVÁ, D.; CIBULKA, J.; FALTEJSEK, J.; KORDÍK, D. Preparation of the bovine kidney and bovine muscle reference materials and the certification of element contents from interlaboratory comparisons. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.352, p.66-72, 1995.

MAINLY, B. F. J. **Randomization, Bootstrap and Monte Carlo methods in Biology**. New Zealand: Chapman & Hall/CRC, 2004. 330p.

MARKERT, B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.45-61, 1995.

MARKERT, B. Distribution and biogeochemistry of inorganic chemicals in the environment. In: SHÜÜRMANN, G. & MARKERT, B. (Ed.) **Ecotoxicology**. Amsterdam: John Wiley & Sons, 1998, p.165-222.

MYERS, N.; MITTERMEIER, R. A.; MITTERMEIER, C. G.; DA FONSECA, G. A. B.; KENT, J. Biodiversity hotspots for conservation priorities. **Nature**, v.403, p.853-858, 2000.

NAIDU, G.R.K.; DENSCHLAG, H.O.; MAUERHOFER, E.; PORTE, N.; BALAJI, T. Determination of macro, micro nutrient and trace element concentrations in Indian medicinal and vegetable leaves using instrumental neutron activation analysis. **Applied Radiation and Isotopes**, v.50, p.947-953, 1999.

NAMIÉŠNIK, J.; ZYGMUNT, B. Role of reference materials in analysis of environmental pollutants. **The Science of the Total Environment**, v.228, p.243-257, 1999.

NEGREIROS, O.C.; CUSTÓDIO-FILHO, A.; DIAS, A.C.; FRANCO, G.A.D.C.; COUTO, H.T.Z.; VIEIRA, M.G.L.; MOURA NETO, B.V. Análise estrutural de um trecho de floresta pluvial tropical, Parque Estadual de Carlos Botelho, núcleo Sete Barras (SP - Brasil). **Revista do Instituto Florestal**, v.7, n.1., p.1-33, 1995.

OKUMURA, F.; CAVALHEIRO, E.T.G. Experimentos simples usando fotometria de chama para ensino de princípios de espectrometria atômica em cursos de Química Analítica. **Química Nova**, v.27, n.5, p.832-836, 2004.

OLIVEIRA, H.; FERNANDES, E.A.N.; FERRAZ, E.S.B. Determination of trace elements in tree rings of Pinus by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.217, n.1, p.125-129, 1997.

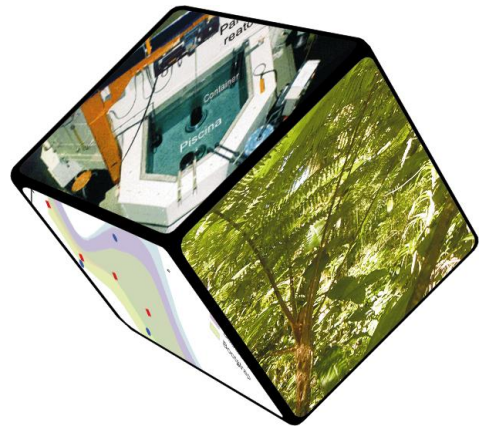
SAIKI, M.; CHAPARRO, C.G.; VASCONCELLOS, M.B.A.; MARCELLI, M.P. Determination of trace elements in lichens by instrumental neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.217, n.1, p.111-115, 1997.

THANGAVEL, P.; SHAHIRA SULTHANA, A.; SUBBURAM, V. Interactive effects of selenium and mercury on the restoration potential of leaves of the medicinal plant, Portulaca oleracea Linn. **The Science of the Total Environment**, v.243/244, p.1-8, 1999.

VAN DER VEEN, A.M.H.; LINSINGER, T.; PAUWELS, J. Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2. Homogeneity study. **Accreditation Quality Assurance**, v.6, n.1, p.26-30, 2001.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 965p.

ZHANG, L.S.; COMBS, S.M. Determination of selenium and arsenic in plant and animal tissues by hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.11, p.1049-1054, 1996.



4 REPRESENTATIVIDADE AMOSTRAL

4.1 Considerações iniciais

A obtenção de resultados confiáveis garante sua comparabilidade em estudos ambientais como a biomonitoração e a ciclagem mineral. Na determinação de elementos químicos, o erro total de amostragem (TSE) e o erro total analítico (TAE) devem ser considerados. Para a maior parte dos laboratórios de análises, a estimativa do erro analítico pode ser facilmente obtida, fornecendo-se, associada ao resultado, a incerteza analítica. No entanto, muitos são os casos da negligência do erro total de amostragem, que pode ser cerca de 10 a 1000 vezes superior ao erro analítico (Petersen et al, 2005; Markert, 1995).

A descrição de erros associados à amostragem remete a Teoria da Amostragem proposta por Pierre Gy em 1950. Esta teoria visa a amostragem correta, ou seja, realizada segundo um padrão pré-estabelecido para a redução dos erros associados à heterogeneidade e ao processo de subamostragem. Por outro lado, a amostragem incorreta torna-se viesada e indesejável, resultando em porções não representativas (espécime) do lote a ser amostrado (Petersen et al., 2005).

Partindo-se do princípio que todo material é heterogêneo e essa característica é fonte principal (senão a única) para o erro de amostragem, a solução proposta por Petersen et al. (2005) é a redução de granulosidade para a diminuição de heterogeneidade de grandes quantidades de amostras (amostra primária) coletadas no campo. Além disso, é necessário cuidado durante todo o processo de subamostragem para evitar problemas de fracionamento e, conseqüentemente, reduzir o erro total de amostragem.

A representatividade da amostra é diretamente proporcional à quantidade de amostra coletada no campo. Contudo, a constante modernização dos equipamentos incentiva a redução drástica da porção a ser analisada. Essa atividade estimula a coleta de amostras primárias cada vez menores, promovendo o aumento potencial dos erros de amostragem (Petersen et al., 2005).

Mesmo assim, quantidades grandes de amostras primárias necessitam da redução de granulidade utilizando moinhos, o que potencializa a contaminação com metais presentes nos materiais de moagem. Considerando a heterogeneidade inerente desse tipo de contaminação e a composição diferenciada das ligas utilizadas, os erros finais resultantes desse procedimento são elevados, embora seja erro de amostragem incorreta (Petersen et al., 2005).

Em casos de amostras de solo, resíduo e serrapilheira, a subamostragem não é aconselhável por se tratarem de materiais muito heterogêneos (Lakmaker & Blaauw, 1997), mesmo após redução de granulidade. Devido aos problemas de heterogeneidade e fracionamento, a representatividade de subamostragens consecutivas fica comprometida (Petersen et al., 2005). Na tentativa de minimizar problemas dessa categoria, Overwater (1994) demonstrou a validade da análise por ativação neutrônica instrumental de grandes amostras – LS-INAA para materiais com grau baixo de heterogeneidade. Primeiramente, os métodos de correção empregados para a atenuação de nêutrons e de radiação gama foram desenvolvidos para grandes amostras com pequena heterogeneidade. Posteriormente, foi comprovada a aplicação dessa técnica para amostras de grau elevado de heterogeneidade (Baas et al., 1999; Baas, 2004) utilizando INAA para a comparação dos resultados (Blaauw, 1997; Blaauw et al., 2003).

As variações da NAA, ou seja, LS-INAA e INAA convencional possuem características peculiares na determinação de elementos químicos relacionadas com a diminuição da representatividade da amostra, a inclusão de processos contaminantes de elementos químicos durante o tratamento das amostras, a quantidade de amostras a serem analisadas, o tempo necessário para análise e a sensibilidade alcançada.

Nesse capítulo foi focada a representatividade das amostras, empregando a constante de amostragem - K_s proposta por Ingamells (Ingamells & Switzer, 1973;

Ingamells, 1974) para os diversos tamanhos de amostras analisados por INAA. A constante de Ingamells - K_s relaciona a massa da amostra com o coeficiente de variação para determinações consecutivas de um analito. Essa constante garante um erro mínimo de 1% devido à subamostragem numa determinação simples para uma quantidade de amostra ideal. A raiz quadrada dessa constante é numericamente igual ao coeficiente de variação esperado para resultados obtidos em subamostras de 1 g para um método livre de erros analíticos (Ingamells & Switzer, 1973).

Considerando a problemática apresentada e a qualidade do procedimento analítico discutida no capítulo anterior (Qualidade do procedimento analítico), foram realizadas avaliações da representatividade das amostras analisadas por INAA e LS-INAA utilizando os princípios da Teoria da Amostragem (Petersen et al., 2005) e a constante de Ingamells - K_s . Para INAA, a contribuição da contaminação durante a redução de granulidade foi considerada nula devido à utilização de material de moagem confeccionado em titânio.

Experimentos paralelos às coletas de folhas para a biomonitoração foram conduzidos comparando-se os resultados das concentrações químicas de folhas determinadas por INAA por dois responsáveis diferentes na ocasião do estudo de contaminação da superfície de folhas (Ferrari et al., 2006) e da biomonitoração (este estudo). Além disso, foi demonstrada a problemática da amostragem de folhas de *Alsophila sternbergii*, cuja presença ou ausência da haste principal alterou substancialmente os resultados das concentrações de elementos químicos.

4.2 Metodologia

4.2.1 Análise por ativação neutrônica instrumental de pequenas amostras

A. Amostras

As amostras analisadas são referentes às folhas das espécies arbóreas mais abundantes da parcela permanente coletadas em três períodos diferenciados (1. Março de 2003; 2. Janeiro de 2004; 3. Julho de 2004) conforme é detalhado no Capítulo 2. Parcela Permanente do Parque Estadual Carlos Botelho. Nas coletas 1 e 3, foram separadas folhas para o experimento de contaminação da superfície, no qual o material foi lavado com água de torneira e EDTA para a retirada de elementos contaminantes da

superfície das folhas. Mais detalhes do procedimento adotado e os resultados alcançados podem ser consultados em Ferrari et al. (2006). Nos capítulos 8 Compartimento Folha e 10 Compartimento serrapilheira foram detalhadas a amostragem e preparação das amostras para INAA. Amostras de folhas de *Alsophilla sternbergii* incompletas (sem a haste principal) foram coletadas em janeiro de 2004, enquanto as folhas completas foram amostradas em julho de 2004. A comparação entre os resultados dessas duas coletas foi baseada nos resultados do Capítulo 8 Compartimento Folha, em que não foi constatada sazonalidade das concentrações de elementos químicos nas folhas das demais espécies.

Tabela 4.1 – Espécies arbóreas mais abundantes da parcela permanente do Parque Estadual Carlos Botelho - PECB

Família	Espécies
Arecaceae	<i>Euterpe edulis</i>
Clusiaceae	<i>Garcinia gardneriana</i>
Cyatheaceae	<i>Alsophilla sternbergii</i>
Euphorbiaceae	<i>Hyeronima alchorneoides</i>
Lauraceae	<i>Endlicheria paniculata</i>
Myristicaceae	<i>Virola bicuhyba</i>
Myrtaceae	<i>Calycorectes australis</i>
Myrtaceae	<i>Eugenia cuprea</i>
Myrtaceae	<i>Eugenia melanogyna</i>
Myrtaceae	<i>Eugenia mosenii</i>
Myrtaceae	<i>Gomidesia flagellaris</i>
Myrtaceae	<i>Marlierea suaveolens</i>
Myrtaceae	<i>Marlierea tomentosa</i>
Myrtaceae	<i>Neomitranthes glomerata</i>
Nyctaginaceae	<i>Guapira opposita</i>
Olacaceae	<i>Tetrastylidium grandifolium</i>
Rubiaceae	<i>Bathysa australis</i>
Rubiaceae	<i>Rudgea jasminoides</i>
Sapotaceae	<i>Chrysophyllum viride</i>

B. Procedimento de análise

A INAA é baseada na padronização k_0 (Bacchi et al., 2000) por meio do pacote computacional Quantu (Bacchi & De Nadai Fernandes, 2003). As etapas envolvidas no LRI/CENA estão relacionadas abaixo:

- pesagem das amostras vegetais diretamente em cápsulas de polietileno específicas para a irradiação. As cápsulas com dimensão de 8 mm de altura e 6 mm de diâmetro interno limitam a quantidade de amostra em aproximadamente 200 mg. Porções para a determinação de umidade são retiradas para a correção das concentrações em base seca subsequentemente ao fim da análise.
- Irradiação em fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por cerca de 8 horas no reator nuclear de pesquisa do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo.
- Utilização de liga de Ni-Cr com concentração conhecida dos elementos monitores Cr: $19,72 \pm 0,07\%$ e Ni: $80,2 \pm 1,1\%$ (França et al., 2003) para a monitoração do fluxo de nêutrons. Sua contribuição para a variabilidade dos resultados pode alcançar até 30%. Porções de 10 mg são intercaladas entre as cápsulas de polietileno para permitir a correção do fluxo de nêutrons ocorrente nas amostras.
- Medição da radioatividade induzida de amostras e monitores em detectores de germânio hiperpuro no LRI/CENA em quatro ocasiões para amostras (4, 6, 10, 20 dias de decaimento radioativo) e 2 ocasiões para monitores de fluxo (10 e 15 dias de decaimento radioativo).
- Convolução dos espectros de radiação gama e cálculo das concentrações de elementos químicos. As incertezas analíticas foram combinadas a partir das incertezas individuais de cada etapa do procedimento analítico, ou seja, pesagem, gradiente do fluxo de nêutrons, estatística de contagem, geometria de contagem, correção de auto-atenuação da radiação gama e padronização por constantes (Bacchi & De Nadai Fernandes, 2003).

4.2.2 Análise por ativação neutrônica instrumental de grandes amostras

A aplicação da LS-INAA no estudo de ciclagem de elementos químicos foi realizada no âmbito do Programa Alßan de bolsas de estudo de alto nível destinado à América Latina. A estrutura necessária para o desenvolvimento das atividades foi gentilmente concedida pelo Prof. Dr. Peter Bode, Professor Associado do Reactor Institute Delft - RID, Delft University of Technology - TUDelft, Holanda.

A. Preparação das amostras

Folhas de cinco indivíduos das espécies arbóreas da Tabela 4.1 foram coletadas em Novembro de 2004 na parcela permanente do PECB. As amostras de serrapilheira foram gentilmente cedidas pela Pesquisadora Débora Cristina Rother, Mestranda da Universidade Estadual Paulista – UNESP. As amostras foram coletadas em agosto e setembro de 2004 utilizando-se de redes projetadas acima do solo.

As amostras foram secas à temperatura ambiente (24 °C) e umidade relativa controlada (60%). Depois de embaladas, as amostras foram esterilizadas por radiação gama (dose: 30 kGray) pela Companhia Brasileira de Esterilização - CBE, Jarinú, para impedir a proliferação e degradação microbiológica. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, Ministério do Meio Ambiente, autorizou o transporte das amostras para a Holanda.

O material foi transferido para garrafas de polietileno para irradiação nas facilidades de LS-INAA. A massa média das amostras de folhas e serrapilheira foi 200 g, isto é, cerca de 1000 vezes superior à porção usual de 200 mg empregada em INAA convencional. Porções de 50 g foram liofilizadas por cerca de 24 horas para a determinação de umidade das amostras. O teor de água foi da ordem de 10%.

B. Irradiação e medidas

Detalhes da infra-estrutura projetada para LS-INAA no RID podem ser encontrados em Bode et al. (1998) e Overwater (1994). O procedimento de análise das amostras foi realizado de acordo com as seguintes etapas:

- Medição da radioatividade natural de cada amostra por 1 hora.

- Medição da transmissão de raios gama através das amostras utilizando fonte radioativa de $^{152}\text{Eu} + ^{154}\text{Eu}$ por 15 minutos.
- Cálculo dos coeficientes de auto-atenuação de raios gama (vide item C).
- Irradiação das amostras e monitores de fluxo (Figura 4.1). Os monitores de fluxo de neutrons são feitos de 99,99% de Zn e são inseridos na estrutura de grafite no container de irradiação. A duração da irradiação foi alterada de 20 horas para a primeira série de amostras (5 amostras por série) para 40 horas para as demais séries na tentativa de aumentar a sensibilidade.
- Medição da radioatividade induzida utilizando a estrutura de LS-INAA. Essa estrutura consiste de um espectrômetro gama com detector de Ge Ortec posicionado horizontalmente (eficiência relativa de 96%). As amostras foram posicionadas a 20 cm de distância do detector e rotacionadas durante a medição. As medições de radioatividade induzida na amostra foram realizadas nas seguintes ocasiões 0, 7 e 20 dias de decaimento com respectivos tempos de contagem de 1, 2 e 10 horas. A radioatividade induzida dos monitores de fluxo de neutrons foi medida utilizando um espectrômetro de raios gama com detector de Ge tipo poço por cerca de 15 minutos.
- Cálculo dos coeficientes de auto-atenuação de nêutrons (item C).
- Cálculo dos fatores de correção da LS-INAA para auto-atenuação de nêutrons e raios gama (item C).
- Análise espectral, aplicação dos fatores de correção de análise de grandes amostras e cálculo das concentrações utilizando contantes de calibração do método k_0 (Blaauw, 1997).

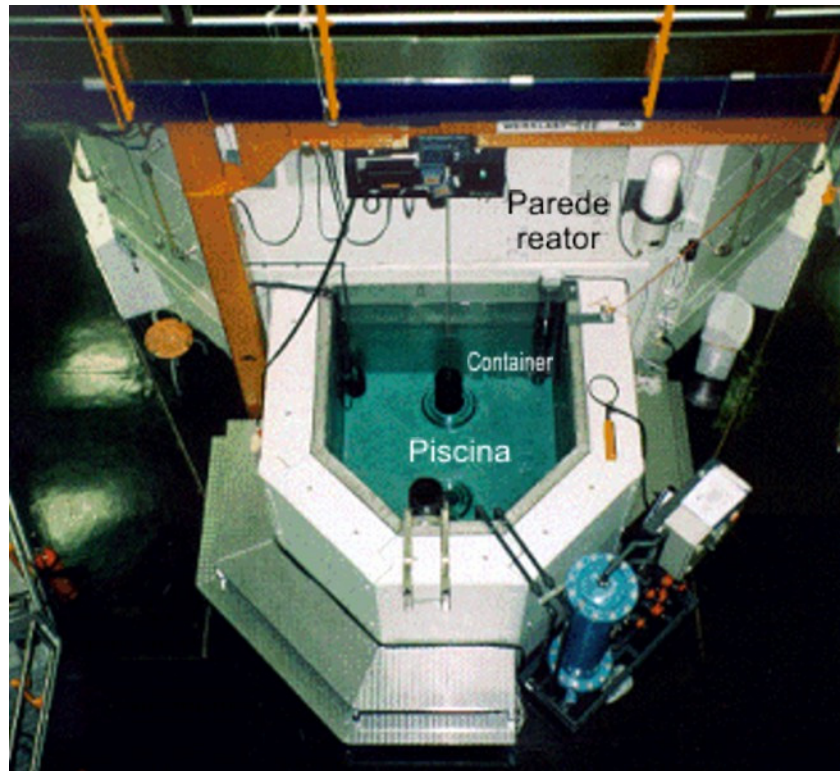


Figura 4.1 - Estrutura para irradiação de amostras da análise por ativação neutrônica instrumental de grandes amostras

C. Fatores de correção

Para a obtenção de resultados quantitativos de exatidão comparável à INAA de pequenas amostras, a LS-INAA necessita de métodos de correção para a auto-atenuação de nêutrons e da radiação gama (Blaauw, 1997; Shakir & Jervis, 2001). Cada fator de correção é particular para cada amostra volumosa e o procedimento descrito abaixo foi realizado para todas as amostras analisadas.

Primeiramente, os fatores de correção para atenuação gama foram estimados utilizando fonte radioativa de $^{152}\text{Eu} + ^{154}\text{Eu}$ de acordo com a Equação (1):

$$I = I_0 e^{-\mu d} \quad (1)$$

no qual,

I = intensidade da radiação gama atravessando a amostra

I_0 = intensidade conhecida da fonte de $^{152}\text{Eu} + ^{154}\text{Eu}$

d = diâmetro da garrafa (15 cm)

μ = coeficiente de absorção variável conforme a energia gama ($\text{cm}^{-2} \text{g}^{-1}$)

Os parâmetros da auto-atenuação de nêutrons (*neutron diffusion length* L_s ; *neutron diffusion coefficient* D_s) foram calculados por meio de uma solução numérica para a equação de difusão descrita por Overwater (1994). Este método tem aplicabilidade comprovada para amostras de alta densidade, ou seja, quando não há frações gasosas entre as partículas das amostras. Como essa característica não foi observada nas folhas, um fator de correção empírico foi aplicado aos resultados da LS-INAA utilizando as concentrações de elementos químicos calculadas por INAA (pequenas amostras).

Finalmente, os efeitos da atenuação de radiação gama e de nêutrons foram combinados em fatores de correção como pode ser visualizado na Figura 4.2. Com esses fatores (Overwater, 1994; Blaauw, 1997), os elementos químicos foram determinados após a interpretação dos espectros de radiação gama (Blaauw, 1993).

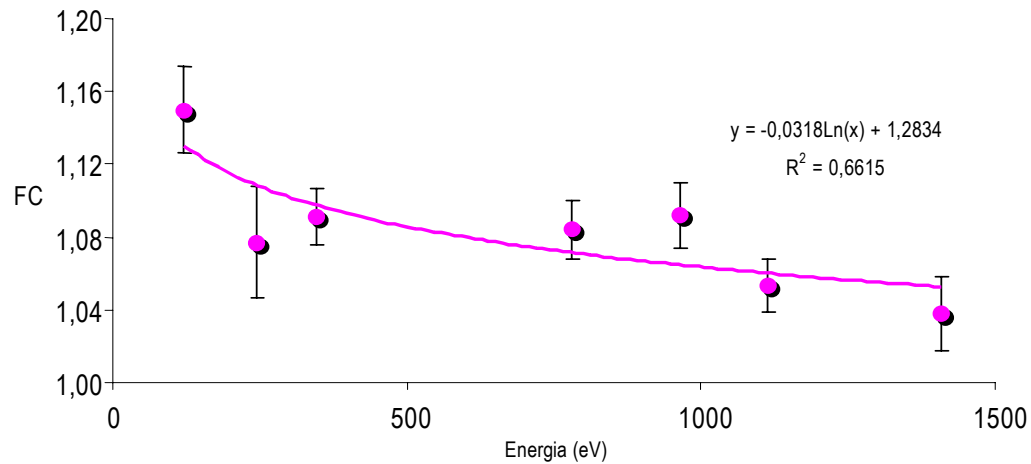


Figura 4.2 - Fatores de correção (FC) dependentes da energia gama para amostra de folhas de *Alsophilla sternbergii*

4.2.3 Constante de amostragem

A constante de amostragem K_s pode ser usualmente bem estimada para uma série de determinações utilizando subamostras de massa ideal. Se o erro analítico é mínimo (menor que um terço do erro da subamostragem), e $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_m$ são os resultados de M determinações nas subamostras de peso w (g), K_s é estimada por (Ingamells & Switzer, 1973; Ingamells, 1974)

$$\hat{K}_s = \hat{R}^2 w = \frac{10^4 w \sum_{i=1}^M (x_i - \bar{x})^2}{(M-1)\bar{x}^2} \quad (2)$$

na qual,

$\bar{x}$ = média aritmética de M determinações

$\hat{R}$ = coeficiente de variação estimado (%)

O coeficiente de variação para o mesmo constituinte da amostra numa futura subamostra de massa w_F é estimada por

$$\hat{R}_F = \sqrt{\frac{\hat{K}_s}{w_F}} \quad (3)$$

A razão prática para calcular $\hat{R}_F$ é a possibilidade de combinação dessa estimativa com a incerteza analítica. Para isso, convém multiplicar esse valor por dois para garantir um nível de 95% de confiança. Esse cálculo é correto se K_s for derivada de um número suficientemente grande de determinações prévias, e houver aproximação de simetria gaussiana da distribuição teórica dos valores baseados na subamostra w_F . Se a estimativa K_s é baseada em 10 ou mais determinações, os cálculos acima são reais, exceto em condições especiais como o efeito de fracionamento e a presença de materiais de diversas composições na amostra (Ingamells & Switzer, 1973; Ingamells, 1974).

No caso das amostras de folhas, os cálculos da constante de amostragem foram realizados para a avaliação da representatividade das pequenas amostras utilizando os dados do experimento de repetitividade analítica (consultar Capítulo 3. Qualidade do procedimento analítico, seção 3.2.3). Considerando as espécies avaliadas, foram empregados dados da composição química das amostras de folhas determinadas nas três épocas de coleta para estimar K_s por meio da Equação (1) e, posteriormente, utilizando-se da Equação (3) foram calculados os coeficientes de variação para a massa analisada por LS-INAA. De acordo com os resultados das amostras de serrapilheira, foi estimada a massa mínima para garantir um erro de amostragem de aproximadamente 1% (Ingamells & Switzer, 1973) para cada elemento químico determinado.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Representatividade de pequenas amostras

A Tabela 4.3 apresenta os valores estimados de K_s , cujos erros de amostragem foram menores para Co, pois seu valor equivale à massa de 170 mg, enquanto a massa média tomada foi 195 mg. Para os demais elementos houve contribuição considerável do erro amostral para a variação observada nas amostras, considerando que o erro analítico é inferior ao erro amostral. Nessa circunstância, as repetitividades analíticas

calculadas (consultar seção 3.3.3 do Capítulo 3 Qualidade do procedimento analítico) podem ter sido superestimadas.

Quanto aos valores de literatura mostrados na Tabela 4.3, a discrepância obtida para Fe e K pode estar relacionada com a magnitude da concentração, já que a amostra analisada é geológica, ou seja, concentrações muito superiores às folhas. Particularmente para Fe, as concentrações podem estar sendo afetadas pela contaminação da superfície de folhas com terra (Ferrari et al., 2006). Entretanto, o valor de $K_s^{0,5}$ obtidos para Na e Rb foram considerados excelentes, pois foram menores que os valores encontrados em literatura.

Tabela 4.3 – Concentrações de elementos químicos em mg kg^{-1} das amostras de folhas de *Marlierea tomentosa* do teste de repetitividade analítica. $K_s^{0,5}$ corresponde ao coeficiente de variação esperado ao analisar-se porção de 1 g de amostra.

Repetição	Br	Co	Cs	Fe	K	Na	Rb	Sr
1	8,40	0,497	0,163	74,7	8663	336	28,4	62,4
2	8,38	0,506	0,156	74,8	8385	332	28,1	62,9
3	8,66	0,505	0,166	73,9	8535	343	28,4	63,7
4	8,52	0,495	0,161	73,0	8513	336	28,1	61,0
5	8,57	0,502	0,161	74,9	8673	338	28,4	59,9
6	8,57	0,505	0,167	74,2	8737	342	29,5	64,0
7	8,42	0,496	0,159	76,3	8545	340	28,7	62,1
8	8,69	0,507	0,163	74,0	8876	347	28,7	62,7
9	8,48	0,500	0,163	73,7	8588	341	28,5	62,8
10	8,46	0,504	0,162	78,7	8588	335	28,2	61,8
Média	8,52	0,502	0,162	74,8	8610	339	28,5	62,3
Repetitividade %	1,3	0,9	1,9	2,2	1,6	1,3	1,4	1,9
K_s	0,31	0,17	0,70	0,92	0,48	0,31	0,40	0,73
$K_s^{0,5}$ (este trabalho)	0,56	0,42	0,84	0,96	0,69	0,56	0,64	0,85
$K_s^{0,5}$ (Ingamells & Switzer, 1973)	-	-	-	0,07	0,3	1	1,7	-

O procedimento de tratamento de amostras e subamostragem foi considerado satisfatório, enquanto a estimativa da repetitividade pode ter sido superestimada devido à contribuição do erro total de amostragem não considerada anteriormente. Contudo, em termos de garantia da representatividade da amostra, convém incrementar à incerteza analítica as estimativas de coeficiente de variação esperado $K_s^{0,5}$ de modo a garantir a representatividade das amostras analisadas por INAA.

4.3.2 Representatividade de grandes amostras

Diferentemente dos valores obtidos para amostras de 200 mg retiradas de uma amostra primária de 100 g (tamanho populacional), os valores das constantes de amostragem K_s para as espécies vegetais analisadas foram bastante superiores (Tabela 4.4). Isso ocorre devido ao aumento da escala populacional de amostra para o conjunto de árvores da mesma espécie da parcela permanente. Como consequência, os valores de $K_s^{0,5}$ também foram elevados, o que poderia inviabilizar a análise de pequenas porções por INAA. Este tipo de problema poderia ser contornado utilizando a redução de granulosidade com princípios de subamostragem correta proposta por Petersen et al. (2005), entretanto a contaminação de amostras pela moagem poderia descaracterizar o material.

É evidente que para as amostras analisadas por LS-INAA, as condições analíticas foram melhoradas devido ao coeficiente de variação esperado ($R_{LS-INAA}$) estar na faixa de 0,5 a 3,5% para todos os elementos químicos. Os valores de coeficiente de variação calculados para as amostras são bastante elevados conforme mostra a Tabela 4.4. Os benefícios da aplicação de LS-INAA não estão apenas relacionados com a representatividade da amostra e redução do erro total de amostragem. A prescindência de tratamento de amostras como a redução de granulosidade é um dos grandes atrativos da técnica para estudos de ciclagem de elementos em unidades de conservação, assim como a redução do tempo total de análise. Os resultados apresentados também sugerem uma possível combinação da incerteza analítica obtida com o coeficiente de variação esperado para a perfeita reprodução dos resultados de LS-INAA.

Contudo, em termos de conhecimento da variabilidade das concentrações químicas relacionada com a variabilidade ambiental (diversidade química vs. diversidade biológica), a LS-INAA possui capacidade limitada de acordo com o número de amostras e a quantidade de material a ser analisado. Sendo assim, a INAA de pequenas amostras permite a redução da escala de amostragem para as concentrações dos elementos químicos das folhas, permitindo, por exemplo, individualizar os resultados para estudos de variabilidade.

Tabela 4.4 – Constantes de amostragem K_s (g) estimadas a partir das concentrações de elementos químicos determinadas nas folhas. Coeficiente de variação (CV%) calculado para os dados das espécies. $R_{LS-INAA}$ refere-se ao coeficiente de variação esperado para as amostras analisadas por LS-INAA. Aste = *Alsophilla sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Caus = *Calycorectes australis*, Cvir = *Chrysophyllum viride*, Ecup = *Eugenia cuprea*, Eedu = *Euterpe edulis*, Emii = *Eugenia mosenii*, Emna = *Eugenia melanogyna*, Epan = *Endlicheria paniculata*, Gfla = *Gomidesia flagellaris*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Msua = *Marlierea suaveolens*, Mtom = *Marlierea tomentosa*, Nglo = *Neomitranthes glomerata*, Rjas = *Rudgea jasminoides*, Tgla = *Tetrastylidium grandifolium*, Vbic = *Virola bicuhyba*

(continua)

		Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	Na	Rb	Sc	Sr
Aste	K_s	3,39E+02	3,71E+02	6,22E+02	1,02E+03	4,13E+02	7,56E+01	7,35E+02	5,56E+02	1,51E+03	2,80E+02
	$K_s^{0,5}$	1,84E+01	1,93E+01	2,49E+01	3,19E+01	2,03E+01	8,69E+00	2,71E+01	2,36E+01	3,88E+01	1,67E+01
	CV%	4,11E+01	4,31E+01	5,58E+01	7,13E+01	4,55E+01	1,94E+01	6,06E+01	5,27E+01	8,68E+01	3,74E+01
	$R_{LS-INAA}$	1,50E+00	1,57E+00	2,04E+00	2,60E+00	1,66E+00	7,10E-01	2,21E+00	1,92E+00	3,17E+00	1,37E+00
Baus	K_s	6,93E+02	1,14E+02	1,26E+03	4,51E+02	6,54E+02	2,83E+02	2,64E+02	4,40E+02	1,05E+03	1,65E+02
	$K_s^{0,5}$	2,63E+01	1,07E+01	3,55E+01	2,12E+01	2,56E+01	1,68E+01	1,63E+01	2,10E+01	3,24E+01	1,28E+01
	CV%	5,89E+01	2,38E+01	7,95E+01	4,75E+01	5,72E+01	3,76E+01	3,63E+01	4,69E+01	7,24E+01	2,87E+01
	$R_{LS-INAA}$	2,15E+00	8,71E-01	2,90E+00	1,73E+00	2,09E+00	1,37E+00	1,33E+00	1,71E+00	2,64E+00	1,05E+00
Caus	K_s	1,56E+03	3,94E+02	3,77E+02	4,54E+02	2,44E+02	1,03E+02	4,86E+02	1,32E+02	6,60E+02	4,58E+02
	$K_s^{0,5}$	3,95E+01	1,98E+01	1,94E+01	2,13E+01	1,56E+01	1,01E+01	2,20E+01	1,15E+01	2,57E+01	2,14E+01
	CV%	8,83E+01	4,44E+01	4,34E+01	4,77E+01	3,50E+01	2,27E+01	4,93E+01	2,57E+01	5,74E+01	4,78E+01
	$R_{LS-INAA}$	3,22E+00	1,62E+00	1,59E+00	1,74E+00	1,28E+00	8,29E-01	1,80E+00	9,37E-01	2,10E+00	1,75E+00
Cvir	K_s	2,36E+02	1,23E+02	6,73E+02	3,97E+02	1,73E+03	1,37E+02	2,79E+02	2,08E+02	3,41E+02	1,48E+02
	$K_s^{0,5}$	1,53E+01	1,11E+01	2,59E+01	1,99E+01	4,16E+01	1,17E+01	1,67E+01	1,44E+01	1,85E+01	1,22E+01
	CV%	3,43E+01	2,48E+01	5,80E+01	4,45E+01	9,30E+01	2,62E+01	3,73E+01	3,22E+01	4,13E+01	2,72E+01
	$R_{LS-INAA}$	1,25E+00	9,05E-01	2,12E+00	1,63E+00	3,40E+00	9,57E-01	1,36E+00	1,18E+00	1,51E+00	9,95E-01
Ecup	K_s	3,33E+02	8,01E+01	6,80E+02	4,89E+02	4,27E+01	2,32E+02	1,22E+03	4,42E+02	1,23E+02	2,11E+02
	$K_s^{0,5}$	1,82E+01	8,95E+00	2,61E+01	2,21E+01	6,53E+00	1,52E+01	3,50E+01	2,10E+01	1,11E+01	1,45E+01
	CV%	4,08E+01	2,00E+01	5,83E+01	4,94E+01	1,46E+01	3,41E+01	7,82E+01	4,70E+01	2,48E+01	3,25E+01
	$R_{LS-INAA}$	1,49E+00	7,31E-01	2,13E+00	1,80E+00	5,33E-01	1,24E+00	2,85E+00	1,72E+00	9,07E-01	1,19E+00
Eedu	K_s	1,99E+02	2,53E+02	1,16E+04	3,18E+02	9,16E+02	1,73E+02	8,57E+02	1,52E+02	1,27E+03	6,50E+02
	$K_s^{0,5}$	1,41E+01	1,59E+01	1,08E+02	1,78E+01	3,03E+01	1,31E+01	2,93E+01	1,23E+01	3,56E+01	2,55E+01
	CV%	3,15E+01	3,56E+01	2,41E+02	3,99E+01	6,77E+01	2,94E+01	6,55E+01	2,76E+01	7,96E+01	5,70E+01
	$R_{LS-INAA}$	1,15E+00	1,30E+00	8,78E+00	1,46E+00	2,47E+00	1,07E+00	2,39E+00	1,01E+00	2,91E+00	2,08E+00
Emii	K_s	4,66E+02	6,34E+01	1,31E+03	4,04E+02	5,62E+01	2,15E+02	4,85E+02	2,79E+02	9,72E+02	2,12E+02
	$K_s^{0,5}$	2,16E+01	7,96E+00	3,62E+01	2,01E+01	7,50E+00	1,47E+01	2,20E+01	1,67E+01	3,12E+01	1,45E+01
	CV%	4,83E+01	1,78E+01	8,09E+01	4,49E+01	1,68E+01	3,28E+01	4,93E+01	3,74E+01	6,97E+01	3,25E+01
	$R_{LS-INAA}$	1,76E+00	6,50E-01	2,96E+00	1,64E+00	6,12E-01	1,20E+00	1,80E+00	1,36E+00	2,55E+00	1,19E+00
Emna	K_s	3,83E+02	1,08E+02	3,80E+02	4,74E+02	2,24E+02	1,30E+02	8,49E+02	2,19E+02	9,82E+02	2,07E+02
	$K_s^{0,5}$	1,96E+01	1,04E+01	1,95E+01	2,18E+01	1,50E+01	1,14E+01	2,91E+01	1,48E+01	3,13E+01	1,44E+01
	CV%	4,38E+01	2,33E+01	4,36E+01	4,87E+01	3,35E+01	2,55E+01	6,52E+01	3,31E+01	7,01E+01	3,22E+01
	$R_{LS-INAA}$	1,60E+00	8,49E-01	1,59E+00	1,78E+00	1,22E+00	9,31E-01	2,38E+00	1,21E+00	2,56E+00	1,17E+00

Tabela 4.4 – Constantes de amostragem K_s (g) estimadas a partir das concentrações de elementos químicos determinadas nas folhas. Coeficiente de variação (CV%) calculado para os dados das espécies. $R_{LS-INAA}$ refere-se ao coeficiente de variação esperado para as amostras analisadas por LS-INAA. Aste = *Alsophilla sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Caus = *Calycorectes australis*, Cvir = *Chrysophyllum viride*, Ecup = *Eugenia cuprea*, Eedu = *Euterpe edulis*, Emii = *Eugenia mosenii*, Emna = *Eugenia melanogyna*, Epan = *Endlicheria paniculata*, Gfla = *Gomidesia flagellaris*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Msua = *Marlierea suaveolens*, Mtom = *Marlierea tomentosa*, Nglo = *Neomitranthes glomerata*, Rjas = *Rudgea jasminoides*, Tgla = *Tetrastylidium grandifolium*, Vbic = *Virola bicuhyba*

(continuação)

		Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	Na	Rb	Sc	Sr
Epan	K_s	9,96E+01	3,34E+02	8,02E+02	9,17E+02	1,90E+02	2,03E+02	5,30E+02	3,14E+02	4,10E+02	6,53E+02
	$K_s^{0,5}$	9,98E+00	1,83E+01	2,83E+01	3,03E+01	1,38E+01	1,42E+01	2,30E+01	1,77E+01	2,02E+01	2,56E+01
	CV%	2,23E+01	4,09E+01	6,33E+01	6,77E+01	3,08E+01	3,18E+01	5,15E+01	3,96E+01	4,53E+01	5,71E+01
	$R_{LS-INAA}$	8,15E-01	1,49E+00	2,31E+00	2,47E+00	1,12E+00	1,16E+00	1,88E+00	1,45E+00	1,65E+00	2,09E+00
Gfla	K_s	1,71E+02	9,20E+01	2,51E+02	2,60E+02	7,87E+01	9,59E+01	4,73E+02	1,24E+02	1,31E+02	1,65E+02
	$K_s^{0,5}$	1,31E+01	9,59E+00	1,58E+01	1,61E+01	8,87E+00	9,79E+00	2,18E+01	1,11E+01	1,14E+01	1,28E+01
	CV%	2,93E+01	2,14E+01	3,54E+01	3,60E+01	1,98E+01	2,19E+01	4,86E+01	2,49E+01	2,56E+01	2,87E+01
	$R_{LS-INAA}$	1,07E+00	7,83E-01	1,29E+00	1,32E+00	7,24E-01	7,99E-01	1,78E+00	9,09E-01	9,34E-01	1,05E+00
Ggar	K_s	1,79E+02	1,21E+02	1,19E+03	2,36E+02	1,98E+02	1,12E+02	1,98E+02	3,51E+02	1,82E+02	3,84E+02
	$K_s^{0,5}$	1,34E+01	1,10E+01	3,46E+01	1,54E+01	1,41E+01	1,06E+01	1,41E+01	1,87E+01	1,35E+01	1,96E+01
	CV%	2,99E+01	2,46E+01	7,73E+01	3,43E+01	3,15E+01	2,36E+01	3,15E+01	4,19E+01	3,02E+01	4,38E+01
	$R_{LS-INAA}$	1,09E+00	8,98E-01	2,82E+00	1,25E+00	1,15E+00	8,63E-01	1,15E+00	1,53E+00	1,10E+00	1,60E+00
Gopp	K_s	2,30E+02	1,93E+02	4,60E+02	2,29E+02	1,02E+02	1,21E+02	7,75E+01	1,20E+02	3,78E+02	1,34E+02
	$K_s^{0,5}$	1,52E+01	1,39E+01	2,14E+01	1,51E+01	1,01E+01	1,10E+01	8,80E+00	1,09E+01	1,95E+01	1,16E+01
	CV%	3,39E+01	3,10E+01	4,79E+01	3,38E+01	2,26E+01	2,46E+01	1,97E+01	2,45E+01	4,35E+01	2,59E+01
	$R_{LS-INAA}$	1,24E+00	1,13E+00	1,75E+00	1,23E+00	8,26E-01	8,97E-01	7,19E-01	8,94E-01	1,59E+00	9,45E-01
Halc	K_s	1,49E+02	2,14E+02	7,27E+02	4,83E+02	1,72E+03	1,53E+02	2,33E+02	2,94E+02	5,34E+02	1,35E+02
	$K_s^{0,5}$	1,22E+01	1,46E+01	2,70E+01	2,20E+01	4,15E+01	1,24E+01	1,53E+01	1,71E+01	2,31E+01	1,16E+01
	CV%	2,73E+01	3,27E+01	6,03E+01	4,91E+01	9,27E+01	2,77E+01	3,41E+01	3,83E+01	5,17E+01	2,60E+01
	$R_{LS-INAA}$	9,97E-01	1,19E+00	2,20E+00	1,79E+00	3,38E+00	1,01E+00	1,25E+00	1,40E+00	1,89E+00	9,48E-01
Msua	K_s	1,34E+02	1,08E+02	1,74E+02	3,83E+02	7,65E+01	1,93E+02	2,56E+02	2,65E+02	1,41E+02	7,96E+01
	$K_s^{0,5}$	1,16E+01	1,04E+01	1,32E+01	1,96E+01	8,74E+00	1,39E+01	1,60E+01	1,63E+01	1,19E+01	8,92E+00
	CV%	2,59E+01	2,32E+01	2,95E+01	4,38E+01	1,96E+01	3,11E+01	3,58E+01	3,64E+01	2,66E+01	2,00E+01
	$R_{LS-INAA}$	9,44E-01	8,48E-01	1,08E+00	1,60E+00	7,14E-01	1,13E+00	1,31E+00	1,33E+00	9,71E-01	7,29E-01
Mtom	K_s	3,18E+02	5,89E+02	3,17E+03	9,71E+02	1,80E+02	2,48E+02	4,34E+02	1,07E+03	1,50E+03	1,13E+03
	$K_s^{0,5}$	1,78E+01	2,43E+01	5,63E+01	3,12E+01	1,34E+01	1,57E+01	2,08E+01	3,27E+01	3,87E+01	3,36E+01
	CV%	3,99E+01	5,43E+01	1,26E+02	6,97E+01	3,00E+01	3,52E+01	4,66E+01	7,32E+01	8,65E+01	7,52E+01
	$R_{LS-INAA}$	1,46E+00	1,98E+00	4,60E+00	2,54E+00	1,10E+00	1,29E+00	1,70E+00	2,67E+00	3,16E+00	2,75E+00
Nglo	K_s	4,43E+02	7,19E+01	1,66E+04	2,88E+02	1,74E+03	8,92E+01	2,21E+02	1,49E+02	2,57E+02	1,07E+02
	$K_s^{0,5}$	2,10E+01	8,48E+00	1,29E+02	1,70E+01	4,17E+01	9,44E+00	1,49E+01	1,22E+01	1,60E+01	1,03E+01
	CV%	4,70E+01	1,90E+01	2,88E+02	3,80E+01	9,32E+01	2,11E+01	3,32E+01	2,73E+01	3,59E+01	2,31E+01
	$R_{LS-INAA}$	1,72E+00	6,92E-01	1,05E+01	1,39E+00	3,40E+00	7,71E-01	1,21E+00	9,97E-01	1,31E+00	8,44E-01

Tabela 4.4 – Constantes de amostragem K_s (g) estimadas a partir das concentrações de elementos químicos determinadas nas folhas. Coeficiente de variação (CV%) calculado para os dados das espécies. $R_{LS-INAA}$ refere-se ao coeficiente de variação esperado para as amostras analisadas por LS-INAA. Aste = *Alsophilla sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Caus = *Calycorectes australis*, Cvir = *Chrysophyllum viride*, Ecup = *Eugenia cuprea*, Eedu = *Euterpe edulis*, Emii = *Eugenia mosenii*, Emna = *Eugenia melanogyna*, Epan = *Endlicheria paniculata*, Gfla = *Gomidesia flagellaris*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Msua = *Marlierea suaveolens*, Mtom = *Marlierea tomentosa*, Nglo = *Neomitranthes glomerata*, Rjas = *Rudgea jasminoides*, Tgla = *Tetrastylidium grandifolium*, Vbic = *Virola bicuhyba*

(conclusão)											
Rjas	K_s	8,50E+02	5,60E+01	1,20E+03	6,89E+02	2,23E+03	2,12E+02	2,60E+02	3,53E+02	8,74E+02	3,20E+02
	$K_s^{0,5}$	2,92E+01	7,48E+00	3,47E+01	2,62E+01	4,73E+01	1,46E+01	1,61E+01	1,88E+01	2,96E+01	1,79E+01
	CV%	6,52E+01	1,67E+01	7,76E+01	5,87E+01	1,06E+02	3,26E+01	3,61E+01	4,20E+01	6,61E+01	4,00E+01
	$R_{LS-INAA}$	2,38E+00	6,11E-01	2,83E+00	2,14E+00	3,86E+00	1,19E+00	1,32E+00	1,53E+00	2,41E+00	1,46E+00
Tgra	K_s	2,38E+02	2,01E+02	3,90E+02	4,20E+02	1,26E+02	5,95E+01	2,82E+02	1,94E+02	4,45E+02	1,93E+02
	$K_s^{0,5}$	1,54E+01	1,42E+01	1,98E+01	2,05E+01	1,12E+01	7,71E+00	1,68E+01	1,39E+01	2,11E+01	1,39E+01
	CV%	3,45E+01	3,17E+01	4,42E+01	4,58E+01	2,51E+01	1,72E+01	3,76E+01	3,12E+01	4,71E+01	3,11E+01
	$R_{LS-INAA}$	1,26E+00	1,16E+00	1,61E+00	1,67E+00	9,18E-01	6,30E-01	1,37E+00	1,14E+00	1,72E+00	1,14E+00
Vbic	K_s	5,98E+02	2,47E+02	6,21E+02	5,06E+02	1,98E+02	1,25E+02	8,01E+02	2,62E+02	8,94E+02	3,24E+02
	$K_s^{0,5}$	2,45E+01	1,57E+01	2,49E+01	2,25E+01	1,41E+01	1,12E+01	2,83E+01	1,62E+01	2,99E+01	1,80E+01
	CV%	5,47E+01	3,52E+01	5,57E+01	5,03E+01	3,15E+01	2,50E+01	6,33E+01	3,62E+01	6,68E+01	4,02E+01
	$R_{LS-INAA}$	2,00E+00	1,28E+00	2,04E+00	1,84E+00	1,15E+00	9,13E-01	2,31E+00	1,32E+00	2,44E+00	1,47E+00

A combinação das variações da INAA é recomendada para os estudos simultâneos de ciclagem e biomonitoração de elementos químicos em ecossistemas naturais, favorecendo a representatividade das amostras com redução do erro total de amostragem.

4.3.3 Representatividade de amostras de serrapilheira

A Figura 4.3 apresenta os resultados da representatividade de amostras de serrapilheira, cuja problemática é extremamente elevada. Embora tenham sido analisadas apenas seis amostras referentes às coletas em agosto e setembro de 2004, a variância observada foi considerada grande, principalmente por tratar-se de amostras de massa de aproximadamente 200 g. A variância foi refletida nos valores de K_s , cuja massa exigida para um erro mínimo de amostragem atingiu valores na faixa de 10 kg, principalmente ao considerar a boa precisão de LS-INAA (Lakmaker & Blaauw, 1997). Não foi observada diferença significativa em nível de 95% de confiança para as duas épocas de coleta de serrapilheira (vide capítulo Compartimento serrapilheira).

O trabalho de redução da heterogeneidade das amostras para a análise por INAA seria altamente dispendioso e com erros sistemáticos grosseiros devido aos problemas inerentes do material. Desse modo, é recomendada o emprego de LS-INAA para a determinação de elementos químicos na serrapilheira utilizando-se de grandes massas. Recomenda-se a redução de granulidade para as amostras de serrapilheira mesmo usando a técnica LS-INAA.

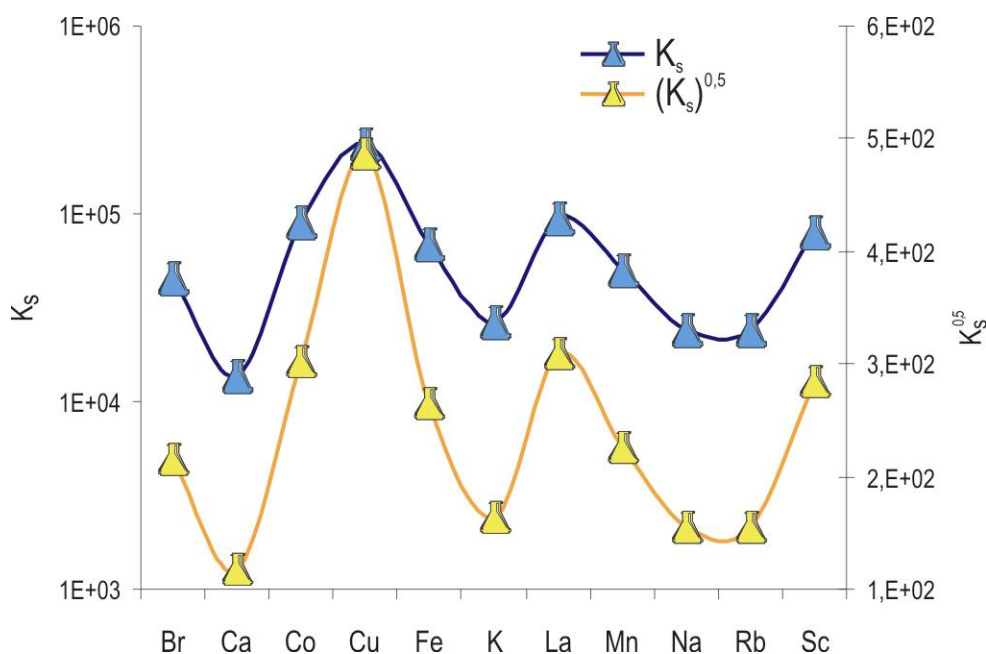


Figura 4.3 - Constantes de amostragem K_s (g) estimadas a partir das concentrações de elementos químicos determinadas nas folhas

4.3.4 Variabilidade de concentrações de elementos químicos nas folhas

As amostras de folhas analisadas em duas ocasiões completamente distintas e por operadores diferentes produzem resultados com pequenos índices médios de variação (Figura 4.4). Os desvios encontrados nos resultados de Fe e Sc podem estar associados com a contaminação da superfície de folhas com terra. Em se tratando da determinação analítica de Ba, as concentrações estavam próximas do limite de detecção de 10 mg kg^{-1} . Os resultados indicam pontos favoráveis da metodologia de preparo de amostras adotada no LRI/CENA, tendo nível de padronização satisfatório e sugerem boa reproducibilidade da técnica INAA para amostras de folhas.

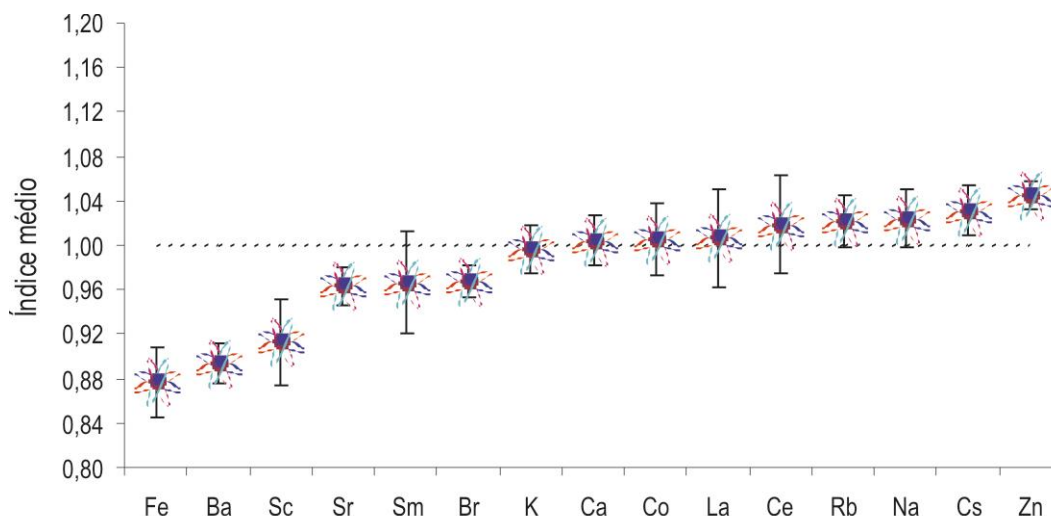


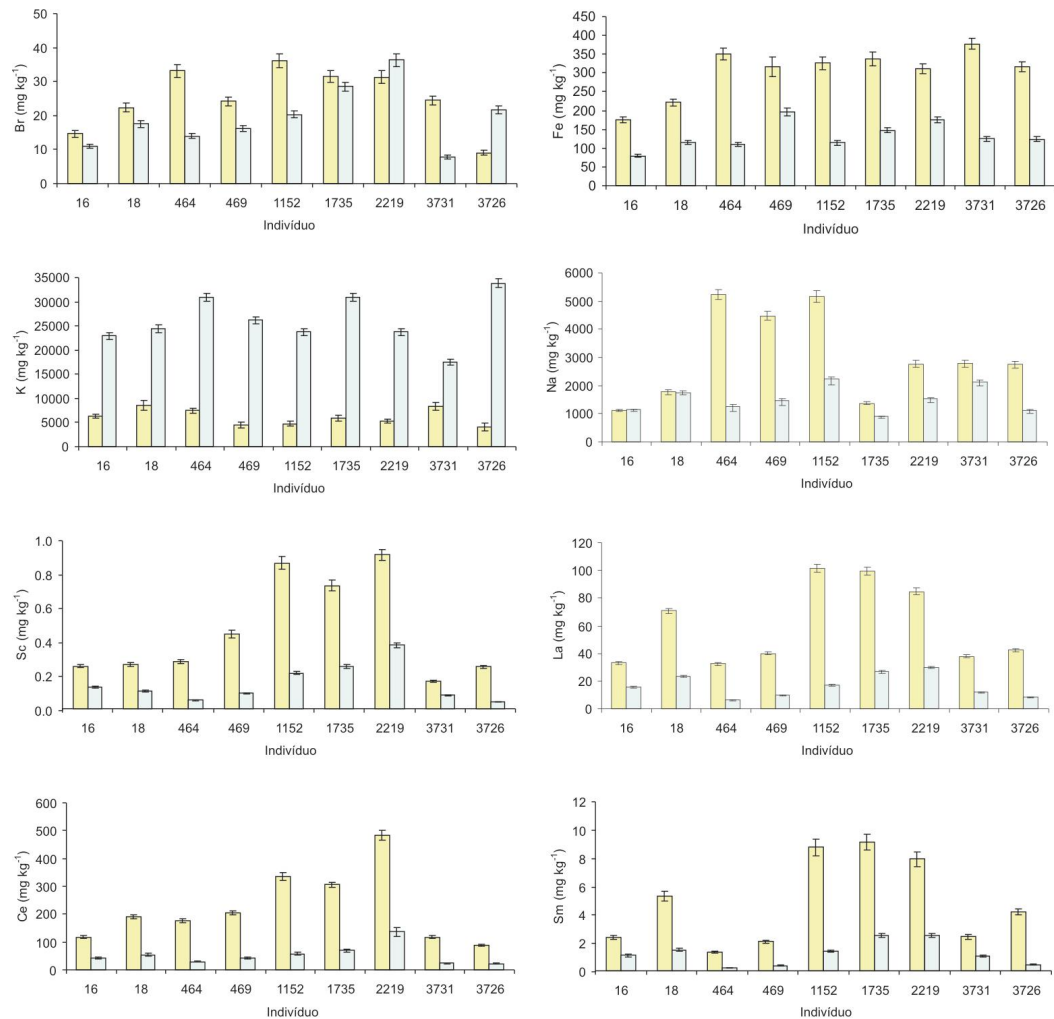
Figura 4.4 - Índices médios (razão entre a concentração determinada pelo operador 1 e aquela obtida pelo operador 2) dos resultados de concentração de elementos químicos para 80 amostras de folhas analisadas por dois operadores diferentes. As barras de erro referem-se ao desvio padrão

A Figura 4.5 compara as concentrações de elementos químicos nas folhas de *Alsophila sternbergii* coletadas em janeiro e julho de 2004. Na ocasião da lavagem das folhas da primeira coleta realizada em janeiro de 2004, a haste principal das folhas foi retirada e somente os folíolos foram analisados. Desse modo, puderam ser averiguadas as diferenças nas concentrações de elementos químicos sem e com a haste principal. A contribuição da sazonalidade das concentrações foi considerada desprezível devido aos resultados obtidos para as demais espécies (consultar Capítulo 8 Compartimento folha).

A presença da haste principal aumenta o volume de material a ser preparado e promove o decréscimo das concentrações dos elementos químicos, com exceção de K. As concentrações desse elemento alcançaram valores elevados (cerca de 80% acima) para as folhas coletadas em julho de 2004, atribuído à alta mobilização de K nos vasos condutores das hastes.

As concentrações de Sc, elemento considerado como indicativo da presença de solo aderido à superfície das folhas, também foram alteradas, mas em menor proporção

do que as de Fe, como esperado para folhas contaminadas com terra (Ferrari et al., 2006).



Alsophilla sternbergii

■ Ausência ■ Presença

Figura 4.5 - Concentrações nas folhas de *Alsophilla sternbergii* analisadas com a ausência e presença da haste principal. As barras de erro referem-se a incerteza analítica (95% de confiança)

4.4 Conclusão

O estudo da representatividade amostral foi realizado nas diversas dimensões das amostras analisadas. No caso de pequenas amostras do compartimento folha, a massa analisada foi considerada satisfatória com a indicação do uso do coeficiente de variação esperado para a combinação com a incerteza analítica. Houve contribuição do erro total de amostragem para a superestimação da repetitividade analítica da INAA.

Quando se aumentou a dimensão da análise de amostra de folhas para espécies vegetais, a LS-INAA mostrou-se mais eficaz devido à redução do erro de amostragem na análise de grandes amostras (em torno de 200 g). Sugeriu-se a combinação dos valores de incerteza analítica com os valores de coeficiente de variação esperados para a garantia da comparabilidade dos resultados gerados por LS-INAA.

Os resultados dos estudos de variabilidade de concentrações de elementos químicos nas folhas demonstraram a padronização da metodologia de preparo e análise de amostras no LRI/CENA, permitindo considerar boa reproducibilidade dos resultados e estratégia de amostragem de folhas (amostras primárias). Folhas de grande dimensão ou compostas (presença ou ausência da haste principal) como *Alsophilla sternbergii* apresentaram grande variação nas concentrações de elementos químicos. Foram associadas concentrações elevadas de K à haste principal das folhas dessa espécie.

4.5 Referências bibliográficas

- BAAS, H.W. **Neutron activation analysis of inhomogeneous large samples.** Ph.D. dissertation. TU Delft: Delft University Press. 2004. 160p.
- BAAS, H.W.; BLAAUW, M.; BODE, P.; DE GOEIJ, J.J.M. Collimated scanning towards 3D-INAA of inhomogeneous large samples. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.363, p.753-759, 1999.
- BACCHI, M. A.; FERNANDES, E. A. N. Quantu – design and development of a software package dedicated to k_0 -standardized NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.3, p.577-582, 2003.
- BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; OLIVEIRA, H. A Brazilian experience on k_0 standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, n.1, p.217-222, 2000.
- BLAAUW, M. **The holistic analysis of gamma-ray spectra in instrumental neutron activation analysis.** Ph.D. dissertation. TU Delft: Delft University Press. 1993. 161p.
- BLAAUW, M. The k_0 calibration of the IRI system for INAA of samples in the kg range. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.220, n.2, p.233-235, 1997.
- BLAAUW, M.; BAAS, H.W.; DONZEB, M. Height-resolved large-sample INAA of a 1 m long, 13 cm diameter ditch-bottom sample. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v.505, p.512-516, 2003.
- BODE, P.; LAKMAKER, O.; VAN ALLER, P.; BLAAUW, M. Feasibility studies of neutron activation analysis with kilogram-size samples. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.360, p.10-17, 1998.
- FERRARI, A.A.; FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A. Surface contamination effects on leaf chemical composition in the Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2006. In print.
- FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A. Ni-Cr alloy as neutron flux monitor: composition and homogeneity assessment by NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.1, p.113-115, 2003.
- INGAMELLS, C.O. New approaches to geochemical analysis and sampling. **Talanta**, v.21, p.141-155. 1973.

INGAMELLS, C.O.; SWITZER, P. A proposed sampling constant for use in geochemical analysis. **Talanta**, v.20, p.547-568. 1973.

LAKMAKER, O.; BLAAUW, M. The use of Big Sample INAA for inhomogeneous materials: Homogenizations no longer needed? **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.216, n.1, p.69-74, 1997.

MARKERT, B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.45-61, 1995.

OVERWATER, R.M.W. **The physics of big sample instrumental neutron activation analysis**. Ph.D. dissertation, TU Delft: Delft University Press. 1994. 177p.

PETERSEN, L.; MINKKINEN, P.; ESBENSEN, K.H. Representative sampling for reliable data analysis: Theory of Sampling. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.77, p.261-277, 2005.

SHAKIR, N.S.; JERVIS, R.E. Correction factors required for quantitative large volume INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.248, n.1, p.61-68, 2001.



5 BANCO DE DADOS ELETRÔNICO e-EDULIS VERSÃO 1.0

5.1 Considerações iniciais

A pesquisa em parcelas permanentes gera uma quantidade apreciável de dados referentes à análise convencional de solo, à climatologia, ao regime de luz e à fitossociologia. A utilização dos dados é facilitada pela disponibilização eletrônica. Para elementos químicos, a formação de um banco de dados eletrônico tem o propósito de divulgação dos resultados para a melhor interação entre projetos realizados no âmbito do Projeto Temático, ampliando, assim, a abrangência das discussões sobre os processos mantenedores e reguladores da biodiversidade. Além disso, esse tipo de banco de dados é requisitado pela comunidade científica para o enriquecimento de pesquisas já realizadas no contexto da distribuição de elementos químicos na biosfera. Como exemplo, tem-se a planta de referência (*Reference plant*), proposta por Markert (1991), na qual são estimadas as faixas de concentração esperadas para o maior número possível de elementos químicos determinados.

A maior parte dos bancos eletrônicos disponíveis *on line* trata de informações sobre as características físicas e químicas dos elementos de uma maneira geral, além de informações sobre toxicologia. O banco de dados PETROS (Mutschler, 1981), por exemplo, armazena dados das análises de rochas ígneas, principalmente para os elementos com alta concentração. No contexto do Programa BIOTA/FAPESP, foi construído o banco de dados eletrônicos SinBIOTA <<http://www.biota.org.br>> para armazenamento dos dados das coletas de espécies vegetais e animais realizadas. Também foi disponibilizado um atlas (Atlas SinBiota) para facilitar a visualização dos dados. São, ainda, exemplos de bancos de dados disponíveis *on line*, a rede BIOprospecTA (<http://www.bioprosecta.org.br>) e o *speciesLink* (<http://splink.cria.org.br>)

para a bioprospecção da biodiversidade paulista e a integração das coleções científicas brasileiras, respectivamente.

A quantidade de resultados obtidos neste trabalho direcionou a criação de um novo banco de dados eletrônico, intitulado *e-Edulis* versão 1.0, para armazenar as concentrações de elementos químicos determinados em diversos compartimentos dos ecossistemas. Inicialmente foram compiladas as informações da parcela permanente da Mata Atlântica referentes aos compartimentos solo, folha, serrapilheira e epífita. No entanto, o *e-Edulis* foi idealizado para armazenar informações de outros biomas de modo a facilitar a utilização dos dados para estudos de biomonitoração e ciclagem de elementos químicos.

5.2 Estrutura

O banco de dados *e-Edulis* foi estruturado a partir de tabelas relacionais do programa de computador *Microsoft Access* (Figura 5.1), incluindo as informações necessárias para a utilização posterior dos resultados, além de possibilitar a realização de comparações para fins da biomonitoração. Os campos componentes das tabelas foram listados abaixo.

a. Tabela ESPECIE:

- **Nome**
- Abreviatura
- Família
- Índice de valor de importância -IVI (quando disponível)
- Ilustração
- Bioma

b. Tabela INDIVIDUO:

- **Número de identificação disponível no plaqueamento**
- Localização geográfica (CoordX, CoordY, em UTM)
- Zona (igual 23 para o Estado de São Paulo)
- Subparcela, no caso de estudos em parcelas permanentes
- Diâmetro à altura do peito – DAP (cm)
- Altura (m)

- Exposição à luz solar (3. Boa; 2. Regular; 1. Ruim)

c. Tabela AMOSTRA

- Compartimento (1. Folha; 2. Solo; 3. Serrapilheira; 4. Epífita)
- **Indivíduo (número identificador)**
- Tipo de amostragem (0. Não se aplica; 1. Simples; 2. Composta)
- Data de coleta
- Estado da folha (3. Boa; 2. Regular; 1. Ruim; 0. Não se aplica)
- Desenvolvimento (0. Normal/não se aplica; 1. Florescimento; 2. Frutificação; 3. Deiscência)
- Profundidade de coleta do solo (0. Não se aplica; 1. 0-10 cm; 2. 10-30 cm; 3. 0-5 cm)
- Lote referente à análise constante do Sistema da Qualidade do LRI/CENA

d. Tabela ANALITO

- Nome do elemento químico ou molécula
- **Símbolo ou fórmula química**
- Concentração esperada para o analito em plantas e solos proposta por Schüürman & Markert (1998), quando aplicável
- Toxicidade, se existente

e. Tabela RESULTADOS

- **Analito (Símbolo)**
- Valor (em mg kg⁻¹)
- Incerteza em %. Valores iguais a 200% devem ser considerados limites de detecção

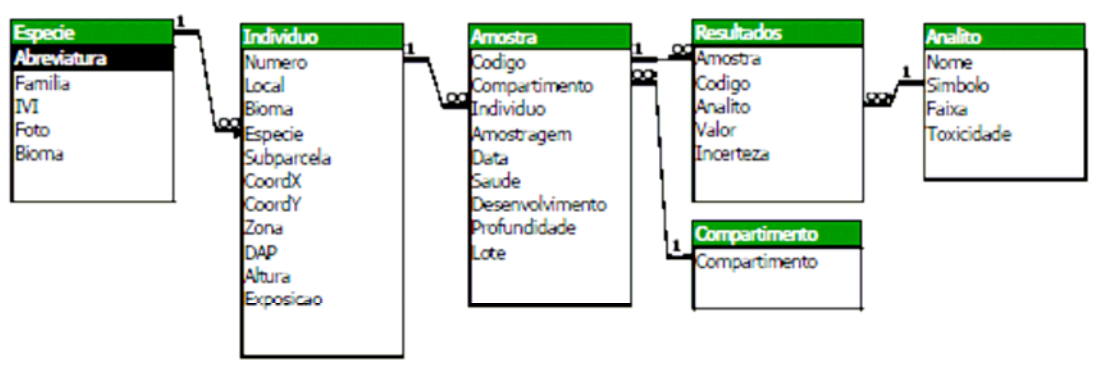


Figura 5.1 - Estrutura relacional do banco de dados de concentrações de elementos químicos

5.3 Resultados

Sumariamente, foram estudados 258 indivíduos de 32 espécies vegetais com 848 amostras cadastradas, totalizando 17.713 resultados com suas respectivas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança. Resultados com incerteza analítica maior que 50% foram considerados limites de detecção, cujo indicativo é a alteração das incertezas analíticas para 200%. Os elementos químicos Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cs, Eu, Fe, Hf, Hg, K, La, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Th, Yb e Zn foram determinados nas folhas das espécies arbóreas e epífitas (Figura 5.2), enquanto As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Nd, Rb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Yb e Zn foram quantificados em solos coletados em duas profundidades de 0-10 cm (Figura 5.3). Os dados das concentrações encontradas nas folhas das epífitas da parcela permanente estão disponíveis em Elias et al. (2006) e Elias et al. (2005).

De acordo com Albert & Horwitz (1997), uma equação exponencial simples pode relacionar a variabilidade de quaisquer determinações químicas com a concentração do analito, no caso elementos químicos, conforme mostra as Figuras 5.2 e 5.3. Aparentemente, os dados obtidos em folhas acompanham a curva, enquanto para solo, as incertezas são bastante variáveis. Nesse caso, foi observada relação entre as concentrações e as incertezas quando se analisa cada elemento individualmente. Isso acontece devido à redução da sensibilidade da INAA mesmo para elementos com alta concentração no solo.

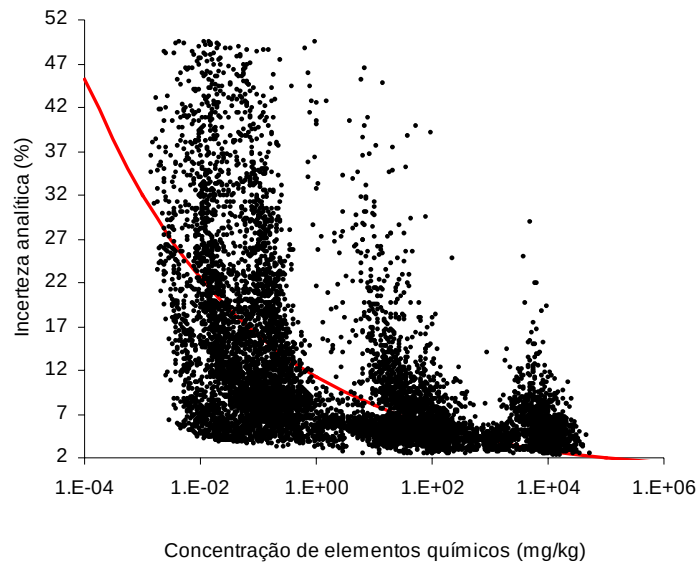


Figura 5.2 - Concentração de elementos químicos determinados por INAA nos compartimentos folha e epítifta com incerteza menor que 50%. A linha corresponde ao valor esperado do coeficiente de variação ($RSD\%$) da equação derivada de Horwitz ($RSD\% = 2^{(1-0.5\log_{10} C)}$; C em $g\ g^{-1}$) proposta por Albert & Horwitz (1997)

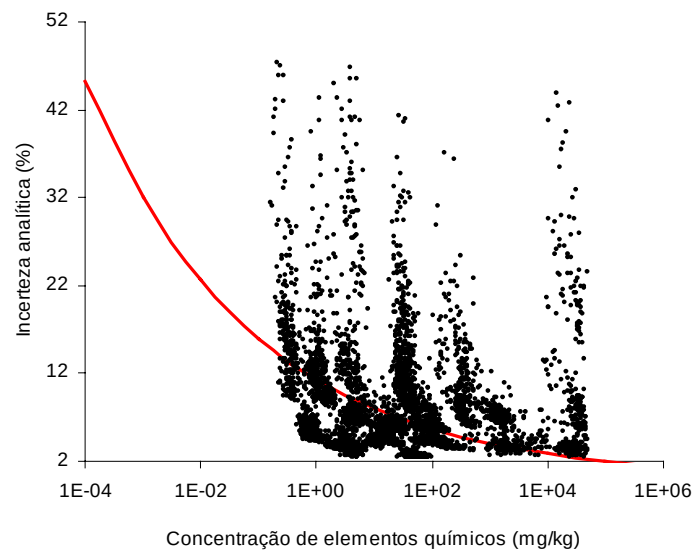


Figura 5.3 - Concentração de elementos químicos determinados por INAA no compartimento solo com incerteza menor que 50%. A linha correspondente ao valor esperado do coeficiente de variação ($RSD\%$) da equação derivada de Horwitz ($RSD\% = 2^{(1-0.5\log_{10} C)}$; C em $g\ g^{-1}$) proposta por Albert & Horwitz (1997)

A Tabela 5.1 exemplifica uma saída do banco de dados das concentrações de elementos químicos determinados nos diversos compartimentos do ecossistema, além da faixa de concentração proposta por Schüürman & Markert (1998) em plantas e solos.

Tabela 5.1 – Exemplo de relatório do banco de dados eletrônico e-*Edulis* das concentrações de elementos químicos (mg kg^{-1}). Abrev. = abreviatura. Comp. = compartimento. An. = analito. U% = incerteza expandida em nível de 95% de confiança. Faixa de concentração para plantas (P) e solos (S) proposta por Schüürman & Markert (1998)

Resultados

Nome	Abrev.	Comp	Número	Data	An.	Valor	U%	Faixa
<i>Aechmea coelestis</i>	Acoe	4	500001	7/31/2004	Ba	2.45E+01	21.8	P:10-100 S:500
<i>Aechmea coelestis</i>	Acoe	4	500001	7/31/2004	Br	3.08E+01	4.60	P: -40 S:1-10
<i>Aechmea coelestis</i>	Acoe	4	500001	7/31/2004	Ca	7.55E+03	6.2	P:10000 S:1000-12000
<i>Aechmea coelestis</i>	Acoe	4	500002	7/31/2004	Sm	8.45E-03	14.8	P:0.02-0.04 S:4.5
<i>Aechmea coelestis</i>	Acoe	4	500002	7/31/2004	Sr	4.99E+01	8.6	P:3-400 S:20-3500
<i>Aechmea coelestis</i>	Acoe	4	500002	7/31/2004	Zn	1.68E+01	3.58	P:15-150 S:3-300
<i>Alsophila sternbergii</i>	Aste	1	16	7/31/2004	Ba	4.25E+01	7.6	P:10-100 S:500
<i>Alsophila sternbergii</i>	Aste	1	16	1/12/2004	Ba	3.51E+01	13.6	P:10-100 S:500
<i>Alsophila sternbergii</i>	Aste	1	16	7/31/2004	Br	1.10E+01	6.03	P: -40 S:1-10
<i>Vriesea vagans</i>	Vvag	4	500022	7/31/2004	Zn	1.47E+01	4.34	P:15-150 S:3-300
<i>Vriesea vagans</i>	Vvag	4	500023	7/31/2004	Ba	1.65E+01	13.2	P:10-100 S:500
<i>Vriesea vagans</i>	Vvag	4	500023	7/31/2004	Br	9.58E+00	5.41	P: -40 S:1-10

Compartimentos:

- 1 Folha
- 2 Solo
- 3 Serrapilheira
- 4 Epífita

5.3.1 Estatísticas do banco de dados

Na Tabela 5.1 é apresentada a estatística descritiva para os elementos determinados nas folhas das espécies constantes do banco de dados e-*Edulis*. Concentrações abaixo do limite de detecção são pouco freqüentes com exceção de

elementos como Nd, Sb, Tb e Yb. Vale enfatizar que as concentrações máximas obtidas estão muito acima dos valores propostos por Schüürman & Markert (1998). Esses valores máximos, provavelmente das bioacumuladoras, (consultar Capítulos 8 Compartimento folha e 11 Bioacumulação) afastam a distribuição dos dados da normalidade (Figura 5.4).

Tabela 5.1 – Estatística descritiva e quantis das concentrações de elementos químicos (mg kg^{-1})

	n	n>LD	Min	Quantil 25%	Mediana	Quantil 75%	Max
Ba	495	469	2,93	12,6	19,8	31,2	327
Br	495	495	1,23	4,89	8,44	18,5	89,8
Ca	495	494	1750	5200	7340	10200	27000
Ce	479	448	0,05	0,20	0,32	0,70	484
Cl	96	73	240	4200	7400	12125	27000
Co	495	490	0,01	0,06	0,11	0,20	114
Cs	479	478	0,03	0,10	0,15	0,21	1,50
Eu	395	319	0,001	0,003	0,005	0,010	1,95
Fe	495	492	39,7	73,1	98,0	136	620
Hf	476	315	0,004	0,010	0,015	0,022	0,51
Hg	378	267	0,02	0,05	0,07	0,09	0,24
K	495	495	3000	8300	10800	14950	51700
La	495	471	0,03	0,10	0,17	0,31	102
Mn	115	114	29,6	83,5	196	394	1130
Na	495	495	62,3	573	1180	2050	9750
Nd	132	44	0,38	1,91	3,90	13,5	69,0
Rb	495	495	9,15	22,8	31,5	44,7	134
Sb	303	169	0,01	0,02	0,03	0,04	4,63
Sc	495	494	0,003	0,01	0,02	0,04	0,92
Se	476	429	0,05	0,16	0,22	0,33	0,88
Sm	495	425	0,003	0,012	0,020	0,043	9,17
Sr	480	477	15,3	79,4	122	183	948
Tb	104	55	0,003	0,008	0,034	0,12	0,63
Th	476	423	0,005	0,015	0,021	0,032	0,75
Yb	69	21	0,028	0,083	0,18	0,22	1,06
Zn	495	485	7,83	15,7	22,4	34,1	117

LD = limite de detecção

n = número de amostras cadastradas

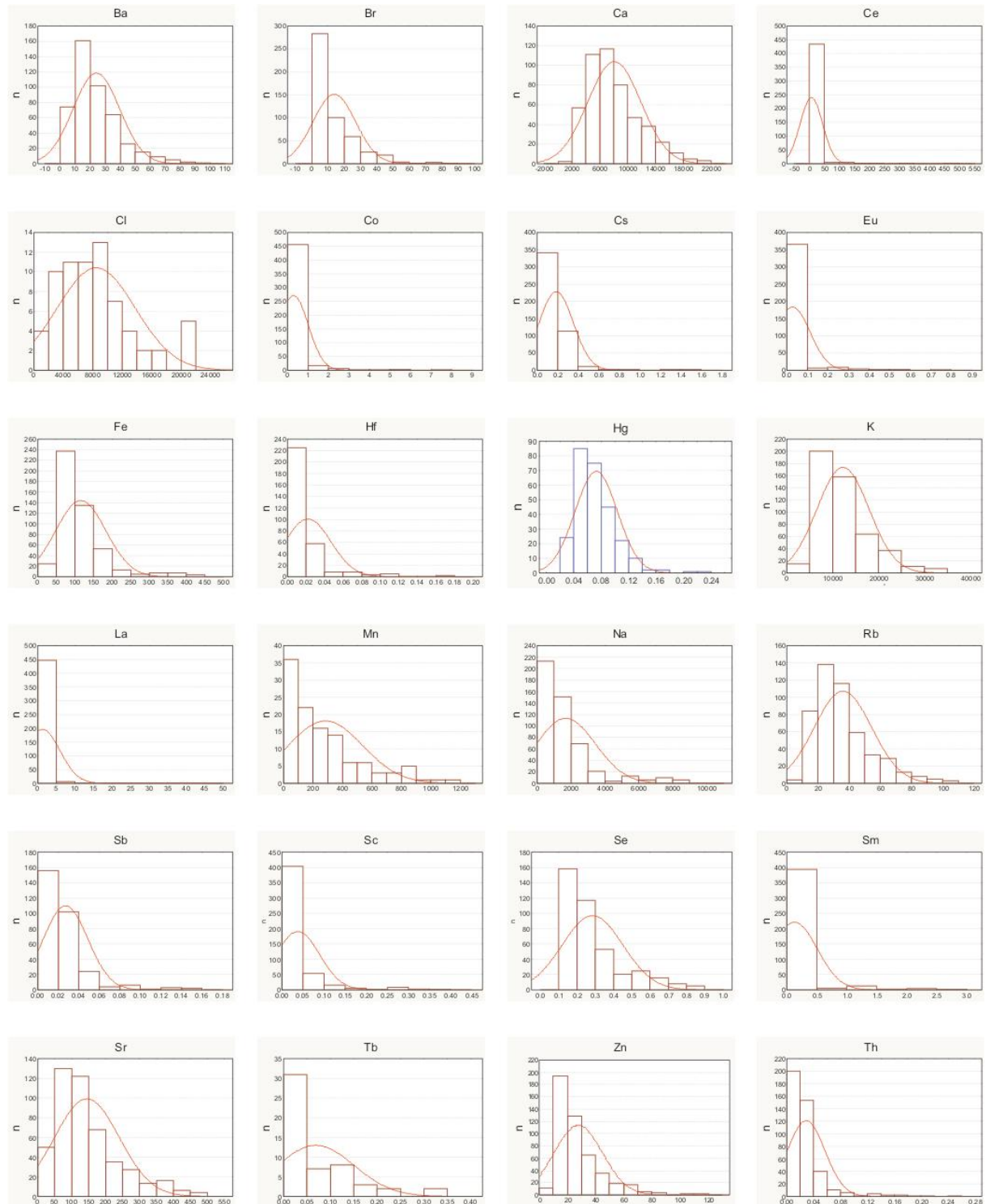


Figura 5.4 - Histogramas dos dados da concentração de elementos químicos determinados nas folhas de árvores e epífitas. A linha corresponde à distribuição normal obtida

Na Tabela 5.2 é apresentada a estatística descritiva para os elementos determinados no solo nas duas profundidades (0-10 e 10-30 cm). A distribuição dos dados assemelhou-se muito à normalidade conforme mostra a Figura 5.5, diferentemente dos resultados das folhas. A ausência de valores máximos muito discrepantes da mediana aproxima a distribuição à normalidade com exceção de Cr e Na. Esses elementos podem ter sido influenciados por outros fatores como contribuição da atmosfera (consultar Capítulo 9 Compartimento Solo) e erro de amostragem incorreta (Capítulo 4 Representatividade amostral).

Tabela 5.2 – Estatística descritiva e quantis das concentrações de elementos químicos (mg kg^{-1})

	n	n>LD	Min	Quantil 25%	Mediana	Quantil 75%	Max
As	278	234	1,10	2,96	3,86	5,10	8,30
Ba	279	279	360	1110	1340	1530	2200
Br	279	279	6,10	18,4	23,7	28,6	38,6
Ce	279	279	40,2	67,2	79,7	99,5	191
Co	279	279	1,41	2,40	3,07	4,03	12,8
Cr	187	187	11,3	22,8	31,0	180	468
Cs	279	278	2,52	4,03	4,51	4,99	6,40
Eu	278	278	0,46	0,66	0,77	0,88	2,06
Fe	279	279	11100	22250	24700	28250	37000
Hf	279	279	6,36	9,83	11,0	12,2	15,1
K	279	278	6900	25900	31200	35475	49000
La	279	279	24,7	40,5	47,7	55,8	96,4
Na	279	279	340	1345	1810	2580	9520
Nd	278	278	19,0	28,8	33,5	39,7	74,9
Rb	279	279	39,7	89	104	119	200
Sc	279	279	1,96	3,80	4,35	4,99	7,22
Sm	279	279	2,50	3,73	4,37	5,04	10,4
Sr	278	277	105	264	316	363	649
Ta	278	278	0,86	1,42	1,57	1,69	2,16
Tb	278	277	0,01	0,28	0,34	0,39	0,81
Th	279	278	8,60	13,7	15,6	18,0	50,0
Yb	233	231	0,44	0,87	1,01	1,15	2,23
Zn	279	278	18,1	28,2	34,9	44,0	88,0

LD = limite de detecção

n = número de amostras cadastradas

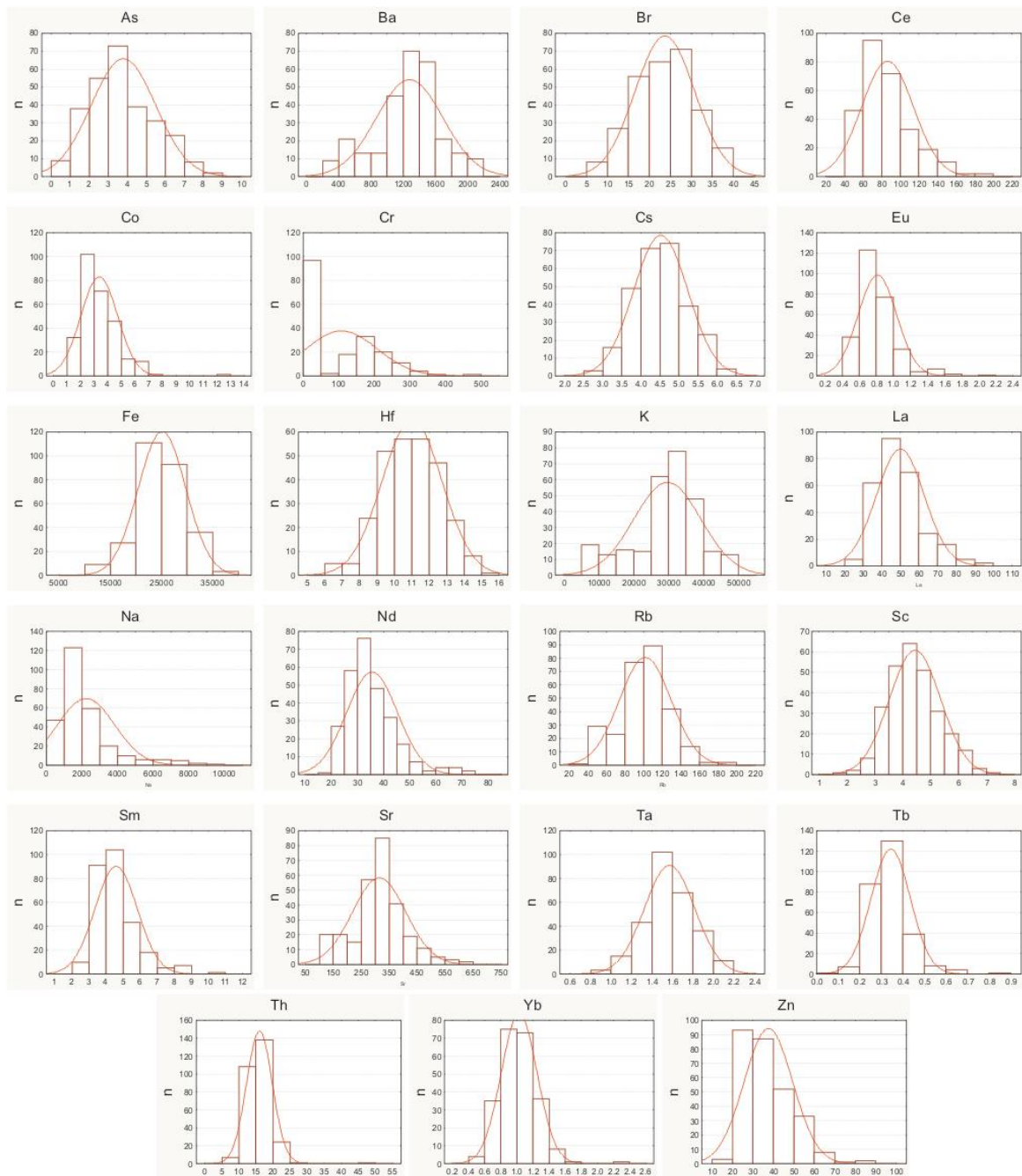


Figura 5.5 - Histogramas dos dados da concentração de elementos químicos determinados nos solos. A linha mostra a distribuição normal obtida

O *e-Edulis* constitui uma ferramenta adequada para a análise e manuseio dos dados obtidos. A iniciativa já se mostra válida pois o banco de dados já incorpora dados de outras pesquisas como as concentrações de epífitas na Parcela Permanente.

5.4 Referências bibliográficas

ALBERT, R.; HORWITZ, W. A heuristic derivation of the Horwitz curve. **Analytical Chemistry**, v.69, p.789-790, 1997.

ELIAS, C.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; FRANÇA, E. J.; BACCHI, M. A. Seleção de epífitas acumuladoras de elementos químicos na Mata Atlântica. **Biota Neotropica**, v.6, n.1, 2006. Disponível em <http://www.biotaneotropica.org.br/v6n1/pt/abstract?article+bn02106012006>. (Revista eletrônica)

ELIAS, C.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; FRANÇA, E. J.; BACCHI, M. A. Bromélia epífita *Canistropsis billbergioides* acumuladora de elementos químicos para biomonitoração na Mata Atlântica. In: V SIMPÓSIO E V REUNIÃO DE AVALIAÇÃO DO PROGRAMA BIOTA/FAPESP, 15 a 20 de novembro de 2005, Serra Negra. **Apresentações orais**. Araraquara: UNESP, 2005. CD-ROM.

MARKERT, B. Establishing of 'Reference Plant' for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprint. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.64, n.3-4, p.533-538, 1991.

MUTSCHLER, F. **PETROS – Worldwide databank of major element chemical analyses of igneous rocks**. Boulder: National Geophysical Data Center, 1981. Disponível em: <<http://www.ngdc.noaa.gov/mgg/geology/petros.html>>. Acesso em: 2 de fevereiro 2006.

SHÜÜRMANN, G., MARKERT, B. **Ecotoxicology**. Amsterdam: John Wiley & Sons, 1998. p.165-222.



6 CONTAMINAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE FOLHAS

6.1 Considerações iniciais

A presença de material exógeno eleva a concentração de muitos elementos químicos encontrados nas folhas acima das suas concentrações endógenas (Wyttenbach & Tobler, 1998; Markert, 1995). Em alguns casos, pode inviabilizar a utilização desses resultados, principalmente daqueles elementos sabidamente afetados pela contaminação da superfície (Wyttenbach & Tobler, 2002). Elementos como Fe, Hf, Sc, Th e lantanídeos mostraram-se enriquecidos nos compartimentos vegetais de ecossistemas tropicais (França et al., 2002; França et al., 2003a) devido à presença de partículas de terra (poeira) aderidas às folhas.

Além disso, a heterogeneidade do material a ser analisado é incrementada a partir da contaminação da superfície de folhas com terra, aumentando o erro de amostragem (Petersen et al., 2004) e o dispêndio de tempo com a homogeneização das amostras, etapa importante para na obtenção de materiais de referência certificados (Wyttenbach & Tobler, 2002). Particularmente para amostras analisadas por ativação neutrônica instrumental – INAA, as concentrações exógenas interferem na convolução dos espectros de radiação gama devido ao aumento da linha de base e ao aparecimento de outros picos de energia referentes a radionuclídeos característicos de material geológico. Alguns autores consideram que a investigação química em ecossistemas deve envolver a análise de folhas *in natura*, isto é, sem qualquer tipo de lavagem, pois animais alimentando-se dessas folhas também ingerem o material aderido à superfície (Miyamoto et al., 2001). Contudo, a disponibilidade dos elementos de matriz geológica difere consideravelmente daquela proveniente das concentrações endógenas (Wyttenbach & Tobler, 2002).

Essa problemática vem sendo abordada desde a ascensão da análise de folhas para fins de biomonitoração e de avaliação da qualidade do ambiente (Little, 1973; Markert, 1995; Bargagli, 1995). Na avaliação da contaminação das folhas analisadas com particulado atmosférico, a utilização de elementos traçadores ou procedimento de lavagem adequado tornam-se fundamentais (Markert, 1995; Wyttenbach & Tobler, 1998; Wyttenbach & Tobler, 2002). Características como o formato, a posição relativa à copa, a presença de tricomas e de nervura marginal coletora e a cutícula (aspectos físico-químicos) são fundamentais para a aderência dos particulados (aerossóis) nas folhas (Haynes & Goh, 1977). Embora uma grande parte desses particulados seja solúvel em água, alguns podem estar aderidos ou ligados quimicamente à cutícula, tornando-se insolúveis (Little, 1973; Wyttenbach & Tobler, 2002). Na fração insolúvel, a poeira é a principal componente que, por ser derivada do solo local, mantém a composição química original. Além disso, há evidências da uniformidade da distribuição da poeira mineral dentro de grandes áreas de amostragem (Chiarenzelli et al., 2001; Prospero et al., 2001). Desse modo, é possível utilizar elementos químicos característicos denominados traçadores para avaliar a contaminação da superfície de folhas. Contudo, com relação à concentração total no solo, a poeira mineral possui concentração enriquecida devido ao fracionamento e seleção das partículas que estão suspensas na atmosfera (Fernandes, 1997).

Técnicas estatísticas multivariadas como a análise fatorial (vide capítulo 7) realizada a partir das correlações entre elementos químicos permitem a identificação daqueles relacionados com a contaminação da superfície de folhas. Normalmente, elementos como Fe e Sc estão correlacionados ao menos a um fator, que indica a presença de poeira (terra) aderida às folhas (França et al., 2003; França et al., 2004; França et al., 2005). Todavia, para esses elementos não é recomendada a utilização das concentrações obtidas, pois os erros envolvidos podem ser elevados (Wyttenbach & Tobler, 2002). Nesse caso, a utilização das concentrações dos elementos afetados pela contaminação da superfície das folhas é dependente da aplicação de correção, utilizando-se de elementos traçadores de terra. A determinação de alguns elementos, como Ti e Al (Ernst, 1995; Fernandes et al., 1995) e Sc (Fernandes, 1993; Hinton et al.,

1995; Fernandes, 1997) auxilia nesse tipo de correção. A própria magnitude da concentração pode ser indicativo da presença de terra como acontece para Fe, cujas concentrações superiores a 300 mg kg^{-1} referem-se à contaminação da superfície de folhas (Wyttenbach & Tobler, 2002).

A correção utilizando Sc como traçador é baseada na consideração de sua absorção ínfima pelas plantas. As concentrações máximas encontradas em plantas foram $0,011 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias & Pendias, 1984), $0,003 \text{ mg kg}^{-1}$ (Fernandes, 1993), $0,0002 - 0,002 \text{ mg kg}^{-1}$ (Hinton et al., 1995) e, mais recentemente, $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ (Wyttenbach & Tobler, 2002). Desse modo, é possível afirmar que concentrações substancialmente superiores aos valores acima são devido à contaminação da superfície do material vegetal com terra (Fernandes, 1993; Wyttenbach & Tobler, 2002). Utilizando-se da razão de concentração solo-folha e do fator de fracionamento (distribuição das partículas de terra), realiza-se o cálculo das estimativas de concentração endógenas dos elementos químicos (Ferrari et al., 2006).

Por outro lado, para a obtenção de material vegetal livre de qualquer tipo de contaminação, a limpeza por meio de detergentes é recomendada (Markert, 1995), pois retira contaminantes sem, contudo, afetar a concentração endógena. O método mais apropriado para a lavagem de folhas para análise foi descrito por Markert (1995), empregando a combinação do detergente aniônico Alconox 1% com baixa concentração de impurezas, solução $0,01 \text{ M}$ de ácido etileno-diamino-tetracético – EDTA seguido de água bidestilada para a remoção do resíduo. Esse tratamento provocou a remoção de Fe, Cu, Zn e Mn devido à contaminação da superfície, evitando a lixiviação excessiva de Ca, Cl, K, Mg e Na (Markert, 1995).

Assim, um primeiro experimento foi delineado para avaliar o efeito de procedimentos de lavagem utilizando EDTA e água de torneira comum sobre a concentração de elementos químicos nas folhas das espécies arbóreas investigadas. Com a lavagem, avaliou-se a influência da contaminação da superfície, tanto pela diferença observada entre as concentrações de elementos químicos das folhas lavadas com detergente mais água destilada e água de torneira, quanto pela razão de concentração solo-folha do elemento traçador Sc, parâmetro utilizado para a obtenção das concentrações livres de contaminação (Markert, 1995; Wyttenbach & Tobler, 1998).

O trabalho desenvolvido por Ferrari et al. (2006) determinou as concentrações endógenas de escândio nas folhas das espécies arbóreas. Concentração extremamente elevada de Sc foi apresentada pelas espécies *Alsophilla sternbergii* (0,10 a 0,34 mg kg⁻¹) e *Eugenia melanogyna* (0,019 a 0,288 mg kg⁻¹), indicando a possibilidade de acumulação do elemento pelas espécies vegetais (Ferrari et al., 2006; Wyttenbach et al., 1994; Shtangeeva et al., 2004). A acumulação de Sc pode estar relacionada com a absorção de lantanídeos (Wyttenbach, 1994; Wyttenbach & Tobler, 2002), cujas concentrações também foram elevadas nessas espécies.

De modo a averiguar as concentrações endógenas de Sc, experimento também foi delineado utilizando-se do procedimento descrito por Markert (1995) para as espécies possivelmente acumuladoras. As folhas foram lavadas com Alconox, EDTA e água destilada para a remoção completa da contaminação da superfície das folhas (Markert, 1995). Após a confirmação das concentrações endógenas de Sc, outro estudo foi realizado para a avaliação de outro elemento traçador de terra. Após a escolha do novo elemento traçador, foram aplicadas correções que permitiram realizar inferências sobre a composição química das folhas dessas espécies em termos de biomonitoração (Capítulo 12 Biomonitoração) e ciclagem de elementos químicos (Capítulo 14 Ciclagem de elemento químicos).

6.2 Metodologia

6.2.1 Experimento I – Lavagem com EDTA e água de torneira

A coleta das amostras deu-se durante o reconhecimento da área de estudo no Parque Estadual Carlos Botelho em agosto de 2001. Foram coletadas 10 amostras de folhas das espécies arbóreas *Alchornea triplinervea* – Atri (número de elementos = 2), *Cabralea canjerana* – Ccan (n = 3), *Cryptocaria ashersonia* – Cash (n = 1), *Euterpe edulis* – Eedu (n = 3) e *Hyeronima alchorneoides* – Halc (n = 1). Os solos sob a projeção das copas foram amostrados para estimar as concentrações de elementos químicos nos particulados de terra aderidos à superfície das folhas.

Nesse primeiro experimento, as folhas foram lavadas utilizando dois procedimentos distintos, ou seja, a lavagem com água de torneira e aquela apenas com EDTA 0,01M seguida de água bidestilada. No total, foram analisadas 20 amostras de

folhas. A secagem das folhas ocorreu em estufa de circulação forçada a 60°C até peso constante, seguida da redução de granulometria até 1 mm em moinho de disco orbital com câmaras de alumina, com exceção de folhas de *Euterpe edulis*, que tiveram sua granulometria reduzida em moinho de facas, equipamento mais adequado para este tipo de material. A secagem das amostras de solo ocorreu em estufa de circulação forçada à 105 °C até peso constante com posterior redução de granulometria a 1 mm em moinho de disco orbital. Seguindo o procedimento usual do Laboratório de Radioisótopos do Centro de Energia na Agricultura – LRI/CENA, as amostras foram direcionadas à INAA (seção 6.2.3) para a determinação de elementos químicos.

6.2.2 Experimento II - Lavagem comalconox, EDTA e água

As folhas das espécies *Alsophilla sternbergii* – Aste (n = 7) e *Eugenia melanogyna* - Emna (n = 2) foram coletadas em agosto de 2005. Porções equivalentes de cada amostra foram submetidas a três tratamentos de lavagem: água comum (I), EDTA 0,01 M + água destilada (II) ealconox 1% + EDTA 0,01 M + água destilada. As amostras foram secas em estufa à 60 °C até peso constante e, posteriormente, tiveram sua granulometria reduzida (< 0,5 mm) em moinho de rotor de titânio. Conforme o procedimento do LRI/CENA, as amostras foram direcionadas à INAA para a determinação dos elementos químicos.

6.2.3 Análise por ativação neutrônica instrumental - INAA

Porções de 250 mg de material vegetal e de 200 mg de solo foram transferidas para cápsulas de polietileno especialmente fabricadas na Vrije University, Holanda, para a irradiação com nêutrons. Concomitantemente à preparação das amostras para a irradiação, porções de 2 g para folhas e de 4 g para solo foram retiradas para a determinação de umidade. Fragmentos de 10 mg de liga de Ni-Cr com concentração conhecida de elementos monitores (França et al., 2003b) foram intercalados entre as cápsulas para a monitoração do fluxo de nêutrons durante a irradiação.

As amostras foram irradiadas em fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por 8 horas, no caso de amostras vegetais, e por 4 horas, no caso de amostras de solos, no Reator de Pesquisa IEA-R1m do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -

IPEN/SP. A radioatividade induzida foi medida em detectores de germânio hiperpuro da Ortec modelos GEM10190, GEM45190 e GMX50220 (eficiências relativas de 10%, 45% e 50%, respectivamente).

A determinação dos elementos químicos foi conduzida pelo método k_0 (Bacchi et al., 2000) a partir do programa de computador Quantu (Bacchi & De Nadai Fernandes, 2003). As correções em base seca foram feitas a partir da concentração de água.

6.2.4 Análise estatística

A análise dos resultados compreendeu a aplicação de testes estatísticos multivariados e univariados para comparações pareadas e estudos de correlação para a avaliação de eficiência de remoção de elementos químicos da superfície das folhas. Para atender aos requisitos da análise estatística, os desvios entre as médias pareadas foram submetidos ao teste de Shapiro Wilk para a verificação da normalidade. No caso de não atendimento, foi realizada a transformação apropriada dos dados de modo a aproximar a distribuição à normalidade. A normalidade dos dados foi verificada pelos procedimentos UNIVARIATE e INSIGHT do SAS (SAS Institute, 1996). O procedimento UNIVARIATE foi utilizado para a comparação univariada entre as médias pareadas. Utilizou-se do procedimento CORR para a construção de matrizes de correlação de Pearson entre os elementos químicos (SAS Institute, 1996). A análise estatística multivariada foi realizada por meio do procedimento IML (Interactive Matrix Language) do SAS (SAS Institute, 1996), a partir da ordenação dos dados dos elementos químicos Br, Ca, Ce, Cs, Fe, K, Na, Sc e Zn nas folhas de acordo com os tratamentos e as 10 árvores selecionadas. A partir das diferenças observadas $\mathbf{d}_j^t = [d_{j1} \ d_{j2} \ \cdots \ d_{jp}]$, $j = 1, 2, \dots, n$, testa-se a hipótese $H_0: \delta = 0$ versus $H_1: \delta \neq 0$, em nível de significância de 5%, rejeitando-se H_0 (Johnson & Wichern, 1998) quando

$$T^2 = n\bar{\mathbf{d}}^t \mathbf{S}^{-1} \bar{\mathbf{d}} > \frac{(n-1)p}{(n-p)} F_{p, n-p, 5\%} \quad (1)$$

na qual,

T^2 = valor da estatística de Hotelling para médias multivariadas pareadas

n = número de amostras

$\bar{\mathbf{d}}$ = vetor de desvios médios

$\mathbf{S}$ = matriz de covariâncias

p = número de elementos químicos analisados

6.2.5 Correção das concentrações a partir de elementos traçadores

Os resultados obtidos por Ferrari et al. (2006) comprovam a aplicabilidade da utilização de Sc como traçador do solo para a correção das concentrações nas folhas. Entretanto, algumas espécies apresentaram concentrações endógenas elevadas do elemento (consultar seção 6.3.2), o que impossibilita sua utilização nos cálculos. Dessa maneira, foi realizado estudo por meio de ajustes lineares para a seleção de outro elemento químico traçador de solo. Os elementos avaliados foram Hf e Th, utilizando Fe como variável resposta de acordo com a equação proposta por Wyttenbach & Tobler (2002):

$$\log Fe = a + b \log x_i \quad (2)$$

na qual,

Fe = concentração de Fe medida nas amostras de folhas

x_i = concentrações dos traçadores Hf, Sc e Th

As premissas desse modelo são:

- As concentrações de Fe são explicadas pela concentração do elemento traçador, ou seja, o coeficiente angular teórico b seria igual a 1 (Wyttenbach & Tobler, 2002).
- As concentrações de Fe no material exógeno são aproximadamente constantes.

Após a seleção do elemento traçador, a correção das concentrações foi aplicada de acordo com as Equações (3) e (4), utilizando-se das concentrações determinadas no solo (Tabela 6.1). Para tornar a correção mais aproximada da realidade, foram utilizados resultados do fracionamento de terra (Fernandes, 1997) em solo com características físicas (teor de argila, areia e silte) semelhantes ao solo da parcela permanente (Tabela 6.1). A média das razões de concentração total/fração fina ($> 53 \mu\text{m}$) obtida por Fernandes (1997) foi 0,7 com coeficiente de variação de 13,8%. A concentração máxima de Th admitida como endógena foi $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$, embora concentrações de até $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ sejam observadas em folhas de trigo cultivadas em solo enriquecido em Th (Shtangeeva et al., 2005). Também foram calculadas as incertezas combinadas considerando os coeficientes de variação das concentrações determinadas no solo e da razão de concentração dos particulados de terra (Fernandes, 1997).

$$C_{cor} = C_{folha} - k_T (C_{solo}), \quad (3)$$

$$k_T = \frac{C_{T\text{ folha}} - 0,01}{C_{T\text{ solo}}} \quad (4)$$

nas quais,

C_{cor} = concentração (mg kg^{-1}) do elemento corrigida na folha (livre de contaminação)

C_{folha} = concentração (mg kg^{-1}) do elemento determinado na folha

C_{solo} = concentração (mg kg^{-1}) do elemento obtida no solo

K_T = razão de concentração do elemento traçador

$C_{T\text{ folha}}$ = concentração (mg kg^{-1}) do elemento traçador na folha

$C_{T\text{ solo}}$ = concentração (mg kg^{-1}) do elemento traçador na fração mineral aderida às folhas

Tabela 6.1 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) dos solos da parcela permanente do Parque Estadual Carlos Botelho – PECB. CV% = coeficiente de variação em porcentagem

Solo	Ba	Br	Ce	Co	Cs	Fe	Hf	K	La	Na	Rb	Sc	Sm	Sr	Th	Zn
Média	1250	23,0	80,8	3,22	4,38	24200	11	29700	47,9	2190	100	4,21	4,40	310	15,2	36,5
Mediana	1290	23,3	77,0	2,98	4,37	24200	11	31100	46,3	1820	100	4,19	4,24	314	15,2	34,9
CV%	31	28	29	40	14	18	16	31	25	69	27	19	26	29	19	29
Conc. frac.	1786	32,8	115	4,60	6,26	34600	15,5	42400	68,4	3100	143	6,01	6,29	443	21,7	52,1
I%*	34	31	32	42	20	22	21	34	29	70	30	23	29	32	24	32

* incerteza combinada a partir dos coeficientes de variação obtidos para as concentrações dos solos e para a razão de concentração média total/fração fina fornecida por Fernandes (1997)

Conc. frac. = concentração (mg kg^{-1}) estimada considerando a razão de concentração média total/fração fina ($> 53 \text{ mm}$) = 0,70; CV = 13,8%

6.3. Resultados e discussão

6.3.1 Experimento I – Lavagem com EDTA e água

As concentrações encontradas nas folhas lavadas com EDTA seguido de água destilada (Tratamento I) e água de torneira (Tratamento II) estão na Tabela 6.2. EDTA é reconhecidamente um efetivo agente quelante que forma complexos metal-quelato estáveis (Hao et al., 1997). Por isso, observaram-se reduções das concentrações de Fe e Sc (Tabela 6.2) nas folhas lavadas com EDTA, o que indica o sucesso da retirada das partículas de terra aderida às folhas, assim como ocorreu para Br, Ce, La, Sr e Zn. Contudo, como as concentrações de Fe estão abaixo de 300 mg kg^{-1} , a Equação (2) proposta por Wyttenbach & Tobler (2002) não foi satisfatória para explicitar a relação entre esses elementos. Mesmo assim, os valores das concentrações de Sc estão acima de $0,010 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 6.2), o que é indício de alguma influência de material geológico (poeira mineral) aderido à superfície das folhas. A alta pluviosidade medida na parcela permanente (vide capítulo 2) e a lavagem com água comum explicam os baixos níveis de contaminação devido à remoção da fração solúvel do particulado aderido às folhas.

Tabela 6.2 – Concentrações (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados nas folhas lavadas por EDTA seguido de água destilada (Tratamento I) e água de torneira (Tratamento II). Eedu = *Euterpe edulis*, Ccan = *Cabralea canjerana*, Atri = *Alchornea triplinervia*, Casc = *Cryptocaria aschersoniana*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*. Os números após as abreviaturas dos nomes das espécies referem-se aos diferentes indivíduos amostrados. I% = incerteza analítica expandida

Tratamento I - EDTA + Água destilada												
		Br	Ca	Ce	Cs	Fe	K	Na	Rb	Sc	Sr	Zn
Atri1	Média	3,1	8320	0,27	0,03	81,0	8480	550	18,4	0,012	193	28,2
	I%	3,2	3,2	7,4	6,7	2,5	1,3	1,3	2,2	2,5	2,6	1,8
Atri2	Média	3,7	9680	0,15	0,05	61,0	6520	710	10,6	0,008	109	17,2
	I%	2,7	3,6	6,7	4,1	3,3	1,5	1,3	2,8	2,4	2,8	1,7
Casc	Média	3,6	5360	0,25	0,21	83,0	8300	1500	20,3	0,019	129	51,0
	I%	5,6	3,9	4,0	4,8	2,4	1,8	1,3	2,5	2,7	3,1	2,0
Ccan1	Média	5	8490	0,11	0,09	40,0	17020	1120	64,0	0,003	211	21,9
	I%	2,0	2,8	18,2	4,6	2,5	1,9	1,9	2,3	7,4	2,4	2,3
Ccan2	Média	10,4	10460	0,19	0,14	69,0	20400	990	87,0	0,007	147	34,0
	I%	2,9	2,4	10,5	7,1	2,9	1,9	1,5	2,2	2,9	2,7	2,9
Ccan3	Média	6,9	11290	0,27	0,06	49,0	16230	950	48,0	0,004	223	31,2
	I%	2,9	2,1	7,4	6,5	4,1	2,2	1,2	2,5	2,8	2,7	1,6
Ccan4	Média	5,1	8740	<0,10	0,1	64,0	13790	1650	40,0	0,007	182	21,0
	I%	3,9	5,9		10	3,1	1,5	1,3	2,5	2,899	2,7	1,9
Eedu1	Média	3,7	4040	0,19	0,34	45,0	8620	1870	47,0	0,004	35,0	71,0
	I%	2,7	3,5	10,5	2,9	4,4	1,6	1,5	2,6	5,0	8,6	1,4
Eedu2	Média	3,0	2840	0,21	0,16	43,0	11010	550	32,0	0,004	34,0	24,7
	I%	3,3	4,9	19,0	6,3	4,7	1,3	1,5	2,5	5,7	2,9	2,0
Halc	Média	4,4	4410	0,28	0,05	69,0	11200	690	31,0	0,008	154	27,3
	I%	2,3	2,9	3,6	8,2	2,9	1,5	1,2	3,2	2,4	2,6	1,5
Tratamento II – água de torneira												
		Br	Ca	Ce	Cs	Fe	K	Na	Rb	Sc	Sr	Zn
Atri1	Média	3,8	8310	0,59	0,04	166	8850	400	18,0	0,033	205	29,0
	I%	2,6	5,1	3,4	5,1	2,4	1,4	1,0	2,8	1,8	3,4	3,4
Atri2	Média	4,4	9910	0,41	0,07	121	7010	660	12,5	0,030	114	19,3
	I%	2,3	3,2	4,9	4,6	2,5	1,6	1,2	2,4	2,0	3,5	1,6
Casc	Média	3,5	6290	0,17	0,19	117	6760	1660	17,1	0,022	148	51,0
	I%	2,9	2,7	5,9	5,3	2,6	2,7	1,3	2,3	1,8	3,4	2,0
Ccan	Média	4,6	9140	0,3	0,09	132	14660	870	52,0	0,032	215	26,4
	I%	2,2	2,5	6,7	4,4	2,3	1,3	1,5	2,5	2,2	2,3	1,9
Ccan	Média	10,4	11190	0,25	0,13	98,0	19220	740	82,0	0,011	169	37,0
	I%	2,9	2,1	8,0	7,7	2,0	1,6	2,3	2,4	2,8	3,0	2,7
Ccan	Média	7,2	12350	0,35	0,07	95,0	15650	750	49,0	0,012	244	22,5
	I%	2,8	1,9	5,7	4,2	2,1	1,8	1,9	2,2	2,5	2,5	1,3
Ccan	Média	5,6	8150	0,18	0,11	69,0	14030	1720	39,0	0,011	163	20,9
	I%	3,6	3,3	11,1	4,6	2,9	2,9	1,4	2,6	2,7	2,5	1,9
Eedu	Média	3,8	4040	0,33	0,34	95,0	8930	1220	47,0	0,017	39,0	75,0
	I%	2,6	3,5	9,1	2,9	3,2	1,5	1,2	2,6	2,4	12,8	1,3
Eedu	Média	3,1	3380	0,2	0,16	83,0	10910	470	32,0	0,012	30,0	27,1
	I%	3,2	4,7	10	6,3	2,4	1,4	1,1	2,5	2,5	3,3	1,5
Halc	Média	4,5	5410	0,52	0,06	89,0	11610	700	31,0	0,015	153	26,8
	I%	2,2	4,6	3,8	4,9	2,2	1,6	1,4	3,2	2,0	3,3	1,9

Várias amostras lavadas com água apresentaram concentrações de K significativamente menores do que as amostras lavadas com EDTA (Tabela 6.2). Potássio é um elemento essencial para as plantas, o que levou ao desenvolvimento de estruturas especializadas para evitar a lixiviação demasiada do elemento (Waring & Schlesinger, 1985). Desse modo, com a lavagem com EDTA não se espera a remoção do K localizado internamente nas folhas, muito menos ao empregar-se água de torneira. A explicação mais propícia para as concentrações diferenciadas é a variabilidade inerente na concentração do elemento nas folhas. Resultados de coletas posteriores (consultar Capítulo 4 Representatividade amostral) permitem averiguar que a composição da haste principal em termos de K é diferenciada, sendo substancialmente mais elevada. As maiores diferenças entre as concentrações de K entre os tratamentos de lavagem foram observadas para *Euterpe edulis*, cujas hastes principais das folhas perfazem grande parte da massa foliar analisada. Assim, pode-se dizer que a concentração de K varia na dimensão das folhas, o que prejudica a avaliação do efeito dos diferentes procedimentos de lavagem. Resultados provenientes do estudo mais detalhado de contaminação da superfície de folhas não demonstraram diferenças tão grandes nas concentrações de K entre os mesmos procedimentos de lavagem (Ferrari et al., 2006).

A matriz de correlação de Pearson foi obtida (Tabela 6.3) para o conjunto de dados das concentrações de elementos químicos nas folhas lavadas apenas com água de torneira (Tabela 6.2). Verificou-se fraca correlação entre Ce e Sc ($r = 0,48$), enquanto Fe e Sc estão fortemente correlacionados ($r = 0,90$). A correlação Fe-Sc foi admitida como sendo contribuição da terra aderida quimicamente à superfície das folhas. Além disso, foram observadas correlações entre os elementos K e Rb, e Ca e Sr, normalmente encontradas em plantas devido à sua similaridade química. Não há explicação plausível para a forte correlação obtida entre Cs e Zn. Também se observou uma correlação negativa entre Cs e Sr significativa em nível de 95% de confiança (Tabela 6.3), provavelmente associada com mecanismo de competição na absorção de elementos químicos comumente encontrada em plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

A aplicação do teste T para dados pareados a partir do procedimento UNIVARIATE do SAS indica que, em nível de 95% de confiança, os elementos químicos Ca, Ce, Fe e Sc apresentaram menores concentrações nas folhas lavadas com EDTA. Apesar de ser um elemento estrutural, Ca está disponível nos espaços vazios intercelulares das folhas (Haynes & Goh, 1977), o que pôde ocasionar sua retirada pelo EDTA. Também a fricção empregada durante a lavagem pode contribuir para a diminuição da concentração, pois parte da cutícula é formada por depósitos cristalinos (Santier & Chamel, 1998), que contém Ca. Os elementos químicos Br, Cs, K, Na, Rb e Zn não foram afetados pelo procedimento de lavagem em nível de 95% de confiança. Há a possibilidade do impedimento da lixiviação de K pelo desenvolvimento de características especiais das folhas de plantas tropicais (Jordan, 1985).

Tabela 6.3 - Matriz de correlação de Pearson para as concentrações de elementos químicos nas folhas. Os valores em negritos são correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Br	Ca	Ce	Cs	Fe	K	Na	Rb	Sc	Sr	Zn
Br	1,00										
Ca	0,71	1,00									
Ce	-0,18	0,10	1,00								
Cs	-0,18	-0,57	-0,46	1,00							
Fe	-0,23	0,23	0,55	-0,32	1,00						
K	0,82	0,53	-0,23	-0,22	-0,35	1,00					
Na	-0,02	-0,14	-0,61	0,45	-0,37	-0,10	1,00				
Rb	0,79	0,35	-0,31	0,19	-0,34	0,89	-0,01	1,00			
Sc	-0,45	0,12	0,48	-0,29	0,90	-0,50	-0,22	-0,50	1,00		
Sr	0,44	0,78	0,27	-0,68	0,38	0,45	-0,04	0,18	0,24	1,00	
Zn	-0,14	-0,48	-0,18	0,91	-0,03	-0,29	0,38	0,14	-0,09	-0,48	1,00

O valor da estatística de T^2 de Hotelling para as médias pareadas foi 5053, muito superior ao valor tabelado de 872 (em nível de 95% de confiança), havendo fortes indícios do efeito dos dois diferentes procedimentos de lavagem nas concentrações de elementos químicos. Este resultado é relevante para os vários elementos químicos determinados simultaneamente, uma vez que correlações entre elementos não são consideradas em testes univariados.

A Figura 6.1 ilustra as diferenças encontradas para as concentrações de Fe e Sc entre os dois tratamentos de lavagem. A concentração média de Sc nas folhas lavadas com EDTA foi $0,007 \pm 0,005 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto naquelas lavadas com água comum foi $0,020 \pm 0,009 \text{ mg kg}^{-1}$. Desse modo, considera-se que a lavagem com EDTA retirou as partículas aderidas às folhas. Como consequência, as concentrações obtidas para Fe de até 100 mg kg^{-1} podem ser consideradas como endógenas.

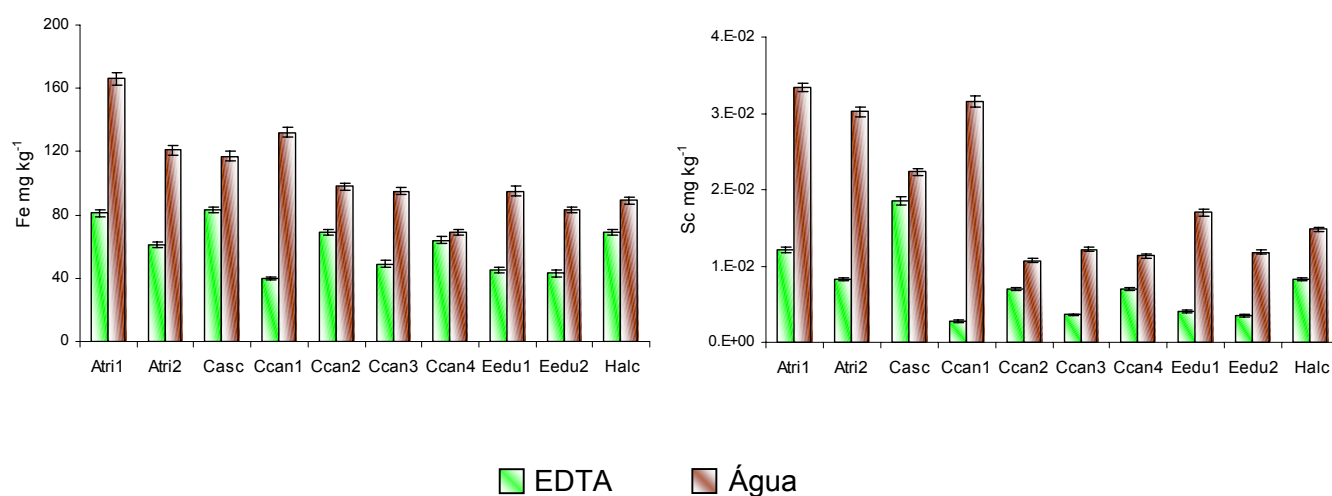


Figura 6.1 - Concentrações de Fe e Sc obtidas nas folhas lavadas por dois diferentes procedimentos. As barras de erro referem-se às incertezas analíticas. Atri = *Alchornea triplinervia*, Casc = *Cryptocarya aschersoniana*, Ccan = *Cabralea canjerana*, Eedu = *Euterpe edulis*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*. Os números após as abreviaturas dos nomes das espécies referem-se aos diferentes indivíduos amostrados

6.3.2 Experimento II - Lavagem com Alconox, EDTA e água

Os resultados das concentrações de 24 elementos químicos determinados em folhas lavadas com Alconox, EDTA e água destilada (Tratamento I), EDTA e água destilada (Tratamento II) e água de torneira (Tratamento III) estão na Tabela 6.4. Os valores com incertezas analíticas iguais a 200% devem ser considerados limites de detecção.

Tabela 6.4 - Concentrações (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados em folhas lavadas com diferentes procedimentos (Tratamento – trat: I. água torneira; II. EDTA e água destilada; III. Alconox, EDTA e água destilada; Tratamento EDTA) e incertezas analíticas (U%). ASTE = *Alsophilla sternbergii*, EMNA = *Eugenia melanogyna*. Id = identificação das árvores

(continua)																										
Sp	Id	Trat	Ba		Br		Ca		Ce		Co		Cs		Eu		Fe		Hf		Hg		K		La	
			mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%
A S T E	16	I	41,6	9	16,0	5	3900	12	66,9	6	0,38	6	0,60	7	0,37	4	125	5	0,012	42	0,057	36	16100	3	22,5	3
	16	II	42,8	8	17,1	4	4100	7	66,4	6	0,39	6	0,62	7	0,37	4	109	6	0,015	200	0,052	4	15700	3	22,0	3
	16	III	41,0	9	15,9	5	3800	7	65,1	5	0,36	6	0,59	7	0,36	4	101	6	0,015	200	0,040	200	17400	3	22,1	3
	18	I	46,9	9	16,2	5	3900	10	130	4	0,64	5	0,66	7	0,78	4	180	5	0,030	30	0,072	6	14900	3	46,4	3
	18	II	49,5	11	16,5	5	3600	8	131	4	0,61	6	0,65	7	0,78	4	160	4	0,015	200	0,075	32	14500	3	44,7	2
	18	III	44,7	10	15,9	5	3100	9	133	4	0,56	5	0,65	6	0,77	4	140	6	0,015	200	0,081	15	13700	4	45,4	3
	464	I	18,3	14	25,3	4	4300	7	85,5	4	0,15	8	1,26	7	0,13	4	290	5	0,015	200	0,057	200	15300	4	17,4	3
	464	II	16,5	14	22,7	4	3300	11	85,5	4	0,12	9	1,16	6	0,12	5	194	5	0,015	200	0,058	38	12800	3	17,4	3
	464	III	13,7	20	22,7	4	3400	8	76,2	4	0,11	6	1,17	7	0,11	5	166	5	0,013	36	0,045	39	14500	3	15,4	3
	469	I	22,9	11	11,1	5	5000	7	94,1	4	0,16	8	1,07	7	0,19	4	207	4	0,016	33	0,078	17	10700	3	20,6	3
	469	II	23,1	14	11,4	5	4200	7	89,4	4	0,13	8	1,05	7	0,18	4	168	5	0,013	40	0,058	44	11700	3	19,1	3
	469	III	21,5	13	10,6	5	4400	7	92,3	4	0,13	8	1,01	6	0,19	5	148	5	0,015	200	0,058	59	10300	4	19,9	3
	1152	I	44,4	10	38,8	4	7700	14	99,0	4	0,39	7	1,62	6	0,54	4	230	5	0,031	25	0,040	200	14400	4	30,9	3
	1152	II	46,1	9	39,7	4	6100	8	102	5	0,33	8	1,60	7	0,56	4	185	5	0,043	17	0,050	200	14100	4	31,3	3
	1152	III	39,4	13	34,3	4	6000	9	89,6	5	0,31	7	1,56	7	0,47	4	124	4	0,015	200	0,040	200	16000	3	26,6	3
	1735	I	41,5	10	49,5	4	6000	7	131	4	0,38	7	1,10	7	1,01	4	205	4	0,019	25	0,058	84	16100	3	45,3	3
	1735	II	39,3	11	43,6	4	5600	8	126	4	0,37	6	1,16	6	0,95	4	172	6	0,015	200	0,063	11	17200	3	43,0	3
	1735	III	34,4	14	42,0	4	5000	7	121	4	0,33	6	1,10	7	0,91	4	155	5	0,015	200	0,062	6	18100	4	40,6	3
	3731	I	46,2	8	9,2	5	6700	6	38,3	6	0,22	6	0,33	7	0,37	4	239	5	0,062	10	0,079	35	11000	4	18,6	3
	3731	II	42,5	10	6,6	5	5900	6	39,9	6	0,19	7	0,35	7	0,38	4	174	5	0,015	200	0,081	200	9800	4	19,1	3
	3731	III	40,2	8	6,9	5	5900	7	37,5	5	0,17	6	0,33	7	0,37	4	145	6	0,024	24	0,070	41	10300	5	18,2	3
E M N A	129	I	30,8	11	40,0	4	12400	6	4,37	5	0,05	15	0,49	7	0,29	4	93,9	5	0,015	200	0,059	50	20400	3	2,47	3
	129	II	25,8	12	36,2	4	11500	6	3,08	6	0,05	11	0,53	7	0,20	4	39,8	7	0,015	200	0,049	200	21300	4	1,67	4
	129	III	27,4	15	41,8	4	13200	6	4,58	6	0,05	19	0,45	7	0,31	4	39,2	13	0,015	200	0,053	37	21900	3	2,56	4
	1217	I	25,7	12	28,6	4	14500	5	4,96	6	0,08	14	0,25	7	0,13	4	93,8	4	0,015	200	0,066	43	11600	4	1,00	5
	1217	II	24,7	12	28,5	4	14500	5	5,07	5	0,04	13	0,24	7	0,14	5	66,6	5	0,015	200	0,074	200	11800	3	1,02	5
	1217	III	27,4	10	28,5	4	15600	6	4,90	6	0,11	13	0,23	7	0,12	5	101	5	0,015	200	0,065	200	12000	4	0,95	5

Tabela 6.4 - Concentrações (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados em folhas lavadas com diferentes procedimentos (Tratamento – trat: I. água torneira; II. EDTA e água destilada; III. Alconox, EDTA e água destilada; Tratamento EDTA) e incertezas analíticas (U%). ASTE = *Alsophilla sternbergii*, EMNA = *Eugenia melanogyna*. Id = identificação das árvores

Sp	Id	Trat	(conclusão)																							
			Lu		Na		Nd		Rb		Sc		Se		Sm		Sr		Tb		Th		Yb		Zn	
			mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%	mg/kg	U%
ASTE	16	I	0,032	14	700	3	14,5	5	64,0	6	0,23	4	0,18	35	1,83	8	69,2	7	0,12	7	0,025	19	0,12	35	31,7	5
	16	II	0,031	9	700	3	15,1	6	67,7	6	0,23	4	0,30	200	1,88	6	80,3	7	0,12	7	0,016	22	0,15	17	31,4	4
	16	III	0,035	25	2100	3	14,4	5	65,7	5	0,22	4	0,30	200	1,88	6	72,0	7	0,12	6	0,014	46	0,14	20	35,7	4
	18	I	0,059	7	800	3	29,9	6	63,2	5	0,31	4	0,26	29	3,89	6	74,9	9	0,27	6	0,032	18	0,27	13	30,7	5
	18	II	0,054	8	900	3	30,4	6	62,9	5	0,32	4	0,30	200	3,71	7	81,2	18	0,26	7	0,025	32	0,27	10	30,3	5
	18	III	0,056	10	1500	3	29,6	5	61,5	5	0,30	5	0,30	200	3,99	6	67,3	10	0,26	6	0,019	29	0,25	12	28,6	5
	464	I	0,008	33	2200	3	7,18	7	76,1	6	0,22	5	0,29	21	0,74	6	67,0	11	0,03	16	0,058	8	0,08	200	59,4	4
	464	II	0,004	39	2200	3	7,00	6	66,0	6	0,19	4	0,19	29	0,72	6	59,9	9	0,03	11	0,025	16	0,08	200	54,5	4
	464	III	0,004	200	2500	3	5,92	6	70,7	5	0,16	4	0,17	38	0,65	7	59,5	20	0,03	12	0,023	15	0,08	200	50,6	4
	469	I	0,005	200	2800	3	9,56	6	55,3	5	0,31	5	0,24	26	1,09	6	80,5	10	0,05	9	0,038	19	0,08	200	57,7	5
	469	II	0,005	200	2800	3	8,91	6	55,0	5	0,27	4	0,25	27	1,04	5	83,8	14	0,04	11	0,019	20	0,08	200	54,6	4
	469	III	0,007	30	3200	3	8,79	6	51,8	5	0,27	4	0,23	30	1,05	6	75,9	6	0,04	12	0,018	25	0,08	200	56,3	4
	1152	I	0,035	10	2500	3	21,7	6	81,1	6	0,53	4	0,60	15	2,78	7	102	7	0,18	6	0,049	12	0,13	35	45,0	5
	1152	II	0,036	9	2400	4	21,5	5	79,3	5	0,53	5	0,53	15	2,88	8	98,1	6	0,18	6	0,032	18	0,15	25	43,8	5
	1152	III	0,034	14	3200	3	18,4	6	82,0	6	0,45	4	0,46	18	2,32	6	86,0	7	0,15	7	0,015	200	0,13	25	40,2	5
	1735	I	0,098	7	800	3	31,7	5	76,9	6	0,55	4	0,45	20	4,90	9	96,6	8	0,35	6	0,026	33	0,44	15	28,7	6
	1735	II	0,087	6	1100	3	29,7	5	80,6	6	0,51	4	0,40	21	4,65	11	94,6	6	0,33	6	0,027	17	0,34	22	31,0	5
	1735	III	0,085	7	1800	3	28,6	5	79,4	5	0,49	4	0,35	27	4,31	7	87,7	14	0,31	6	0,019	33	0,40	10	32,0	5
	3731	I	0,018	13	1900	3	13,0	5	52,2	5	0,17	4	0,37	17	1,88	6	142	7	0,12	7	0,063	7	0,11	22	47,1	4
	3731	II	0,016	13	1800	3	13,3	6	52,5	5	0,15	4	0,32	17	1,96	6	141	8	0,12	6	0,035	12	0,09	18	44,1	4
	3731	III	0,015	13	2500	3	13,0	6	52,4	6	0,14	4	0,25	23	1,86	5	134	6	0,11	7	0,027	17	0,08	200	44,4	5
EMNA	129	I	0,200	5	3200	4	5,44	7	81,9	6	0,37	5	0,20	200	1,30	7	217	5	0,13	6	0,038	10	0,67	6	16,3	4
	129	II	0,147	6	3600	4	3,83	8	92,1	6	0,27	4	0,17	49	0,91	6	210	6	0,09	7	0,022	15	0,51	6	14,5	4
	129	III	0,215	6	3500	3	5,78	8	80,7	5	0,37	4	0,20	200	1,40	6	229	6	0,14	7	0,026	18	0,71	7	16,1	5
	1217	I	0,101	6	1900	3	2,45	10	30,8	6	0,17	5	0,19	26	0,57	6	192	6	0,07	7	0,026	18	0,32	7	13,0	4
	1217	II	0,100	6	1800	3	2,46	9	28,4	5	0,17	4	0,16	48	0,58	6	189	5	0,07	7	0,018	17	0,36	7	11,7	4
	1217	III	0,086	6	1900	3	2,33	9	29,4	5	0,16	4	0,22	28	0,53	6	205	5	0,06	7	0,016	20	0,31	8	13,8	4

Os resultados obtidos mostram a redução mais substancial de elementos terrígenos como Fe, Hf e Th do que Sc e lantanídeos (Tabela 6.4). A concentração média de Th após a lavagem com o tratamento III – Alconox foi $0,020 \pm 0,005 \text{ mg kg}^{-1}$, acima do limite máximo estabelecido para as concentrações máximas endógenas. Interessante ressaltar que esse valor foi também encontrado em folhas de trigo cultivadas em solos enriquecidos com Th (Shtangeeva et al., 2005). Na Figura 6.2 percebe-se a redução pronunciada de Fe, Hf e Th (até 50% da concentração nas folhas do tratamento I – Água), enquanto outros elementos apresentaram leve redução nas folhas lavadas com alconox. Conforme visto anteriormente, a concentração de Ca também foi reduzida com a lavagem provavelmente relacionada com a retirada de Ca diretamente dos espaços vazios intercelulares das folhas (Haynes & Goh, 1977), ou a fricção empregada durante a lavagem, pois a cutícula é formada por depósitos cristalinos (Santier & Chamel, 1998) provavelmente contendo Ca. Houve incremento na concentração de Na nas folhas lavadas com Alconox (Tabela 6.4 e Figura 6.2) com relação àquelas obtidas no tratamento água (concentração original: 700 mg kg^{-1} ; concentração após lavagem: 2.100 mg kg^{-1}). Esse fato pode ser devido à absorção foliar de Na diretamente através da cutícula (Haynes & Goh, 1977). Contudo, para as folhas de *Eugenia melanogyna* o enriquecimento foi nulo ou no máximo de 12% (Tabela 6.4). Considerando a atmosfera enriquecida em Na, é provável que algumas espécies apresentem absorção ativa desse elemento, relacionado com a substituição funcional de algum nutriente (Subbarao et al., 2003).

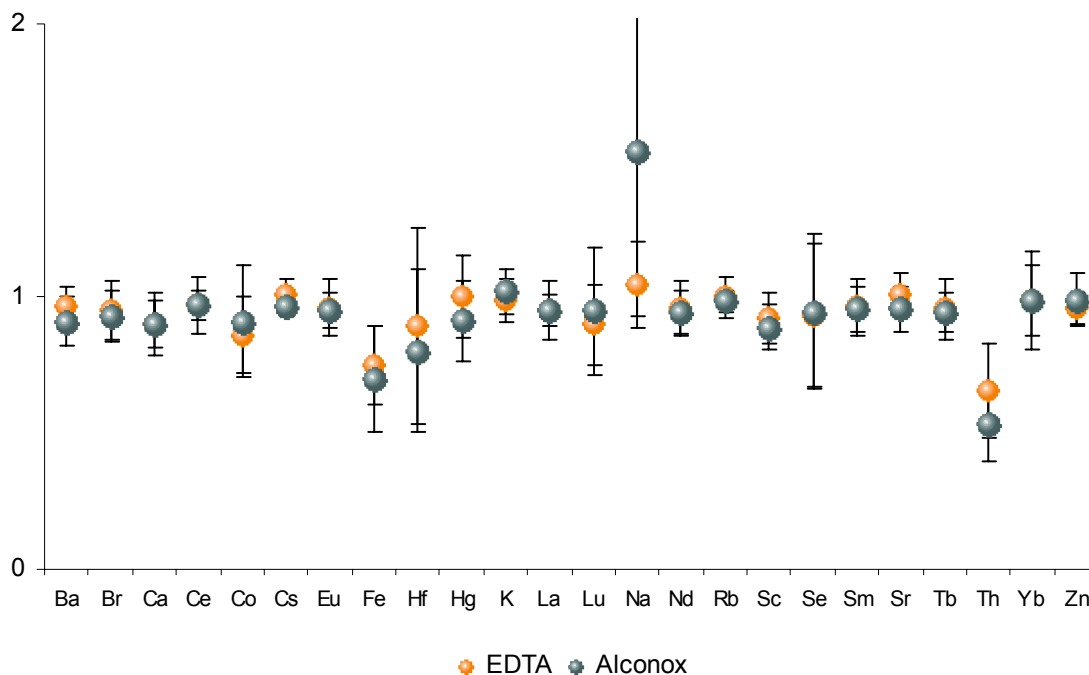


Figura 6.2 - Concentrações de Fe e Sc obtidas nas folhas lavadas por dois diferentes procedimentos. As barras de erro referem-se às incertezas analíticas. Atri = *Alchornea triplinervia*, Casc = *Cryptocarya aschersoniana*, Ccan = *Cabralea canjerana*, Eedu = *Euterpe edulis*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*. Os números após as abreviaturas dos nomes das espécies referem-se aos diferentes indivíduos amostrados

A Tabela 6.5 mostra a matriz de correlação de Pearson juntamente com os valores de probabilidade para cada correlação. Observou-se a forte correlação ($r = 0,70$; $P < 0,05$) entre Fe e Th, enquanto Fe e Sc não apresentaram correlação significativa em nível de 95% de confiança. Isso comprova fonte diferenciada, ou melhor, absorção diferenciada de Sc pelas plantas analisadas. Os elementos significativamente correlacionados com Sc em nível de 95% de confiança foram Br, Eu, Rb, Se, Sm e Tb. De fato, La teve correlações significativas (95% de confiança) com Ce, Co, Nd e Yb. A absorção de Sc pode estar relacionada com a absorção de lantanídeos (Wytttenbach et al., 1994; Wytttenbach & Tobler, 2002), contudo existe a particularidade desse conjunto de dados de Sc estar correlacionado apenas com alguns lantanídeos de massa atômica mais elevada como Eu e Tb, enquanto a correlação com Yb não foi observada (Tabela 6.5).

Tabela 6.5 - Matriz de correlação de Pearson para as concentrações de elementos químicos nas folhas lavadas com água. Os valores em negritos são correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La	Lu	Na	Nd	Rb	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn
Ba	1,00																							
Br	0,01	1,00																						
Ca	-0,25	0,41	1,00																					
Ce	0,31	0,06	-0,78	1,00																				
Co	0,74	-0,07	-0,61	0,76	1,00																			
Cs	-0,08	0,35	-0,43	0,66	0,24	1,00																		
Eu	0,72	0,41	-0,33	0,69	0,77	0,23	1,00																	
Fe	-0,01	-0,14	-0,63	0,56	0,18	0,64	0,11	1,00																
Hf	0,59	-0,35	-0,12	-0,01	0,21	-0,18	0,18	0,40	1,00															
Hg	-0,09	-0,70	-0,10	-0,12	-0,11	-0,59	-0,17	-0,02	0,35	1,00														
K	0,08	0,59	0,10	-0,05	0,05	0,06	0,25	-0,32	-0,42	-0,53	1,00													
La	0,61	0,09	-0,69	0,93	0,89	0,46	0,87	0,42	0,18	-0,09	0,01	1,00												
Lu	-0,02	0,63	0,71	-0,46	-0,28	-0,38	0,13	-0,70	-0,30	-0,17	0,67	-0,31	1,00											
Na	-0,55	0,08	0,44	-0,46	-0,71	0,18	-0,62	0,04	-0,05	-0,06	0,01	-0,63	0,19	1,00										
Nd	0,73	0,24	-0,52	0,83	0,89	0,36	0,96	0,27	0,22	-0,16	0,13	0,97	-0,11	-0,64	1,00									
Rb	0,16	0,53	-0,32	0,40	0,22	0,63	0,39	0,31	-0,14	-0,62	0,74	0,36	0,18	0,14	0,38	1,00								
Sc	0,32	0,75	-0,06	0,53	0,35	0,66	0,69	0,13	-0,14	-0,58	0,40	0,55	0,26	0,02	0,64	0,69	1,00							
Se	0,44	0,52	-0,08	0,40	0,27	0,66	0,50	0,51	0,41	-0,54	0,03	0,45	-0,10	0,11	0,52	0,53	0,74	1,00						
Sm	0,72	0,38	-0,37	0,73	0,79	0,27	1,00	0,16	0,20	-0,16	0,22	0,90	0,08	-0,62	0,97	0,39	0,69	0,52	1,00					
Sr	-0,13	0,31	0,94	-0,84	-0,62	-0,58	-0,29	-0,62	0,06	0,06	0,19	-0,70	0,77	0,46	-0,51	-0,24	-0,12	-0,11	-0,34	1,00				
Tb	0,71	0,49	-0,19	0,59	0,71	0,14	0,99	-0,01	0,14	-0,18	0,32	0,79	0,28	-0,59	0,91	0,36	0,69	0,46	0,98	-0,16	1,00			
Th	-0,06	-0,26	-0,17	-0,09	-0,23	0,24	-0,32	0,72	0,63	0,05	-0,23	-0,15	-0,41	0,46	-0,22	0,20	-0,19	0,38	-0,28	-0,05	-0,38	1,00		
Yb	0,02	0,66	0,60	-0,32	-0,20	-0,33	0,27	-0,62	-0,27	-0,12	0,68	-0,17	0,98	0,11	0,02	0,25	0,35	-0,05	0,21	0,69	0,40	-0,42	1,00	
Zn	-0,20	-0,43	-0,68	0,44	0,03	0,59	-0,20	0,88	0,26	0,11	-0,42	0,22	-0,83	0,22	0,01	0,19	-0,06	0,25	-0,14	-0,66	-0,34	0,68	-0,78	1,00

Os resultados do teste t para dados pareados (Tabela 6.6) indica que, em nível de 95% de confiança, as concentrações de Ba, Br, Ce, Co, Cs, Eu, Fe, Hf, La, Na, Nd, Sc, Th foram diminuídas nas folhas lavadas comalconox em comparação com aquelas obtidas no tratamento água. O teste t, quando averiguadas as prerrogativas de normalidade dos desvios, é uma estatística robusta para a detecção de diferenças significativas entre médias pareadas. Considerando a lavagem com EDTA, foram detectadas diferenças significativas para Ca, Co, Fe, La, Sc, Th e Zn em nível de 95% de confiança. Entre os tratamentoalconox e EDTA houve diferenças significativas em nível de 95% de confiança para Ba, Cs, Fe, Hg, Na e Th. Considera-se que os diferentes tratamentos de lavagem possuem capacidade diferenciada na remoção de Fe e Th, sendoalconox mais eficiente na lavagem da terra aderida às folhas.

Tabela 6.6 - Probabilidades resultantes da aplicação do teste t para médias pareadas. Os valores destacados indicam, em nível de 95% de confiança, que as médias pareadas diferem entre si.

Comparação entre tratamentos	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La
Água -alconox	0,005	0,046	0,086	0,035	0,010	0,014	0,048	0,001	0,050	0,054	0,182	0,020
Água - EDTA	0,160	0,062	0,004	0,242	0,002	0,471	0,120	0,000	0,159	0,402	0,319	0,045
Alconox - EDTA	0,027	0,341	0,235	0,083	0,207	0,005	0,308	0,045	0,263	0,037	0,088	0,107
Comparação entre tratamento	Lu	Na	Nd	Rb	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn
Água -alconox	0,252	0,001	0,034	0,164	0,003	0,094	0,108	0,221	0,053	0,001	0,358	0,175
Água - EDTA	0,091	0,226	0,139	0,432	0,026	0,079	0,118	0,435	0,123	0,001	0,186	0,028
Alconox - EDTA	0,225	0,003	0,102	0,224	0,301	0,342	0,357	0,285	0,345	0,018	0,251	0,411

As concentrações dos elementos Ce, Fe, La, Sc, Sm e Th foram avaliadas a partir da estatística T^2 de Hottelling para médias pareadas multivariadas, sendo que os valores obtidos foram 158 e 98 para as diferenças água-alconox e água-EDTA, respectivamente. Com o valor tabelado de 541 (em nível de 95% de confiança), há indícios estatísticos de que os diferentes procedimentos de lavagem não afetam as concentrações dos elementos avaliados multivariadamente.

Os resultados obtidos da limpeza das folhas proporcionada pelos diferentes tratamentos testados possibilitaram estabelecer que as espécies apresentam algum mecanismo de acumulação. A acumulação de elementos terras-raras é comum em pteridófitas (Koyama et al., 1987), entretanto, mesmo com uma ordem de magnitude

menor, a espécie *Eugenia melanogyna* também desenvolve algum mecanismo de acumulação. O experimento para a obtenção da concentração endógena dos diversos elementos químicos incluindo Sc tanto utilizandoalconox como EDTA foi considerado satisfatório. A potencialidade da utilização de Th ao invés de Sc como traçador de terra aderida às folhas foi evidenciada devido à sua forte correlação com Fe (Tabela 6.5).

6.3.3 Concentrações corrigidas por elementos traçadores

De acordo com o experimento realizado por Ferrari et al. (2006) utilizando as folhas das espécies arbóreas mais abundantes da parcela permanente, as concentrações endógenas médias de Sc atingiram até 0,014 mg kg⁻¹ para a maior parte das espécies. As exceções foram *Alsophilla sternbergii*, *Cousarea contracta*, *Eugenia melanogyna*, *Eugenia mosenii* e *Rudgea jasminoides*, cujas concentrações foram superiores a 0,022 mg kg⁻¹ (Tabela 6.7). A aplicação da correção das concentrações utilizando o elemento traçador Sc apresentou limitações. Os erros envolvidos foram extremamente elevados de modo a obter-se concentrações negativas (Ferrari et al., 2006).

Tabela 6.7 - Concentrações de Sc (mg kg^{-1}) nas folhas lavadas com EDTA e água destilada

Espécie	Média	IC
<i>Alsophila sternbergii</i>	0,22	0,10 – 0,34
<i>Bathysa australis</i>	0,0099	0,0014 – 0,019
<i>Calycorectes australis</i>	0,005	0,003 – 0,007
<i>Chrysophyllum inornatum</i>	0,0039	0,0018 – 0,0061
<i>Chrysophyllum viride</i>	0,011	0,007 – 0,015
<i>Coussarea contracta</i>	0,092	0,033 – 0,150
<i>Endlicheria paniculata</i>	0,014	0,001 – 0,027
<i>Eugenia cuprea</i>	0,014	0,012 – 0,017
<i>Eugenia melanogyna</i>	0,154	0,019 – 0,288
<i>Eugenia mosenii</i>	0,022	0,008 – 0,037
<i>Euterpe edulis</i>	0,008	0,003 – 0,012
<i>Garcinia gardneriana</i>	0,006	0,003 – 0,009
<i>Gomidesia flagellaris</i>	0,006	0,004 – 0,009
<i>Guapira opposita</i>	0,013	0,007 – 0,019
<i>Hyeronima alchorneoides</i>	0,004	0,002 – 0,005
<i>Marlierea suaveolens</i>	0,009	0,008 – 0,011
<i>Marlierea tomentosa</i>	0,009	0,005 – 0,014
<i>Neomitranthes glomerata</i>	0,006	0,003 – 0,009
<i>Rudgea jasminoides</i>	0,0222	0,0023 – 0,042
<i>Tetrastylidium grandifolium</i>	0,011	0,007 – 0,0016
<i>Virola bicuhyba</i>	0,0034	0,0008 - 0,0059

IC = intervalo de confiança 95%

Fonte: Ferrari et al. (2006)

O estudo de correlação utilizando a Equação (2) proposta por Wyttenbach & Tobler (2002) produziu resultados mais condizentes utilizando-se Th como traçador de solo (Tabela 6.8). O valor do coeficiente angular foi 0,686, enquanto as regressões a partir de Hf e Sc, tiveram coeficientes de 0,493 e 0,389, respectivamente. De acordo com as premissas do modelo, valores do coeficiente angular mais próximos a 1 são mais interessantes na busca de um elemento traçador. Esse fato é facilmente visualizado por meio das Figuras 6.3 a 6.5, que mostram os gráficos entre os valores observados e esperados dos ajustes lineares entre os pares Fe-Hf (Figura 6.3), Fe-Sc (Figura 6.4) e Fe-Th (Figura 6.5). Para o par Fe-Th a inclinação da curva é acentuada, ilustrando a correlação mais elevada entre esses elementos químicos.

Tabela 6.7 - Resultados do ajuste linear entre os logaritmos das concentrações de Fe e dos elementos traçadores. P = probabilidade

Traçador	a		b	
	Valor	P	Valor	P
Hf	6,72	<0,0001	0,493	<0,0001
Sc	6,09	<0,0001	0,389	<0,0001
Th	7,28	<0,0001	0,686	<0,0001

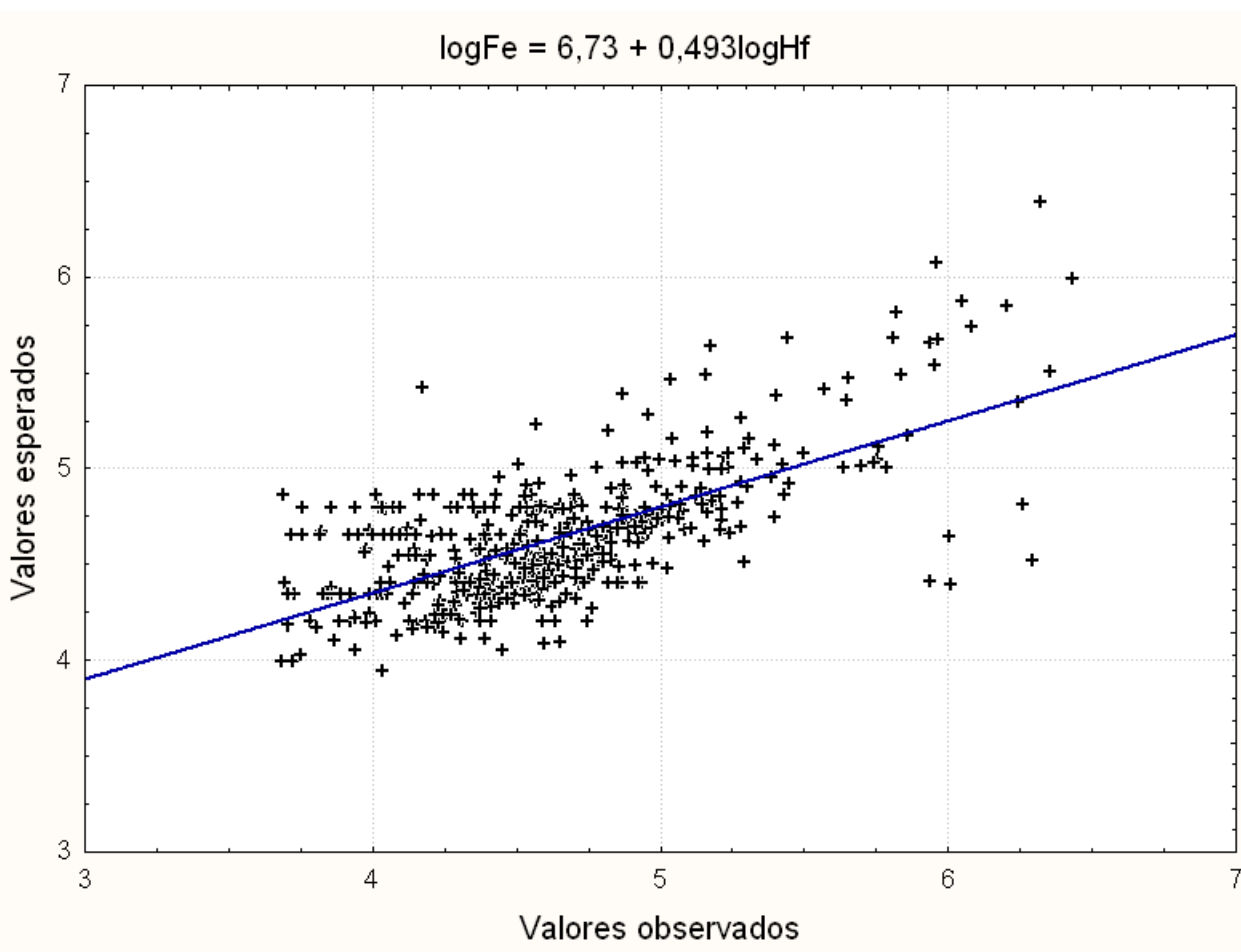


Figura 6.3 - Gráfico de dispersão entre os valores esperados e obtidos pelo ajuste da regressão linear utilizando Hf como traçador de terra aderida às folhas

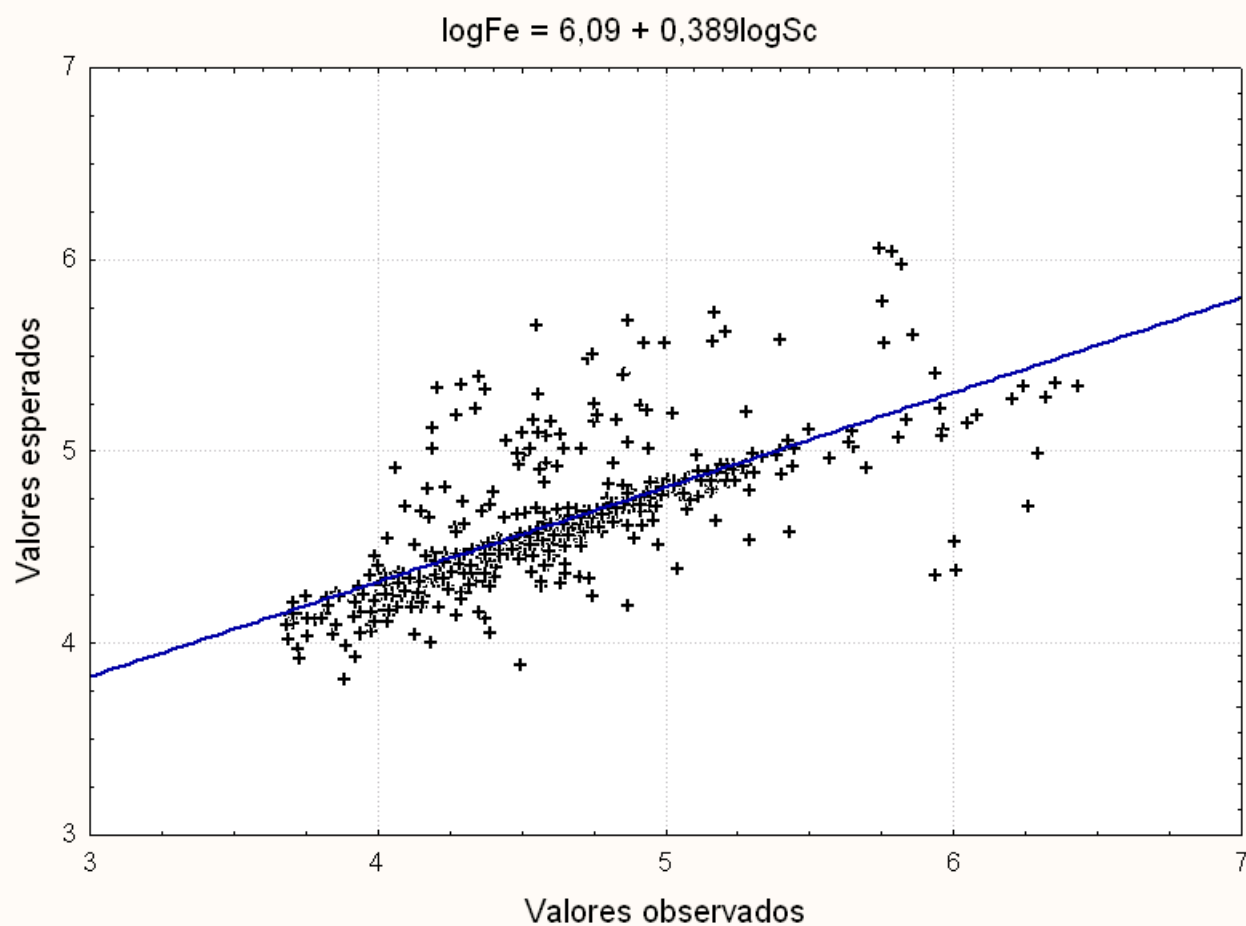


Figura 6.4 - Gráfico de dispersão entre os valores esperados e obtidos pelo ajuste da regressão linear utilizando Sc como traçador de terra aderida às folhas

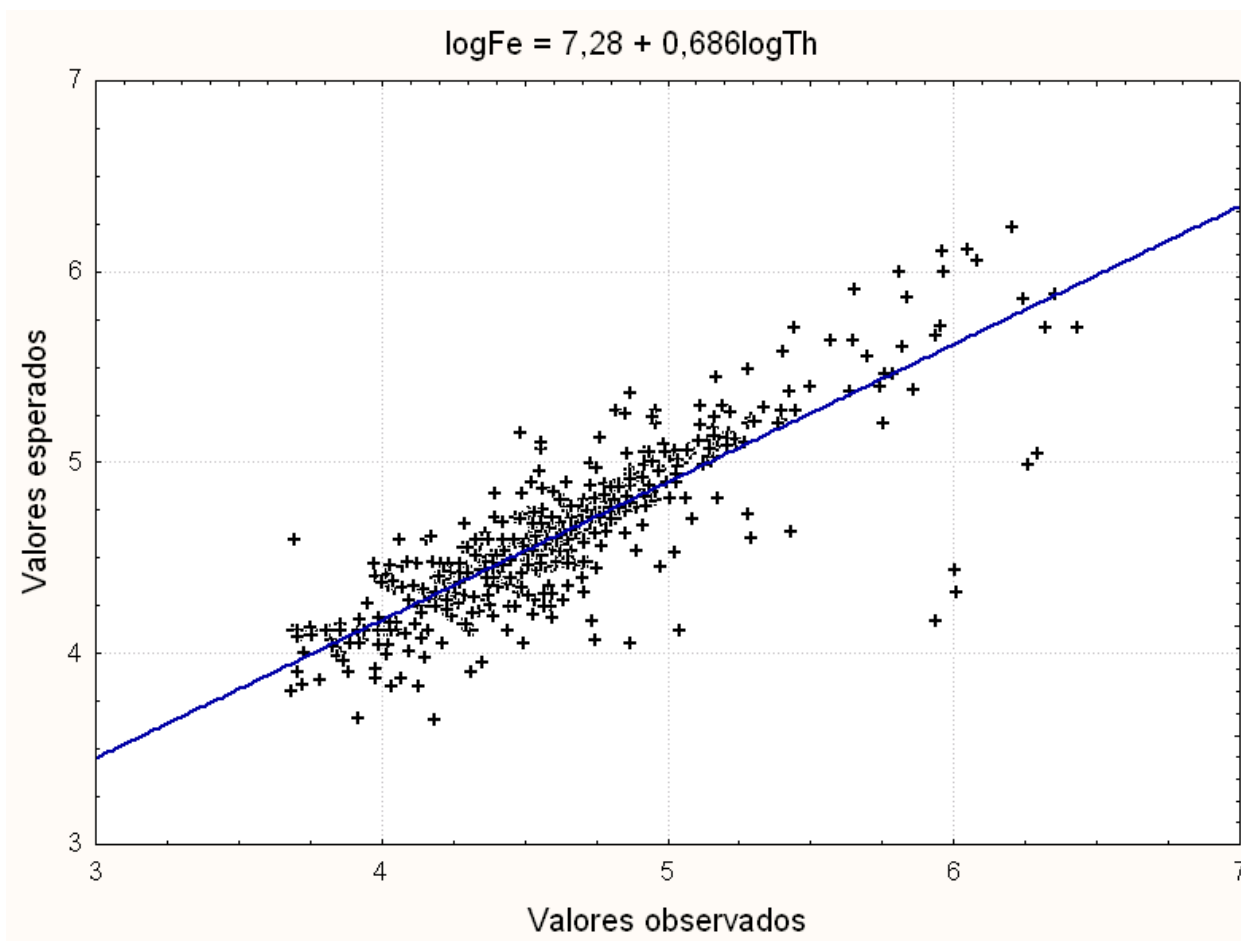


Figura 6.5 - Gráfico de dispersão entre os valores esperados e obtidos pelo ajuste da regressão linear utilizando Th como traçador de terra aderida às folhas

Assim, a razão de concentração folha/solo de Th foi utilizada na correção das concentrações determinadas nas folhas devido à contaminação da superfície utilizando as Equações (3) e (4). Este procedimento foi considerado satisfatório (Figura 6.6), uma vez que não foram obtidas concentrações negativas ou de valores supeitos como encontrado ao utilizar-se de Sc como traçador (Ferrari et al., 2006). Cabe ressaltar que os valores elevados das concentrações de Fe foram considerados pontos fora de controle (*outliers*), pois não estão relacionados com uma espécie bioacumuladora e sim com folhas de difícil limpeza como as de *Euterpe edulis*.

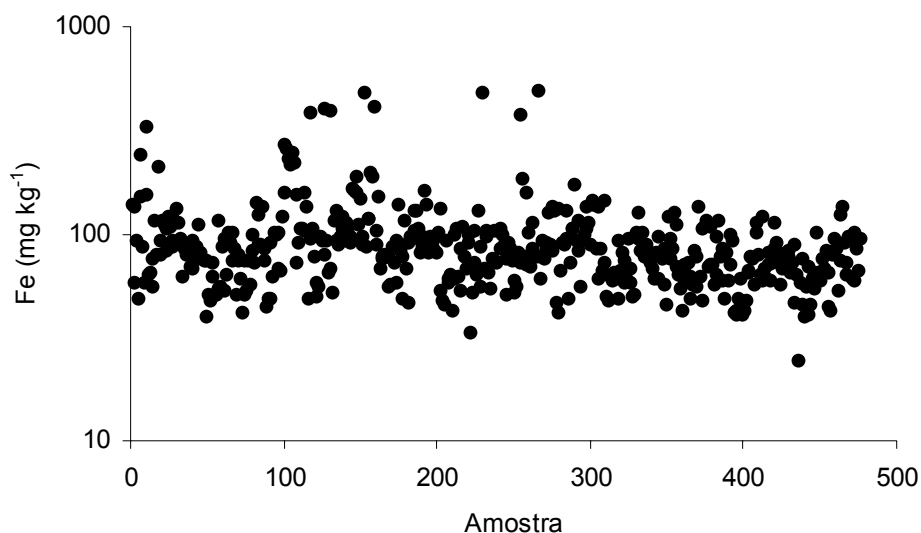


Figura 6.6 - Gráfico de dispersão entre os valores das concentrações de Fe corrigidas a partir de Th nas amostras de folhas analisadas no decorrer desse estudo

6.4 Conclusões

A lavagem com EDTA foi suficiente para a retirada de partículas exógenas às folhas. As concentrações obtidas para Fe de até 100 mg kg^{-1} podem ser consideradas como endógenas. Considerando a limpeza das folhas proporcionada pelos diferentes tratamentos testados (Alconox e EDTA), é evidente que as espécies *Alsophilla sternbergii* e *Eugenia melanogyna* apresentam mecanismo de acumulação diferenciada de Cs, Sc e lantanídeos, além de proporcionar as concentrações endógenas desses elementos químicos. A utilização de Th como traçador de terra aderida às folhas ao invés de Sc foi comprovada a partir do estabelecimento de ajustes lineares. Diferentemente de Sc, a correção empregando Th não gerou concentrações negativas ou supeitas. Com isso, as demais análises incluindo a ciclagem de elementos químicos puderam ser realizadas com as concentrações corrigidas, minimizando-se a interferência da contaminação da superfície de folhas com as partículas de terra.

6.5 Referências bibliográficas

- BACCHI, M. A.; FERNANDES, E. A. N. Quantu – design and development of a software package dedicated to k_0 -standardized NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.3, p.577-582, 2003.
- BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; OLIVEIRA, H. A Brazilian experience on k_0 standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, n.1, p.217-222, 2000.
- MARKERT, B. The elemental composition of vegetation and the possible incidence of soil contamination of samples. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.121-128, 1995.
- CHIARENZELLI, J.; ASPLER, L.; DUNN, C.; COUSENS, B.; OZARKO, D.; POWIS, K. Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada. **Applied Geochemistry**, v.16, n.2, p.245-270, 2001.
- ERNST, W.H.O. Sampling of plant material for chemical analysis. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.15-24, 1995.
- FERNANDES, E.A.N. Dirt in cane removal influenced by soil characteristics. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.216, n.2, p.285-288, 2002.
- FERNANDES, E.A.N. Scandium as tracer in the sugar and alcohol agroindustry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.168, n.1, p.41-46, 1993.
- FERRARI, A. A.; FRANÇA, E. J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A. Surface contamination effects on leaf chemical composition in the Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2006. In print.
- FRANÇA, E. J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A.; TAGLIAFERRO, F. S. Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1-2, p. 21-26, 2002.

FRANÇA, E. J.; BACCHI, M. A.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; GANDOLFI, S. Mata de Santa Genebra, SP, Brazil: Can mineral cycling in urban forestry fragment reveal anthropogenic activities? **Biomonitoring Of Atmospheric Pollution With Emphasis On Trace Elements Biomap II IAEA Tecdoc**, Austria, v. 1338, p. 308-316, 2003a.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A. Ni-Cr alloy as neutron flux monitor: composition and homogeneity assessment by NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.1, p.113-115, 2003b.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES. R.R.; VERBURG, T.G. Inorganic chemical elements of native trees of the Atlantic Forest. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.102, p.349-357, 2005.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.49, p.579-592, 2004.

HAO, S.; XIAORONG, W.; QIN, W.; HUATING, W.; LIANSHENG, W. The effects of chemical species on bioaccumulation of rare earth elements in wheat grown in nutrient solution. **Chemosphere**, v.35, n.8, p.1699-1707, 1997.

HAYNES, R.J.; GOH, K.M. Review on physiological pathways of foliar absorption. **Scientia Horticulturae**, v.7, p.291-303, 1977.

HINTON, T.G.; KOPP, P.; IBRAHIM, S.; BUBRYAK, I.; SYOMOV, A.; TOBLER, L.; BELL, C. A comparison of techniques used to estimate the amount of resuspended soil on plant surfaces. **Health Physics**, v.98, n.4, p.523-531, 1995.

JOHNSON, R.A.; WICHERN, D.W. **Applied multivariate statistical analysis**. New Jersey: Prentice Hall, 1998. 816p.

JORDAN, C. **Nutrient cycling in tropical forest ecosystems**. New York: John Wiley & Sons, 1985. 190 p..

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Florida: Boca Raton, 1984. 315p.

KOYAMA, M.; SHIRAKAWA, M.; TAKADA, J.; KATAYAMA, Y.; MATSUBARA, T. Trace elements in land plants: concentration ranges and accumulators of rare earths, Ba, Ra, Mn, Fe,

Co and heavy halogens. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.112, n.2, p.489-506, 1987.

KUCERA, J.; MADER, P.; MIHOLOVÁ, D.; CIBULKA, J.; FALTEJSEK, J.; KORDÍK, D.

LITTLE, P. A study of heavy metal contamination of leaf surfaces. **Environmental Pollution**, v.5, p.159-172, 1973.

MARKERT, B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.45-61, 1995.

MIYAMOTO, Y.; KAJIKAWA, A.; ZAIDI, J.H.; NAKANISHI, T.; SAKAMOTO, K. Reply to the comment by A. Wytenbach and L. Tobler and correction for errata on "Minor and trace element determination of food spices and pulses of different origins by NAA and PAA". **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.247, n.2, p.459-463, 2001.

PETERSEN, L.; MINKKINEN, P.; ESBENSEN, K.H. Representative sampling for reliable data analysis: Theory of Sampling. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.77, p.261-277, 2005.

PROSPERO, J.M.; OLMEZ, I.; AMES, M. Al and Fe in PM 2.5 and PM 10 suspended particles in South-Central Florida: The impact of the long range transport of African mineral dust. **Water, Air & Soil Pollution**, v.125, n.1, p.291-317, 2001.

SARRÍEZ, G.A. **Controle estatístico da qualidade para impurezas minerais em carregamentos de cana-de-açúcar**. 1997. 88p. Tese (Doutorado em Ciências, área de concentração Energia Nuclear), Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 1997.

SANTIER, S.; CHAMEL, A. Reassessment of the role of cuticular waxes in the transfer of organic molecules through plant cuticles. **Plant Physiology and Biochemistry**, v.36, n.3, p.225-231, 1998.

SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT Guide for personal computers**. 6 ed. Cary: SAS Institute, 1996. 1028p.

SHTANGEEVA, I.; AYRAULT, S.; JAIN, J. Scandium bioaccumulation and its effect on uptake of macro- and trace elements during initial phases of plant growth. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.50, n.6, p.877-884, 2004.

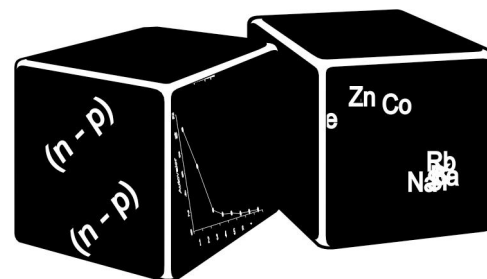
SHTANGEEVA, I.; AYRAULT, S.; JAIN, J. Thorium uptake by wheat at different stages of plant growth. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.81, p.283-293, 2005.

SUBBARAO, G.V.; ITO, O.; BERRY, W.L.; WHEELER, R.M. Sodium – a functional plant nutrient. **Critical Reviews in Plant Sciences**, v.22, n.5., p.391-416, 2003.

WYTTENBACH, A.; SCHLEPPI, P.; BUCHER, J.; FURRER, V.; TOBLER, L. The accumulation of the rare earth elements and of scandium in successive needle age classes of Norway spruce. **Biological Trace Element Research**, v.41, n.1-2, p.13-29, 1994.

WYTTENBACH, A.; TOBLER, L. Effect of surface contamination on results of plant analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.29, n.7&8, p.809-823, 1998.

WYTTENBACH, A.; TOBLER, L. Soil contamination in plant samples and in botanical reference materials: signature, quantification and consequences. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.254, n.1, p.165-174, 2002.



7 ANÁLISE FATORIAL

7.1 Considerações iniciais

A análise estatística multivariada teve crescimento mais acentuado nas últimas décadas devido principalmente aos estudos de poluição ambiental (Ratha & Sahu, 1993; Schleppi et al., 2000; Reis, 2001; Schröder & Pesch, 2004; Zhang, 2005). Nas técnicas analíticas multielementares diversas variáveis (elementos químicos) são estudadas simultaneamente e suas intercorrelações (Schleppi et al., 2000), tornando-se necessária a estatística multivariada para a avaliação completa do conjunto de dados. No caso de biomonitores, por exemplo, ao invés de avaliar-se cerca de 40 elementos químicos, empregam-se apenas dez fatores calculados por meio de estatística multivariada (Reis, 2001). A cada fator estão correlacionados diversos elementos químicos, sendo a redução no número de variáveis uma das principais vantagens da estatística multivariada (Johnson & Weichern, 1998). Baseando-se em cada fator, é possível reconhecer as possíveis fontes de elementos químicos (Reis, 2001).

As premissas da estatística multivariada são praticamente idênticas às da estatística univariada clássica no que tange à normalidade multivariada dos dados e à homoscedasticidade de variâncias demonstrada pela igualdade das matrizes de covariância (Johnson & Weichern, 1998). Existem correções apropriadas no caso de matrizes de covariâncias desiguais e, quando necessário, pode ser aplicada transformação de dados para aproximar sua distribuição à normalidade multivariada (Johnson & Weichern, 1998; Schleppi et al., 2000). Todavia, a normalidade multivariada é dificilmente comprovada para um número de variáveis maior que 2, por isso procura-se assegurar um número $(n - p)$ suficientemente grande para um conjunto de n amostras com p variáveis (Johnson & Weichern, 1998).

Dentre as técnicas estatísticas multivariadas, a análise fatorial é empregada nos estudos de biomonitoração, pois não requer informação prévia do conjunto de dados. O cálculo das cargas fatoriais dos fatores, possibilita possíveis a identificação de fontes de poluição, a definição da composição química das fontes e a determinação da contribuição de cada fonte ao nível de poluição total (Alpert & Hopke, 1980; Hopke, 1988; Kuik et al., 1993; Reis, 2001). Cabe ressaltar que, no caso de folhas de espécies arbóreas, é comum a identificação de elementos provenientes da contaminação da superfície de folhas com terra, elementos com comportamento fisiológico semelhantes (família IA, IIA e lantanídeos), além da identificação daqueles correlacionados, embora sua relação não seja totalmente explicável em termos de funções fisiológicas ou fontes emissoras (França et al., 2004; França et al., 2005).

Algumas questões envolvendo a validade e a confiabilidade do modelo fatorial não são completamente esclarecidas, tais como a determinação das incertezas da solução e a escolha do número de fatores a serem utilizados, que é fundamental para o correto reconhecimento das fontes (Kuik et al., 1993). Diversos métodos de estimação são utilizados, sendo o de componentes principais mais facilmente obtido, que é baseada nos resultados dos autovalores da matriz de covariâncias. Todavia, seguindo as estratégias de análise fatorial propostas por Johnson & Weichern (1998), faz-se necessário testar outros métodos mais robustos como o de máxima verossimilhança, que minimiza a matriz de resíduos do modelo fatorial com relação à solução por componentes principais (Johnson & Weichern, 1998).

Por outro lado, nenhum dos métodos explicitados acima é capaz de levar em consideração as incertezas do conjunto de dados nem as variâncias devido ao acaso para a estimativa das incertezas da solução, sendo que essas são obtidas pela análise fatorial pela técnica de Monte Carlo com transformação alvo - TTMCF (Kuik et al., 1993; Reis, 2001). A técnica de Monte Carlo baseia-se na geração de conjuntos de dados modificados aleatoriamente a partir dos valores de incerteza (Mainly, 2004). As justificativas sugeridas para a abordagem de Monte Carlo na análise fatorial são explicadas a seguir (Mainly, 2004).

- (a) o delineamento experimental *a priori* envolveria a escolha aleatória das unidades amostrais para a avaliação das diferentes espécies vegetais
- (b) as amostras aleatórias são retiradas de distribuições de probabilidade idênticas como se todas as espécies apresentassem a mesma composição de elementos químicos (hipótese de nulidade)
- (c) a hipótese de nulidade implica que o mecanismo de geração dos dados (no caso da análise fatorial pela técnica de Monte Carlo) torna possível que todos os conjuntos de dados gerados sejam igualmente prováveis de ocorrer

Nesse capítulo, o modelo fatorial é descrito abordando-se os diferentes métodos de estimação a fim de aplicar a análise fatorial nos resultados das concentrações de elementos químicos determinados nos compartimentos Folha (Capítulo 8) e Solo (Capítulo 9). A utilização dessas técnicas foi conduzida por meio de programas estatísticos como o SAS (SAS Institute, 1996) e aquele desenvolvido no Reactor Institute of Delft – RID da Technolgy University of Delft – TUDelft, Holanda (Kuik et al., 1993). A determinação das cargas fatoriais e valores dos fatores reduziu o número de variáveis a serem estudadas. As fontes para os conjuntos de elementos químicos correlacionados foram avaliadas por meio das cargas fatoriais. Com os valores dos fatores, a sazonalidade das concentrações de elementos químicos nas folhas pôde ser avaliada conforme consta no Capítulo 8 Compartimento folha. Também se averiguou a distribuição dos elementos químicos no solo (Capítulo 9 Compartimento solo) da parcela permanente.

7.2 Modelo fatorial ortogonal – Componentes principais

A análise fatorial pode ser considerada uma extensão da análise por componentes principais, amplamente utilizada em estudos envolvendo elementos químicos (Reyment & Hirano, 1999; Schleppi et al., 2000; Simeonov et al., 2000; Zhang, 2006). Embora ambas busquem apresentar soluções que se aproximam da matriz de covariâncias dos dados original, a aproximação baseada no modelo fatorial é mais elaborada (Johnson & Weichern, 1998).

Considera-se um conjunto de dados de concentrações de p elementos químicos determinados em n unidades amostrais. A concentração do j -ésimo elemento ($j = 1 \dots p$) à i -ésima unidade amostral ($i = 1 \dots n$) é denominada x_{ij} . É conveniente transformar o conjunto de dados a variáveis padronizadas z_{ij} de acordo com a estimativa do desvio-padrão (σ_j) para cada p variável por

$$z_{ij} = (x_{ij} - \bar{x}_j) / \sigma_j \quad (1)$$

Como um resultado, z_{ij} tem média igual a zero e variância igual a 1. No modelo fatorial, z_{ij} é considerado como uma soma linear de m fatores comuns, com $m \leq p$, que leva em consideração as correlações entre as variáveis e uma única contribuição, que é específica para cada unidade amostral:

$$z_{ij} = \left(\sum_{k=1}^m a_{jk} f_{ik} \right) + d_j u_{ij} \quad (2)$$

Os coeficientes a_{jk} , que representam a correlação do elemento j com o fator k , são indicativos da composição elementar relativa do fator k . Esses coeficientes são usualmente denominados de cargas fatoriais. Os coeficientes f_{ik} dos m fatores são chamados de valores dos fatores, que representam a contribuição do fator k à amostra i . O produto $d_j u_{ij}$ representa o erro residual para a variável j na amostra i , que não é contabilizada pelos m fatores comuns.

Similarmente às variáveis padronizadas, z_{ij} , f_{ik} e u_{ij} possuem variância igual a 1, podendo ser relacionadas como

$$h_j^2 = \sum_{k=1}^m a_{jk}^2 \quad (3)$$

$$h_j^2 + d_j^2 = 1$$

A equação acima mostra como a variância total de cada variável j (que é normalizada a 1) está dividida em duas partes. A comunalidade h_j^2 representa a fração da variância da variável j que é explicada pelo modelo fatorial, enquanto a singularidade d_j^2 representa a fração não explicada da variância. A singularidade pode ser estimada a partir das variações medidas em escala local (isto é, medições repetidas dentro de uma mesma unidade amostral). Para o conjunto completo de dados, a Equação (2) pode ser expressa na forma de matriz:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{AF} + \mathbf{DU} \quad (6)$$

na qual,

$\mathbf{Z}$ = matriz $p \times n$ com componentes z_{ij}

$\mathbf{A}$ = matriz $p \times m$ com componentes a_{ijk}

$\mathbf{D}$ = matriz diagonal com componentes d_i na diagonal

$\mathbf{U}$ = matriz $p \times n$ com componentes u_{ij}

Assumindo a existência de m fatores comuns, uma primeira e direta solução para $\mathbf{A}$ é obtida pelo método fatorial por componentes principais, que consiste na diagonalização da matriz $\mathbf{C}$ $p \times p$ das correlações reduzidas entre elementos com os componentes:

$$c_{jk} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n z_{ij} z_{ik} - \delta_{jk} d_j^2 \quad (7)$$

na qual,

N = número de amostras

δ_{jk} = 1 para $j = k$

δ_{jk} = 0 para $j \neq k$

Se d_j^2 é igual a 0 para todo j , a análise é chamada de análise por componentes principais. Quando não há informação *a priori* sobre a singularidade, a análise por componentes principais é o único método para obter-se a primeira solução. O número

de fatores m é determinado, por exemplo, pela observação de ponto mínimo entre a magnitude entre o m -ésimo e o $(m+1)$ -ésimo autovalor da matriz de correlação $\mathbf{C}$ (Kuik et al., 1993; Johnson & Weichern, 1998).

No entanto, o método de estimação da máxima verossimilhança produz matriz de resíduos $\mathbf{U}$ menor que aquelas obtidas pelo método por componentes principais. Os detalhes desse método podem ser consultados em Johnson & Weichern (1998). Basicamente, o método estima as cargas fatoriais e as variâncias específicas por meio de um algoritmo implementado apenas em programas estatísticos de computadores como o SAS (SAS Institute, 1996). Para conjuntos de dados cujas variâncias são grandes para determinado elemento químico como é o caso de folhas de diversas espécies, esse método possui restrições.

Todas as cargas fatoriais obtidas por meio de uma transformação ortogonal têm a mesma habilidade de reproduzir a matriz de covariância ou de correlação. Pela álgebra de matrizes, uma transformação ortogonal corresponde a uma rotação rígida nos eixos das coordenadas. Por essa razão, a transformação das cargas fatoriais, assim como a transformação ortogonal dos valores dos fatores, é chamada rotação dos fatores.

Se $\hat{\mathbf{A}}$ é uma matriz $p \times m$ de cargas fatoriais estimadas obtidas por algum método como componentes principais ou máxima verossimilhança, então

$$\hat{\mathbf{A}}^* = \hat{\mathbf{A}}\mathbf{T}, \quad \text{na qual} \quad \mathbf{T}\mathbf{T}' = \mathbf{T}'\mathbf{T} = \mathbf{I} \quad (8)$$

na qual,

- $\hat{\mathbf{A}}^*$ = matriz de cargas fatoriais rotacionadas
- $\mathbf{T}$ = matriz de rotação ou transformação
- $\mathbf{T}'$ = matriz de transformação transposta
- $\mathbf{I}$ = matriz identidade

O método utilizado para a rotação dos fatores foi o *varimax* (Johnson & Weichern, 1998) para a análise fatorial por componentes principais e pela máxima verossimilhança, que seleciona a matriz de rotação $\mathbf{T}$ que faz com que o parâmetro V

da equação abaixo seja o maior possível, levando em consideração as comunalidades calculadas pela análise fatorial.

$$V \propto \sum_{j=1}^m \left(\begin{array}{c} \text{variância dos quadrados das cargas} \\ \text{para o } j\text{-ésimo fator} \end{array} \right) \quad (9)$$

Para o cálculo da maximização de V foi utilizado o algoritmo do programa estatístico SAS (SAS Institute, 1996) por meio do comando *varimax* para a rotação dos fatores.

7.2.1 Análise fatorial pela técnica de Monte Carlo com transformação alvo

A análise fatorial pela técnica de Monte Carlo com transformação alvo – TTMCFa foi desenvolvida no RID e utiliza a análise fatorial por componentes principais como a primeira solução da análise. Baseia-se na rotação dos fatores utilizando transformação alvo (Kuik et al., 1993) e na técnica de Monte Carlo para a estimativa das cargas fatoriais e seus respectivos erros.

A fim de aplicar a solução obtida, as cargas fatoriais de $\mathbf{A}$ devem ser transformadas a uma nova solução $\hat{\mathbf{A}}^* = \hat{\mathbf{A}}\mathbf{T}$, sendo $\mathbf{T}$ a matriz de transformação, que deve satisfazer as seguintes condições:

- as cargas fatoriais não devem conter teores de elementos negativos
- as cargas fatoriais devem explicar as correlações originais do conjunto de dados

Este procedimento de transformação é denominado transformação alvo e é característico da TTMCFa. Para essa transformação, deve-se especificar uma matriz alvo que deve ser mais ou menos semelhante à solução requisitada. A transformação $\mathbf{T}$ é calculada a partir do ajuste dos quadrados mínimos entre a matriz original e a matriz transformada das cargas fatoriais. Por processo iterativo, as diferenças entre a matriz alvo e a matriz da solução rotacionada devem ser pequenas (a diferença relativa para cada elemento da matriz deve ser menor que, por exemplo, 10^{-4}). Na prática, o

processo é finalizado depois de um número estabelecido (100) de iterações, tido como suficiente para todos os casos (Kuik et al., 1993).

Por causa da normalização definida pela Equação (1), as cargas fatoriais são obtidas em termos de correlações e assim possuem apenas significado matemático. Depois da transformação alvo, a solução final obtida $\hat{\mathbf{A}}^*$ deve ser transformada novamente em concentrações de elementos químicos pela multiplicação da linha j de $\hat{\mathbf{A}}^*$ pelo desvio padrão s_j . Dessa forma, os componentes $\hat{a}_{jk}^*$ representam a concentração do elemento químico j no fator k . Cada coluna de $\hat{\mathbf{A}}^*$ encontra-se, então, na escala da ordem de um total de 1.000.000:

$$\sum_{j=1}^p \hat{a}_{jk}^* = 1.000.000 \quad (k = 1 \dots m) \quad (10)$$

Alternativamente, as colunas de $\hat{\mathbf{A}}^*$ podem ser reduzidas a um valor de 100,0 para o chamado elemento piloto do fator, melhorando a interpretabilidade dos resultados. O elemento piloto é o elemento com maior carga na matriz de correlação, conseqüentemente é o mais característico elemento no fator (Kuik et al., 1993).

Na parte final da análise, a matriz de valores fatoriais $\mathbf{F}$ é determinada usando o método dos quadrados mínimos. Devido à padronização da Equação (1), para cada unidade amostral i o vetor de valores dos fatores $\bar{\mathbf{f}}$ com componentes $f_{i1} \dots f_{im}$, é obtido por

$$\bar{\mathbf{f}} = (\hat{\mathbf{A}}^* \mathbf{W} \hat{\mathbf{A}}^*)^{-1} \hat{\mathbf{A}}^* \mathbf{W} (\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}}) \quad (11)$$

na qual,

$\mathbf{W}$ = matriz diagonal composta pelo inverso do quadrado das incertezas das concentrações de elementos químicos

$\mathbf{x}$ = vetor das concentrações de elementos químicos

$\bar{\mathbf{x}}$ = vetor das médias das concentrações de elementos químicos

O propósito da técnica de Monte Carlo é usar a análise fatorial descrita acima para determinar as incertezas nas cargas resultantes, além de obter maior confiabilidade na solução da análise fatorial. A idéia básica é gerar um grande número (tipicamente 500) de conjunto de dados modificados $\mathbf{x}^*$, nos quais todas as concentrações são levemente alteradas aleatoriamente, realizando-se a análise fatorial a partir desse conjunto modificado. Os desvios aleatórios gerados são normalmente distribuídos e escolhidos de acordo com as incertezas providenciadas das concentrações dos elementos originais

$$x_{ij}^* = x_{ij} + u\Delta x_{ij} \quad (12)$$

na qual,

Δx_{ij} = incerteza total da concentração original

$u \sim N(0, 1)$

A estimativa das incertezas é de crucial importância para os cálculos de Monte Carlo e requer uma avaliação completa de todas as fontes possíveis de erro do conjunto de dados (Kuik et al., 1993; Wolterbeek & Verburg, 2002).

Cada $\mathbf{x}^*$ modificado é sujeito à análise fatorial, resultando em uma nova matriz de cargas fatoriais rotacionadas e uma nova matriz de valores dos fatores. O conjunto obtido de variâncias locais é utilizado em cada conjunto de dados modificado. Uma vez que cada coluna de $\hat{\mathbf{A}}^*$ pode ser unicamente relacionada com uma coluna de $\hat{\mathbf{A}}$, então ambas as matrizes representam o mesmo conjunto de cargas fatoriais e são, portanto, equivalentes. Quando o ângulo formado entre esses dois vetores for zero é indicativo de que os vetores são coincidentes. Conflitos podem ocorrer no caso em que uma coluna da matriz $\hat{\mathbf{A}}^*$ é equivalente à mesma coluna na matriz $\hat{\mathbf{A}}$.

Uma solução final para $\hat{\mathbf{A}}^*$ é obtida pelo cálculo da média e desvio padrão de cada parâmetro $\hat{a}_{jk}^*$ depois de todas as iterações realizadas. As cargas fatoriais médias são consideradas significativas se elas diferirem de zero para mais que 95% dos dados gerados. Usando cerca de 500 iterações, a reprodutibilidade dos resultados é considerada excelente (Kuik et al., 1993).

7.3 Metodologia

7.3.1 Amostragem

As folhas das espécies arbóreas mais abundantes (Tabela 7.1) foram coletadas em março de 2003, janeiro de 2004 e julho de 2004. As amostras de solos foram coletadas em pontos distribuídos em cruz sob a projeção das copas das árvores na profundidade de 0–10 cm durante as coletas de março de 2003 e julho de 2004.

Tabela 7.1 - Amostras de folhas coletadas em três épocas diferenciadas das espécies arbóreas mais abundantes da parcela permanente do Parque Estadual Carlos Botelho

Nome	Abreviatura	Família	Amostras folha	Amostras solo
<i>Alsophila sternbergii</i> *	Aste	Cyatheaceae	-	6
<i>Bathysa australis</i>	Baus	Rubiaceae	30	10
<i>Calycorectes australis</i>	Caus	Myrtaceae	16	9
<i>Chrysophyllum innornatum</i>	Cinn	Sapotaceae	8	8
<i>Chrysophyllum viride</i>	Cvir	Sapotaceae	20	9
<i>Coussarea contracta</i>	Ccon	Rubiaceae	5	5
<i>Endlicheria paniculata</i>	Epan	Lauraceae	22	10
<i>Eugenia cuprea</i>	Ecup	Myrtaceae	28	10
<i>Eugenia melanogyna</i>	Emna	Myrtaceae	19	8
<i>Eugenia mosenii</i>	Emii	Myrtaceae	17	8
<i>Euterpe edulis</i>	Eedu	Arecaceae	46	12
<i>Garcinia gardneriana</i>	Ggar	Clusiaceae	30	10
<i>Gomidesia flagellaris</i>	Gfla	Myrtaceae	30	10
<i>Guapira opposita</i>	Gopp	Nyctaginaceae	27	10
<i>Hyeronima alchorneoides</i>	Halc	Euphorbiaceae	30	9
<i>Marlierea suaveolens</i>	Msua	Myrtaceae	19	9
<i>Marlierea tomentosa</i>	Mtom	Myrtaceae	14	7
<i>Nectandra membranacea</i>	Nmem	Lauraceae	3	1
<i>Neomitranthes glomerata</i>	Nglo	Myrtaceae	20	9
<i>Rudgea jasminoides</i>	Rjas	Rubiaceae	20	8
<i>Tetrastylidium grandifolium</i>	Tgra	Olacaceae	27	9
<i>Virola bicuhyba</i>	Vbic	Myristicaceae	29	10
Total			460	167

* espécie não incluída nos cálculos da análise fatorial devido à composição química das folhas ser amplamente diferenciada para Cs, Sc e lantanídeos

7.3.2 Determinação de elementos químicos

As folhas foram lavadas em água de torneira, seguindo-se de secagem à 60 °C em estufa até peso constante, com conseguinte redução de granulidade até 0,5 mm (porosidade da peneira) em moinho de rotor de titânio com câmara em teflon para evitar contaminação das amostras com os metais de interesse analítico. As amostras de solos foram secas em estufa de circulação forçada à 105°C até peso constante, seguido de redução de granulidade de 1 mm em moinho de disco orbital.

Porções analíticas de aproximadamente 250 mg para folhas e 300 mg para solos foram transferidas para cápsulas de polietileno de elevada pureza fabricadas especialmente para irradiação com nêutrons pela Vrije Universiteit, Amsterdã, Holanda. Fragmentos de 10 mg de uma liga de Ni-Cr com concentração caracterizada dos elementos monitores e homogeneidade comprovada (França et al., 2003) foram intercalados entre as cápsulas para monitoração do fluxo de nêutrons térmicos durante a irradiação. No momento do encapsulamento, foram retiradas sub-porções das amostras para a determinação de umidade em estufas de circulação forçada, cujas concentrações foram corrigidas em base seca.

As amostras foram irradiadas em fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por um período de 8 horas para folhas e 4 horas para solos no Reator de Pesquisas IEA-R1m do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/SP). A detecção da radioatividade induzida realizou-se por meio de detectores de germânio hiperpuro fabricados pela EG&G ORTEC. As concentrações dos elementos químicos nas amostras e nos materiais de referência certificados foram determinados por método k_0 (Bacchi et al., 2000) a partir do pacote computacional Quantu (Bacchi & Fernandes, 2003).

7.3.3 Análise estatística

As Figuras 7.1 e 7.2 mostram os quantis das concentrações de elementos químicos obtidas nos compartimentos solo e folha respectivamente. Para a avaliação das concentrações de elementos químicos, as variáveis foram padronizadas conforme a Equação (1). O teste de Shapiro-Wilk foi utilizado para verificar a normalidade univariada dos dados seguido da averiguação da presença de pontos fora de controle

pelo procedimento INSIGHT do SAS (SAS Institute, 1996). De acordo com a necessidade, transformação logarítmica foi empregada para a aproximação das distribuição dos dados à normalidade multivariada.

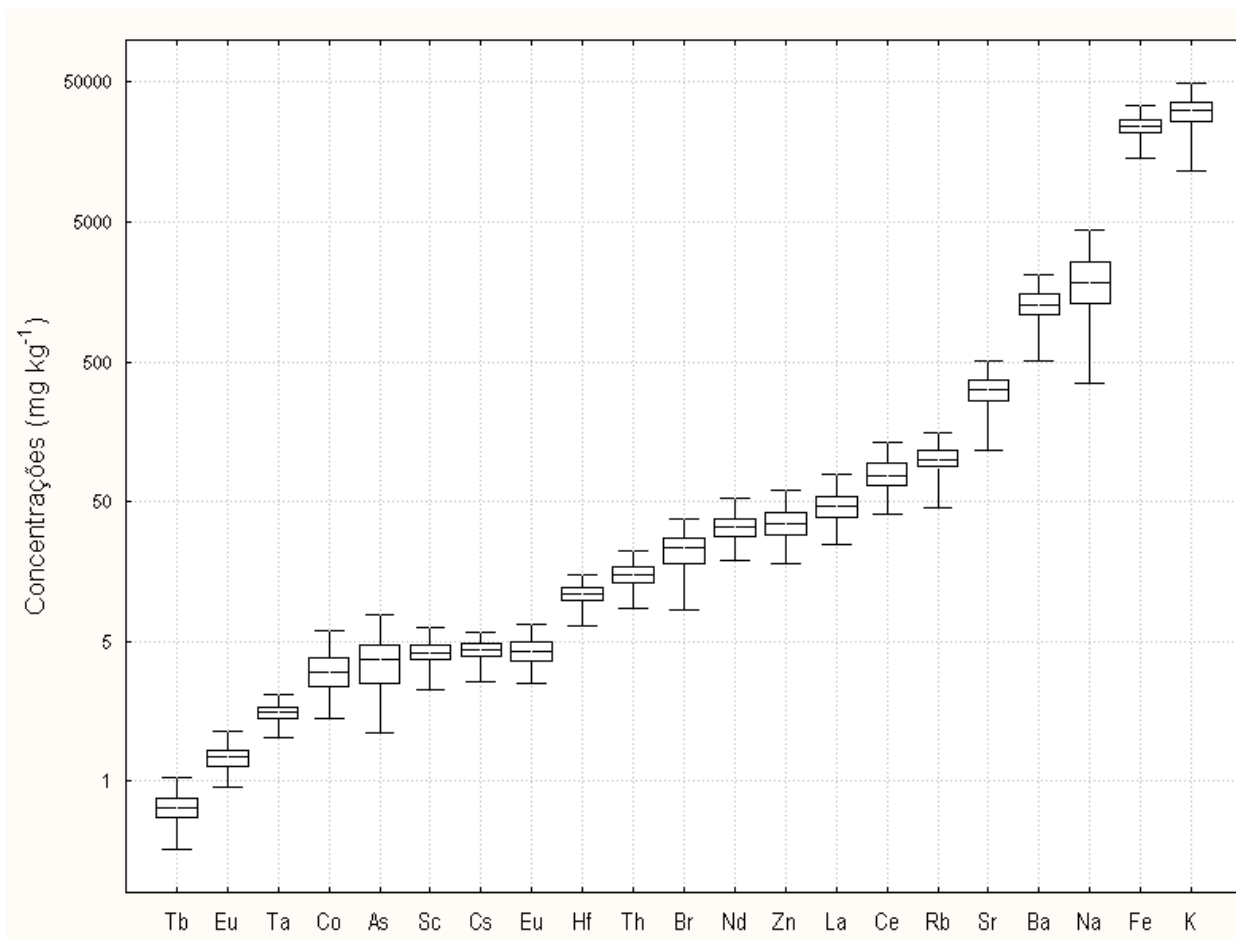


Figura 7.1 - Quantis das concentrações de elementos químicos determinados no solo da parcela permanente

As variáveis padronizadas foram submetidas à análise fatorial pela técnica de Monte Carlo que considera as incertezas nos cálculos das cargas fatoriais, por componentes principais e pelo método da máxima verossimilhança, de acordo com a Tabela 7.2. Utilizou-se do método descrito anteriormente (Kuik et al., 2003) para a definição do número de fatores a serem considerados.

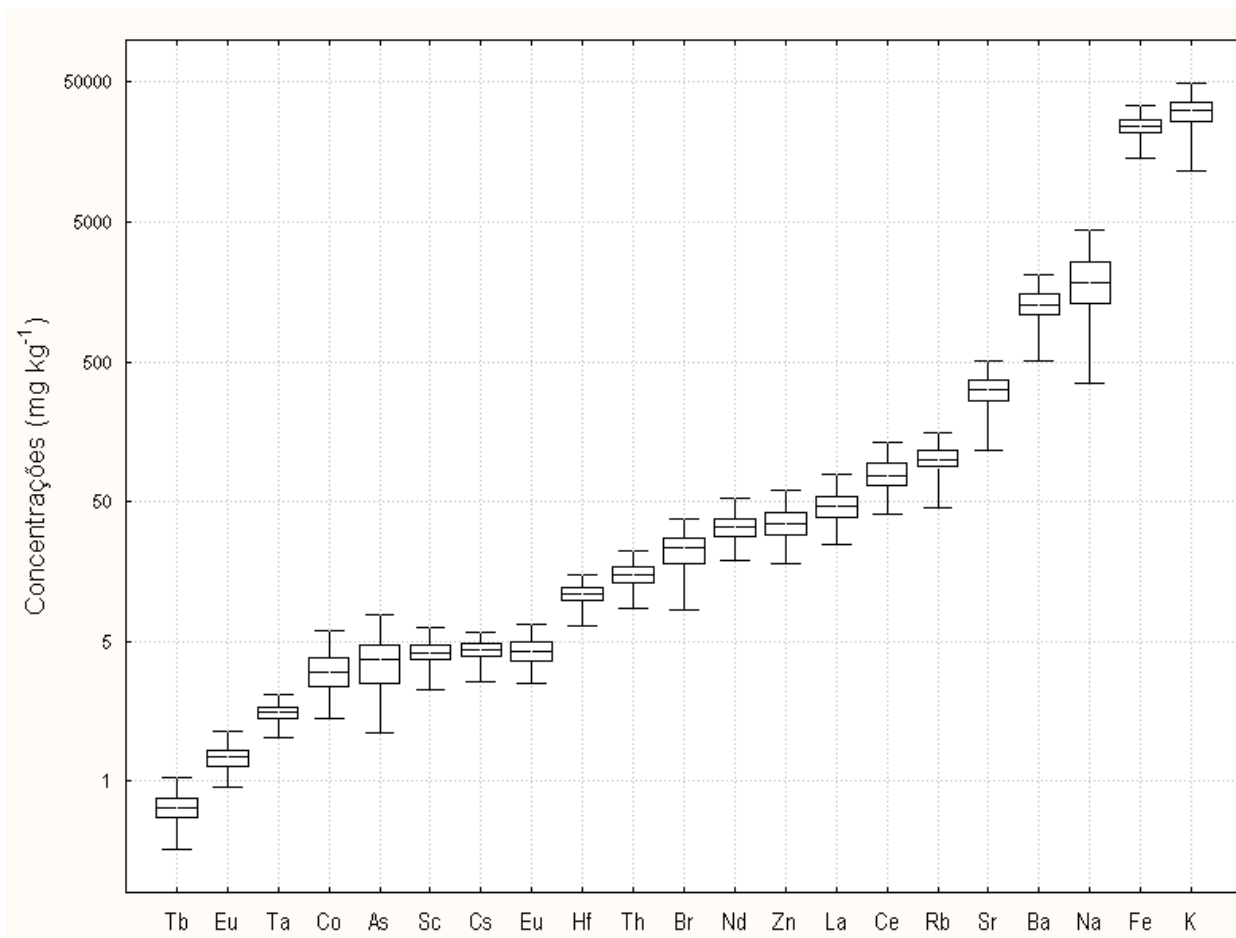


Figura 7.2 - Quantis das concentrações de elementos químicos determinados nas folhas das espécies

Tabela 7.2 - Estratégia da análise fatorial aplicada às concentrações padronizadas dos elementos químicos determinados nos compartimentos folha e solo na parcela permanente

Compartimento	Elementos químicos normalmente distribuídos	Método	Rotação de fatores	Número de fatores
solo	As, Ba, Br, Ce, Co, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Na, Nd, Rb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Zn	prin	<i>varimax</i>	4
		ml	<i>varimax</i>	4
folha	Ba, Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Na, Rb, Sc, Sr, Zn	prin	<i>varimax</i>	6
		TTMCFA	alvo	6

prin = componentes principais

ml = máxima verossimilhança

TTMCF = análise fatorial pela técnica de Monte Carlo com transformação alvo

7.4 Resultados e discussão

7.4.1 Concentrações de elementos químicos no compartimento solo

A Figura 7.4 mostra os autovalores da matriz de covariâncias das concentrações dos elementos químicos determinados nos solos calculados pelos métodos de componentes principais e de máxima verossimilhança. Observa-se que apenas quatro fatores foram suficientes para a aproximação da matriz de covariâncias original devido à queda drástica entre o primeiro e o quarto autovalores de ambas as aproximações.

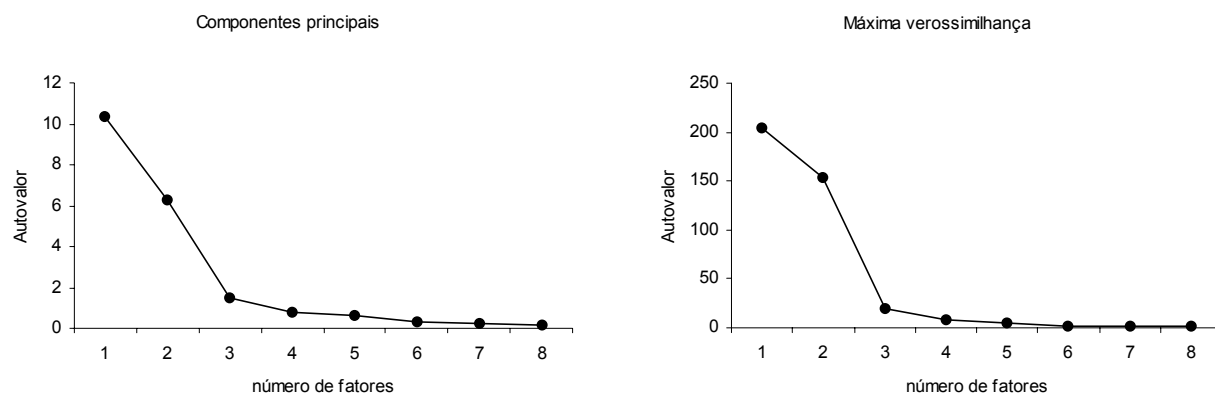


Figura 7.4 - Autovalores da matriz de covariâncias obtidos pelos métodos de componentes principais e máxima verossimilhança das concentrações de elementos químicos encontradas no solo

Na Tabela 7.3 estão apresentados os resultados da aplicação de análise fatorial por meio dos métodos de componentes principais e de verossimilhança máxima com rotação *varimax* (Johnson & Wichern, 1998) nas concentrações de elementos químicos determinados nos solos na camada de 0-10 cm. Pelas correlações entre elementos químicos, foi possível a redução de 21 variáveis (elementos químicos) para apenas 4 fatores. Foi notado um rearranjo entre os fatores 3 e 4 de acordo com as cargas fatoriais dos dois métodos utilizados (Tabela 7.3). Os elementos traçadores de terra Fe, Hf, Sc, Ta e Th passaram a constituir unicamente o fator 3 juntamente com As, com pequena correlação de Fe e Sc com o fator 1 pelo método da máxima verossimilhança. O elemento químico Zn também foi remanejado para três fatores (1, 2 e 4) ao invés de estar somente correlacionado com os fatores 1 e 2 no método componentes principais.

Considerando a vantagem de minimizar a matriz de resíduos (Johnson & Weichern, 1998) e o melhor posicionamento dos elementos químicos nos fatores, as cargas fatoriais da análise fatorial pelo método de máxima verossimilhança foram tomadas como mais aproximadas à matriz de covariâncias original, sendo os valores dos fatores utilizados para os cálculos posteriores. O primeiro fator foi correlacionado principalmente com os elementos terras-raras (Ce, Eu, La, Nd, Sc and Tb), Fe, Th e Zn o segundo, com elementos nutrientes (Co, K, Na e Zn) e associados (Ba, Sr relacionados com Ca; Rb com K), o terceiro, com elementos terrígenos (Fe, Hf, Sc, Ta e Th), As, Br e Cs, enquanto ao último fator (4) estão correlacionados Ce, Co e Zn.

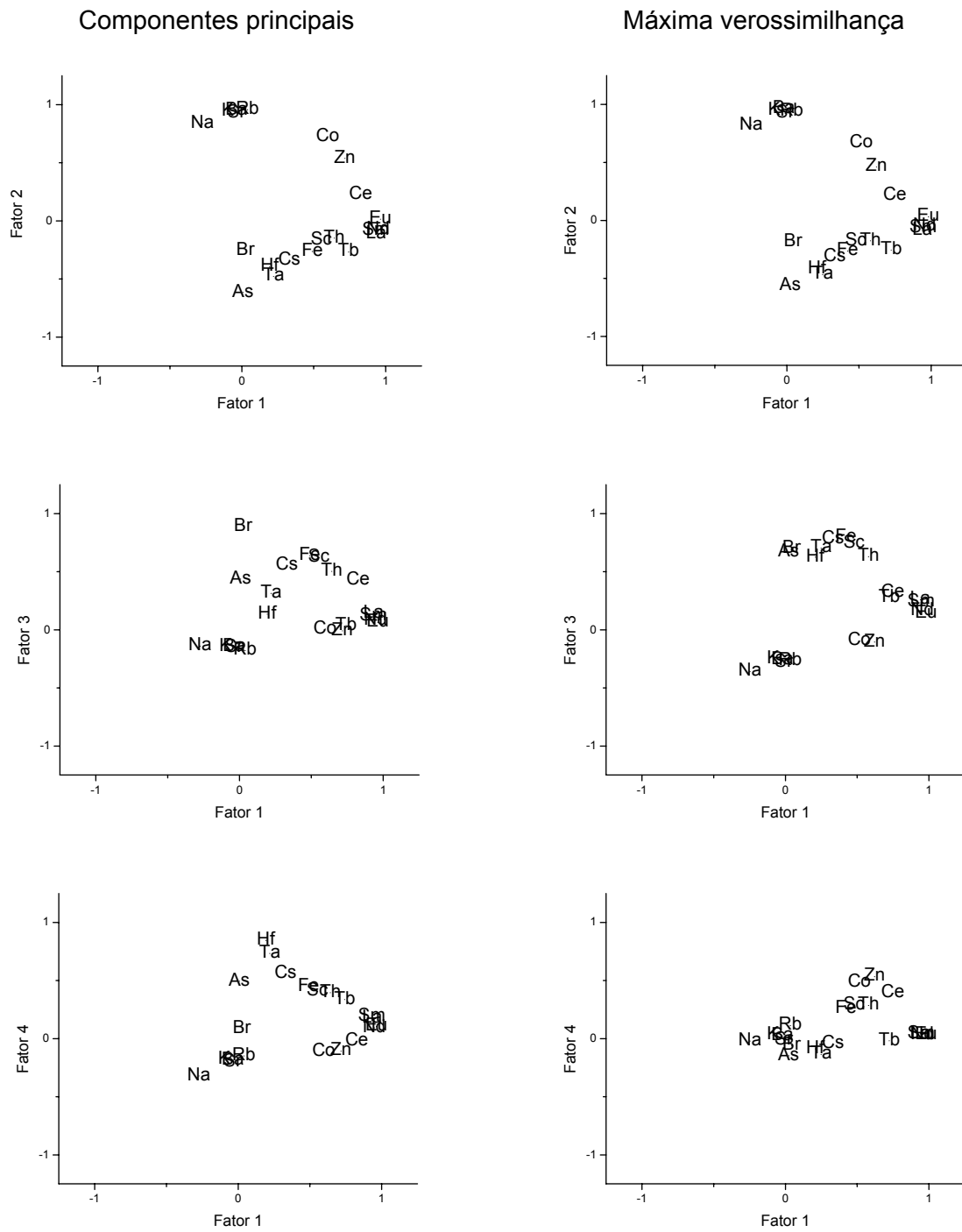
Tabela 7.3 - Resultados da análise fatorial, métodos de componentes principais e de máxima verossimilhança, para as concentrações de elementos químicos no solo. Os valores destacados indicam correlação superior a 0,3

	Componentes principais					Máxima verossimilhança				
	Fator				Comun.	Fator				Comun.
	1	2	3	4		1	2	3	4	
As	0,008	-0,616	0,437	0,494	0,81	0,024	-0,569	0,669	-0,148	0,79
Ba	-0,036	0,952	-0,144	-0,186	0,96	-0,021	0,960	-0,257	0,021	0,99
Br	0,026	-0,256	0,890	0,084	0,87	0,043	-0,188	0,702	-0,061	0,53
Ce	0,827	0,229	0,431	-0,021	0,92	0,749	0,217	0,324	0,391	0,87
Co	0,597	0,727	0,007	-0,115	0,90	0,516	0,667	-0,096	0,485	0,96
Cs	0,331	-0,338	0,557	0,557	0,84	0,332	-0,313	0,779	-0,043	0,82
Eu	0,964	0,015	0,064	0,104	0,95	0,981	0,030	0,138	0,032	0,98
Fe	0,490	-0,264	0,638	0,448	0,92	0,421	-0,264	0,796	0,258	0,95
Hf	0,194	-0,395	0,135	0,845	0,93	0,209	-0,420	0,626	-0,089	0,62
K	-0,097	0,946	-0,145	-0,177	0,96	-0,087	0,948	-0,250	0,031	0,97
La	0,935	-0,111	0,144	0,175	0,94	0,941	-0,090	0,258	0,042	0,96
Na	-0,273	0,837	-0,140	-0,322	0,90	-0,247	0,821	-0,360	-0,020	0,87
Nd	0,949	-0,076	0,081	0,093	0,92	0,954	-0,054	0,162	0,035	0,94
Rb	0,040	0,957	-0,179	-0,149	0,97	0,034	0,937	-0,266	0,111	0,96
Sc	0,553	-0,168	0,624	0,407	0,89	0,479	-0,179	0,741	0,289	0,89
Sm	0,932	-0,084	0,118	0,193	0,93	0,946	-0,064	0,241	0,036	0,96
Sr	-0,038	0,929	-0,155	-0,200	0,93	-0,012	0,923	-0,284	-0,011	0,93
Ta	0,221	-0,479	0,313	0,734	0,92	0,249	-0,467	0,705	-0,137	0,80
Tb	0,742	-0,268	0,036	0,336	0,74	0,724	-0,255	0,280	-0,019	0,67
Th	0,643	-0,149	0,503	0,396	0,85	0,579	-0,176	0,629	0,285	0,84
Zn	0,717	0,538	-0,008	-0,107	0,82	0,622	0,459	-0,106	0,533	0,89

Comun. = comunalidade, isto é, a contribuição de cada elemento químico para a variação total observada

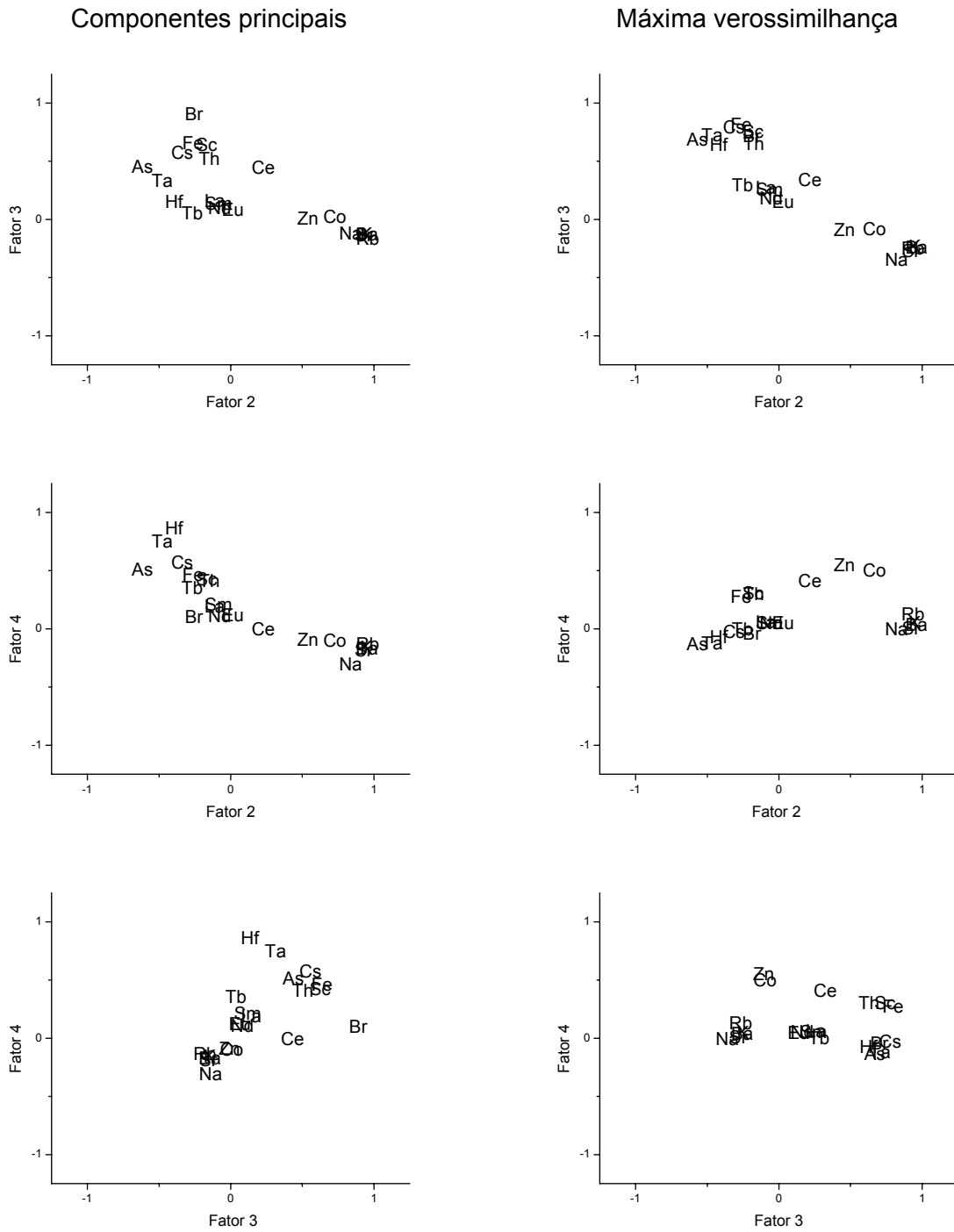
Utilizando as cargas fatoriais, foram construídos gráficos de dispersão para averiguar a formação de grupos de elementos químicos e as diferenças obtidas entre os métodos de componentes principais e de máxima verossimilhança (Figura 7.5). Como anteriormente comentado, a distribuição dos elementos os fatores 3 e 4 foi modificada, o método de máxima verossimilhança proporcionou maior integridade dos fatores, na qual percebe-se a formação nítida de grupos de nutrientes e associados, Co-Zn, lantanídeos e elementos terrígenos (vide gráfico fator 3 e 4). Interessante ressaltar que Br e Na não possuem fator em comum, apontando diferentes fontes dos elementos.

O agrupamento dos elementos em fatores é relacionado com a composição mineral do solo (Zhang, 2006), sendo todos os fatores, com exceção do último (4) relacionados com o substrato rochoso de granitos, rochas básicas e substratos detríticos (Rodrigues, 2004). Cabe ressaltar que a correlação de As com elementos terrígenos demonstra a ausência de influência antrópica para os solos da região, pois normalmente a estatística multivariada separa esse elemento juntamente com Zn, associando-os à poluição de solos (Zhang, 2006). A correlação Co-Zn pode estar associada à presença de algum mineral específico contendo esses dois elementos na sua estrutura (Hoelzel, 2006). O comportamento diferenciado de Ce com relação aos demais lantanídeos pode estar associado a sua menor massa atômica, sendo sua concentração total passível de alteração durante o processo de intemperismo (Wedepohl, 1970).



(continua)

Figura 7.5 - Agrupamento dos elementos químicos nos fatores de acordo com as cargas fatoriais calculadas pelos métodos de componentes principais e de máxima verossimilhança



(conclusão)

Figura 7.5 - Agrupamento dos elementos químicos nos fatores de acordo com as cargas fatoriais calculadas pelos métodos de componentes principais e de máxima verossimilhança

7.4.2 Concentrações de elementos químicos no compartimento folha

Devido à grande variância inter-espécies das concentrações de elementos químicos, houve complexidade nos cálculos da análise fatorial pela técnica de Monte Carlo. As variâncias locais foram estimadas a partir de um prévio conjunto de dados das concentrações de elementos químicos determinados em musgos (Wolterbeek & Verburg, 2002). A Figura 7.6 compara os coeficientes de variação para os dois conjuntos de dados. Naturalmente, tal variação é explicada pela consideração de que todas as espécies, na hipótese de nulidade, possuísem a mesma composição química, o que é irreal, pois as espécies possuem uma composição química intrínseca (Capítulo 13. Composição intrínseca de elementos químicos de plantas). Contudo, a aplicação dos resultados da análise foi direcionada para a avaliação da sazonalidade das concentrações de elementos químicos, em que a variação inter-específica é indiferente, e para a biomonitoração da parcela permanente, cuja preocupação é a avaliação conjunta dos elementos químicos determinados.

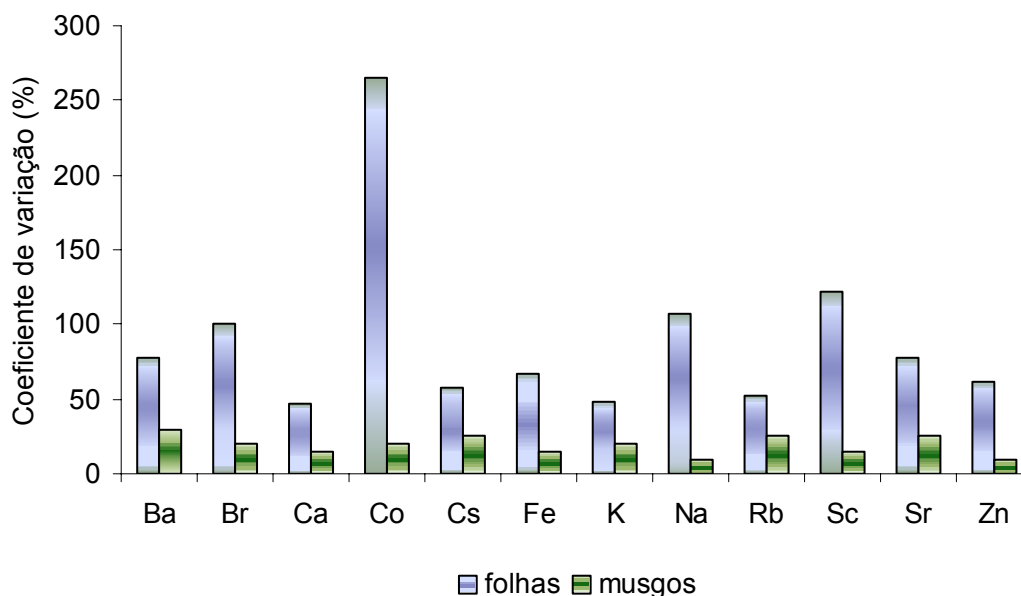


Figura 7.6 - Comparação entre os coeficientes de variação obtidos no conjunto de dados de folhas e aquele de musgos (Wolterbeek & Verburg, 2002)

Na determinação do número de fatores a serem considerados, ambos os métodos de componentes principais e de Monte Carlo resultaram no mesmo número de

fatores (seis), já que a primeira aproximação da matriz de covariâncias de TTMCFa é por componentes principais (Figura 7.7).

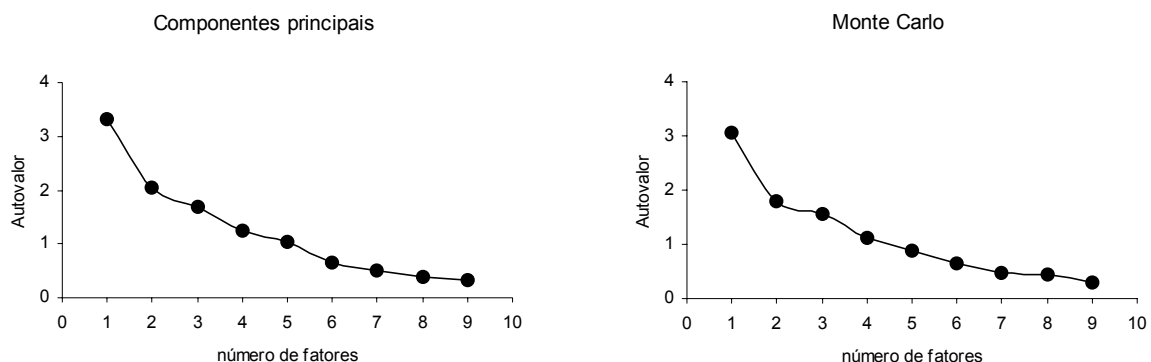


Figura 7.7 - Autovalores da matriz de covariâncias determinados pelos métodos de componentes principais e Monte Carlo nas folhas

A Tabela 7.4 mostra as cargas fatoriais calculadas pelo método de componentes principais. Não foi possível utilizar o método de máxima verossimilhança tomando-se todos os elementos químicos, pois o coeficiente de variação elevado de Co impediu o desenvolvimento do algoritmo no SAS. Para facilitar a comparação com os resultados da TTMCFa, as correlações dos elementos químicos com os fatores da solução por componentes principais foram convertidas em cargas médias fatoriais originais (Tabela 7.4). As cargas fatoriais médias obtidas pela TTMCFa estão apresentadas na Tabela 7.5 com seus respectivos desvios-padrões percentuais, normalizado a um valor de 100 para os chamados elemento-piloto (Kuik et al., 1993).

A comparação entre os resultados das cargas fatoriais médias das Tabelas 7.3 e 7.4 é visualizada na Figura 7.8. De maneira geral, as cargas fatoriais calculadas pelo método de componentes principais foram compatíveis em termos dos valores médios. Todavia, para Ba nos fatores 2 e 3, Ca no fator 3, K no fator 5, Na nos fatores 2, 3 e 4, Rb nos fatores 5 e 6, Sc no fator 6, Sr no fator 5 e Zn nos fatores 3 e 6, os valores foram largamente diferentes. Isso ocorre devido à aproximação dos métodos à matriz de covariâncias, além das considerações da análise envolvendo a técnica Monte Carlo na aleatorização das amostras dentro dos limites de incerteza (Mainly, 2004).

Tabela 7.4 - Resultados da análise fatorial por componentes principais nas folhas. Os resultados de correlação negativos foram suprimidos

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6
Ba	0,820	0,056	0,100	0,036	0,183	.
Br	0,263	0,117	0,222	.	0,788	0,004
Ca	0,896	0,063	0,086	.	.	0,156
Co	0,246	.	.	0,800	0,050	.
Cs	.	0,200	0,118	.	0,271	0,876
Fe	.	.	0,936	0,057	0,016	.
K	0,121	0,946	.	.	0,181	.
Na	.	0,129	0,062	0,091	0,797	0,380
Rb	.	0,916	.	.	0,028	0,301
Sc	0,175	.	0,848	.	0,268	0,178
Sr	0,926	0,106	.	.	0,106	.
Zn	.	0,190	0,291	0,785	.	0,108
Cargas fatoriais originais médias (totais na coluna: 1.0E+06)						
Ba	3477	168	3469	3529	1310	.
Br	829	258	5695	.	4175	37,2
Ca	803083	39326	632781	.	.	463049
Co	40,4	.	.	3072	13,9	.
Cs	.	3,1	21,4	.	10,1	64,2
Fe	.	.	136793	23869	487	.
K	167212	916815	.	.	422734	.
Na	.	38095	212217	900475	566160	531140
Rb	.	2805	.	.	209	4359
Sc	1,56	.	61,9	.	4,04	5,28
Sr	25357	2030	.	.	4897	.
Zn	.	501	8961	69055	.	1344

Tabela 7.5 - Resultados da análise fatorial pela técnica de Monte Carlo

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6	
Cargas fatoriais originais médias (totais na coluna: 1.0E+06)							
Ba	3578*	12,7	4556+	8102+	0,07	82,7	
Br	1412*	370,7*	8046*	5537*	5636*	0	
Ca	801718*	82223*	67425	2881,7	171045+	509921+	
Co	0	0,07	0,31	5337P	0	0	
Cs	0	3,88*	47,9+	1,72	33,9*	47,8*	
Fe	0	217,0	200931*	0	0	102194*	
K	115232+	790696P	714907	941027*	19930	1218	
Na	52040*	122189*	1353	588,9	801431P	333042*	
Rb	1638	2466*	2025	1377	679	818	
Sc	2,69*	0	114P	13,04*	7,4*	1,23	
Sr	25850P	1822+	493	266,5	1125	15259*	
Zn	4,99	0	102	34867*	112,9	37415P	
Contribuições médias (%) para ocorrência total do elemento							Total
Ba	51,6*	0,45	2,66+	1,42+	0	0,22	56,4
Br	34,9*	22,8*	8,25*	1,66*	10,0*	0	77,7
Ca	32,7*	8,35*	0,11	0	0,5+	3,89+	45,6
Co	0	0,23	0,02	82,2P	0	0	82,4
Cs	0	19,7*	4,05+	0,04	4,98*	18,3*	47,1
Fe	0	1,57	24,1*	0	0	55,3*	81,0
K	3,14+	53,7P	0,81	0,31*	0,04	0,01	58,0
Na	10,3*	59,9*	0,01	0	11,4P	12,3*	93,8
Rb	1,51	56,9*	0,78	0,15	0,45	1,42	61,2
Sc	28,3*	0	49,9P	1,67*	5,61*	2,43	88,1
Sr	56,7P	9,94+	0,04	0,01	0,18	6,26*	73,1
Zn	0,06	0	0,05	5,31*	0,1	88,0P	93,5

P = elemento piloto

+ = erro de 5%; * = erro de 1%

Considerando os resultados da Tabela 7.4, cujos erros da análise também são apresentados, os elementos das famílias IA e IIA assim como Br e Sc foram distribuídos nos fatores 1 e 2. A correlação de Ba, Br, Cs, Fe e Sc com o fator 3 indicam a contaminação da superfície de folhas com terra. O cobalto foi quase exclusivamente relacionado com o fator 4 com pequena correlação de Ba, Br, K, Sc e Zn, que pode estar relacionado com emissões antropogênicas. O fator 5 representou Na, Br, Ca, Cs e Sc, elementos provavelmente conectados a aerossóis marinhos devido à prevalência de ventos oceânicos na parcela permanente. O fator 6 indica uma fonte comum de Ca, Cs, Fe, Sr e Zn.

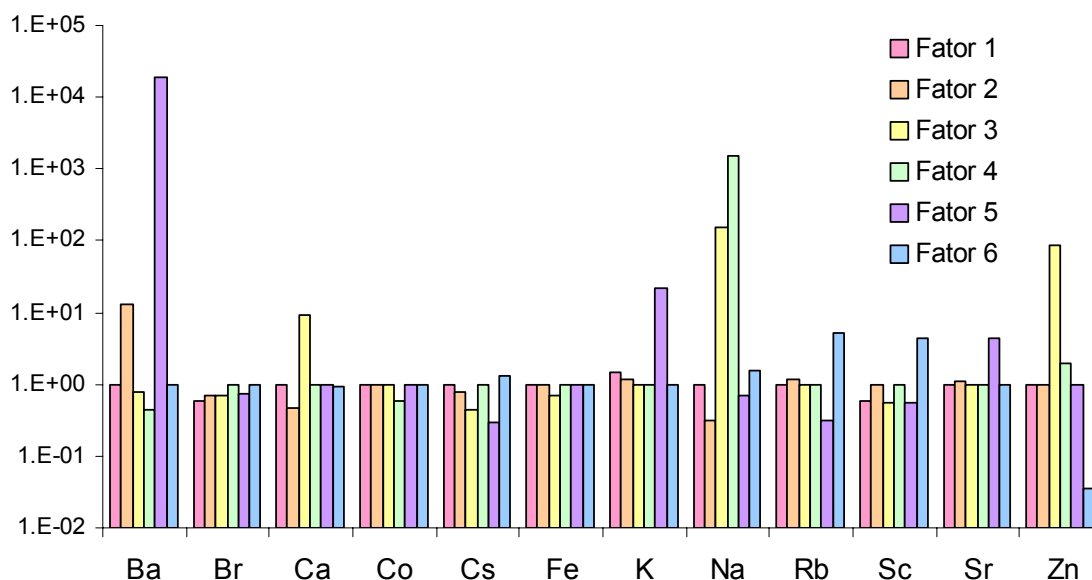


Figura 7.7 - Equivalência das cargas fatoriais calculadas por Monte Carlo com transformação alvo e por componentes principais com transformação varimax para as concentrações de elementos químicos nas folhas

A concordância observada dos resultados da análise fatorial com relação àqueles obtidos previamente (França et al., 2004; França et al., 2005) corrobora um mecanismo de absorção de elementos químicos universal, isto é, para todas as espécies estudadas, compatível com o Sistema Biológico dos Elementos Químicos proposto por Fränzle & Markert (2000).

7.5 Estratégia recomendada de estatística multivariada

Atendendo às premissas da análise fatorial com relação à normalidade multivariada das concentrações, essa técnica permitiu a redução dos fatores, o agrupamento de elementos químicos e o reconhecimento das suas possíveis fontes. Os diversos métodos foram avaliados conjuntamente, apontando para maior confiabilidade dos resultados o de máxima verossimilhança com rotação *varimax* e o de Monte Carlo com transformação alvo (TTMCFA). A análise fatorial por componentes principais constitui ferramenta exploratória dos dados. Os demais métodos, ou seja, máxima

verossimilhança e TTMCF, melhor se aproximam da matriz de covariâncias original, contudo, com esse último é possível estimar os erros das cargas fatoriais obtidas.

7.6 Referências bibliográficas

ALPERT, D.J.; HOPKE, P.K. A quantitative determination of sources in the Boston urban aerosol. **Atmospheric Environment**, v.14, p.1137-1146, 1980.

BACCHI, M. A.; FERNANDES, E. A. N. Quantu – design and development of a software package dedicated to k₀-standardized NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.3, p.577-582, 2003.

BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; OLIVEIRA, H. A Brazilian experience on k₀-standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, n.1, p.217-222, 2000.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A. Ni-Cr alloy as neutron flux monitor: composition and homogeneity assessment by NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.1, p.113-115, 2003.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; VERBURG, T.G. Inorganic chemical elements of native trees of the Atlantic Forest. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.102, p.349-357, 2005.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.49, p.579-592, 2004.

FRÄNZLE, S.; MARKERT, B. The Biological System of the Elements (BSE). Part II: a theoretical model for establishing the essentiality of chemical elements. The application of stoichiometric network analysis to the Biological System of the Elements. **The Science of the Total Environment**, v.249, p.223-241, 2000.

HOELZEL, A.R. **MatIdent – Materials identification**, 2005. Disponível em: <<http://www.matident.com/index.htm>>. Acesso em: 2 de março de 2006.

HOPKE, P.K. Target transformation factor analysis as an aerosol mass apportionment method: a review and sensitivity study. **Atmospheric Environment**, v.22, p.1777-1792, 1988.

JOHNSON, R.A.; WICHERN, D.W. **Applied multivariate statistical analysis**. New Jersey: Prentice Hall, 1998. 816p.

- KUIK, P., BLAAUW, M., SLOOF, J.E., WOLTERBEEK, H.Th. The use of Monte-Carlo methods in factor analysis. **Atmospheric Environment**, v.27A, n.13, p.1967–1974, 1993.
- MAINLY, B. F. J. **Randomization, bootstrap and Monte Carlo methods in Biology**. New Zealand: Chapman & Hall/CRC, 2004. 330p.
- RATHA, D.S.; SAHU, B.K. Source and distribution of metals in urban soil of Bombay, India, using multivariate statistical techniques. **Environmental Geology**, v.22, n.3, p.276-285, 1993.
- REIS, M.A. **Biomonitoring and assessment of atmospheric trace elements in Portugal. Ph.D. dissertation**. TU Delft: Delft University Press. 2001. 230p.
- REYMENT, R.A.; HIRANO, H. Exploratory multivariate statistical analysis of geochemical data from the Cenomanian–Turonian transition of the Yezo Supergroup, Hokkaido, Japan. **Cretaceous Research**, v.20 p.539-546, 1999.
- RODRIGUES, R.R. **III Relatório científico do projeto “Diversidade, Dinâmica e Conservação de em Florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de Parcelas Permanentes”**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2004. 327p.
- SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT Guide for personal computers**. 6 ed. Cary: SAS Institute, 1996. 1028p.
- SCHLEPPI, P.; TOBLER, L.; BUCHER, J.B.; WYTTEBACH, A. Multivariate interpretation of the foliar chemical composition of Norway spruce (*Picea abies*). **Plant and Soil**, v.219, p.251-262, 2000.
- SCHRÖDER, W.; PESCH, R. Integrative monitoring analysis aiming at the detection of spatial and temporal trends of metal accumulation in mosses. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.49, p.23-38, 2004.
- SIMEONOV, V.; MASSART, D.L.; ANDREEV, G.; TSAKOVSKI, S. Assessment of metal pollution based on multivariate statistical modeling of ‘hot spot’ sediments from the Black Sea. **Chemosphere**, v.41, p.1141-1417, 2000.
- WEDEPOHL, K.H. **Handbook of Geochemistry - II**. Berlim: Springer-Verlag, 1970. p. 30-I-6.
- WOLTERBEEK, H.Th.; VERBURG, T. G. Judging survey quality: local variances. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.73, n.1, p.7-16, 2002.
- ZHANG, C. Using multivariate analyses and GIS to identify pollutants and their spatial patterns in urban soils in Galway, Ireland. **Environmental Pollution**, p.1-11, 2005. In print.



8 COMPARTIMENTO FOLHA

8.1 Considerações iniciais

Para o estudo dos processos ecológicos mantenedores da biodiversidade, a compartimentalização do ecossistema pode ser empregada, propondo-se compartimentos abióticos e bióticos tais como solo, atmosfera, folha e serrapilheira (Figura 8.1). A sustentabilidade do ecossistema depende de processos em que plantas, especialmente espécies arbóreas, possuem grande relevância por serem os maiores estoques biológicos de elementos químicos (Golley et al., 1978; Jordan, 1985). Desse modo, também são responsáveis pelo fluxo e conservação desses elementos no sistema (Jordan, 1985; Hamilton, 1995). Em comparação com outros órgãos, as folhas possuem concentração de elementos químicos elevada e produção constante durante todo o ciclo de vida, além da facilidade de coleta e análise (Markert, 1993).

Por essa razão, a determinação de elementos químicos nesse órgão vem sendo empregada em estudos ambientais envolvendo o diagnóstico da condição nutricional de florestas (Clément, 1995; Schleppi et al., 2000; Breulmann et al., 2002; De Nicola et al., 2003), a biomagnificação na cadeia alimentar (Ellis & Salt, 2003; Shtangeeva et al., 2004; Shtangeeva et al., 2005), a averiguação do nível de poluição de ecossistemas por meio de biomonitoração (Aidid, 1988; Rodushkin et al., 1999; Reimann et al., 2001; França et al., 2002, França et al., 2003a; França et al., 2004; França et al., 2005a), a identificação de plantas acumuladoras e hiperacumuladoras para fins de prospecção e fitorremediação (Horovitz et al., 1974; Koyama et al., 1987; Shtangeeva et al., 2001; Freitas et al., 2004), o conhecimento do caminhamento de elementos no sistema solo-plantas (Markert, 1987; Wyttenbach et al., 1995; Vera Tome et al., 2003; Kabata-Pendias, 2004), estudo de ciclagem de elementos químicos

(Golley et al., 1978; Arnason, 1984; Moraes & Domingos, 1997; Oliveira, 2004; Boeger et al., 2005) e a identificação da composição intrínseca de espécies (Breulmann et al., 1998; Breulmann et al., 1999; França et al., 2004; França et al., 2005a, França et al., 2005b).

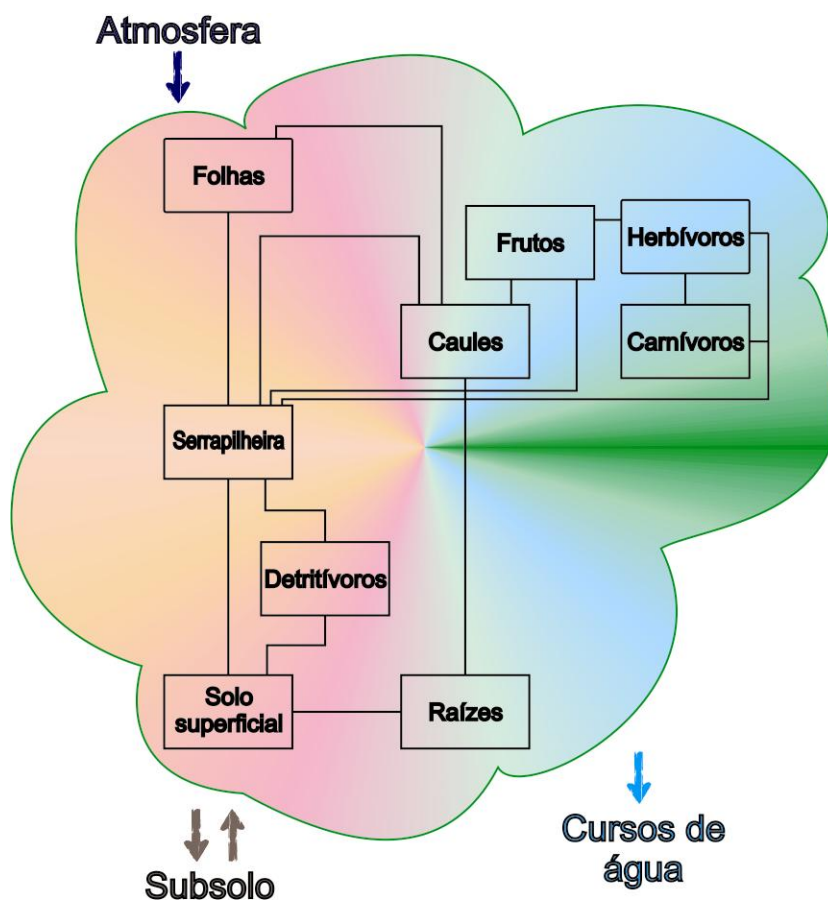


Figura 8.1 – Modelo sistêmico do ecossistema tropical mostrando os compartimentos bióticos e abióticos. Os compartimentos atmosfera, subsolo e cursos de água correspondem às mais importantes entradas e saídas de elementos químicos no sistema. Adaptado de Golley et al. (1978)

A comparabilidade dos resultados da determinação de elementos químicos em folhas depende da demonstração da qualidade dos procedimentos de amostragem e análise química (Ernst, 1995; Hamilton, 1995; Clément, 1995). Fatores como a idade das plantas, a época de coleta, a posição relativa das folhas no dossel e a quantidade e qualidade do material afetam a concentração encontrada nas folhas (Guha & Mitchell, 1965; Shtangeeva, 1994; Markert, 1995; Ernst, 1995). A contaminação da

superfície das folhas altera principalmente os resultados de elementos químicos essenciais como Fe e traços como Hf, Sc, Th e lantanídeos (Capítulo 6). Técnicas analíticas multielementares qualificadas e a utilização de materiais de referência certificados também contribuem para a qualidade dos resultados gerados (Namiésnik & Zygmunt, 1999).

A análise por ativação neutrônica instrumental permitiu a avaliação das concentrações de As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cs, Eu, Fe, Hf, Hg, K, La, Mn, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Tb, Th, Yb e Zn no compartimento folha da parcela permanente do Parque Estadual Carlos Botelho - PECB. No conjunto de elementos químicos estudados estão incluídos os elementos essenciais Ca, Cl, Co, Fe, K, Na, Se e Zn e os traços As, Ba, Br, Cd, Ce, Cs, Eu, Hf, Hg, La, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, Tb, Th e Yb, cujas concentrações não ultrapassam 100 mg kg^{-1} (Mcnaught & Wilkinson, 1997). Os elementos As, Ba, Co, Cd, Cl, Hg, Mn, Sb, Se, Th, Zn possuem importância ambiental com relação à avaliação da qualidade do ambiente (Swaine, 2000). A essencialidade da maior parte dos elementos traços ainda não foi totalmente definida (Schüürmann & Markert, 1998) para organismos vivos, contudo as concentrações e suas correlações podem ser indicativas de impacto antrópico (Reis, 2001). Além disso, o limite entre toxicidade e essencialidade pode ser bastante estreito como acontece para Se (Thangavel et al., 1999).

Desse modo, torna-se indispensável o conhecimento das concentrações naturais dos elementos químicos em ecossistemas não modificados (Markert, 1991). A definição de padrões de distribuição de elementos químicos baseada em ecossistemas naturais é essencial para países em desenvolvimento como o Brasil, já que a detecção e monitoração de impactos é facilitada. Contudo, estudos dessa natureza são complexos devido ao grande número de espécies ocorrentes nas florestas tropicais. Por exemplo, nas parcelas permanentes do Projeto BIOTA/FAPESP “Diversidade, dinâmica e conservação de florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de parcelas permanentes” foram encontradas 574 espécies arbóreas diferenciadas com perímetro na altura do peito – PAP maior que 15 cm, sendo que algumas foram recorrentes para mais de uma parcela. Sendo assim, procura-se estudar as espécies arbóreas mais abundantes, cuja contribuição para a ciclagem de elementos químicos seja maior.

No PECB, vinte espécies arbóreas mais abundantes foram consideradas como representativas do compartimento folha da parcela permanente da Mata Atlântica. A coleta das folhas foi executada a partir de um protocolo de amostragem modificado de Ernst (1995) para a compilação de informações necessárias como garantia da comparabilidade dos resultados das concentrações. As informações foram relativas à espécie (nome, abreviatura, família, índice de valor de importância - IVI, quando disponível, ilustração e bioma), aos indivíduos coletados (número identificador, localização geográfica, diâmetro na altura do peito - DAP, altura e exposição à luz solar) e às amostras (tipo de amostragem, injúria e herbivoria). Como anteriormente ressaltado, essas informações foram armazenadas no banco de dados eletrônico *e-Edulis* (Capítulo 5).

Neste capítulo, as concentrações de elementos químicos determinados no compartimento folha foram comparadas com aquelas já encontradas em plantas (Schüürmann & Markert, 1998). Considerações sobre a essencialidade e as formas de absorção dos elementos químicos investigados também foram realizadas. Como os elementos químicos estão interrelacionados devido à sinergia e ao antagonismo (Schleppi et al., 2000), matrizes de correlação de Pearson foram calculadas para a avaliação das relações significativas (95% de confiança). A variação das concentrações de elementos químicos foi testada a partir de três coletas realizadas ao longo de um período de 18 meses de estudo.

8.2 Metodologia

8.2.1 Amostragem

As folhas das espécies arbóreas mais abundantes, de acordo com IVI (Rodrigues, 2004), foram coletadas na parcela permanente do PECB (Tabela 8.1) em quatro períodos: março de 2003 (a), janeiro (b), julho (c) e novembro (d) de 2004. A coleta (d) refere-se à amostragem composta das folhas analisadas por ativação neutrônica instrumental de grandes amostras – LS-INAA no Reactor Institute of Delft - RID, enquanto as demais foram analisadas de acordo com o procedimento rotineiro de INAA do LRI/CENA.

Tabela 8.1 - Características principais dos indivíduos selecionados das espécies vegetais mais abundantes para amostragem de folhas na parcela permanente do Parque Estadual Carlos Botelho. IVI = índice de valor de importância calculado a partir da densidade relativa, frequência relativa e dominância relativa

Espécie	Família	Abreviatura	Número indivíduos	IVI	Altura (m)*		PAP (cm)*		Exposição média**
					Média	DP	Média	DP	
<i>Alsophila sternbergii</i>	Cyatheaceae	Aste	9	6,7	3,4	1,7	30	4	regular
<i>Bathysa australis</i>	Rubiaceae	Baus	10	5,7	9	3	58	18	boa
<i>Calycorectes australis</i>	Myrtaceae	Caus	9	3,2	7	4	31	19	regular
<i>Chrysophyllum innornatum</i>	Sapotaceae	Cinn	8	3,4	6	3	29	10	regular
<i>Chrysophyllum viride</i>	Sapotaceae	Cvir	10	6,5	12	4	108	62	boa
<i>Coussarea contracta</i>	Rubiaceae	Ccon	4	3	4,8	1,0	27	1,3	regular
<i>Endlicheria paniculata</i>	Lauraceae	Epan	11	2,8	7	3	28	15	regular
<i>Eugenia cuprea</i>	Myrtaceae	Ecup	10	3,2	4,3	1,3	21	5	regular
<i>Eugenia melanogyna</i>	Myrtaceae	Emna	10	3,4	9	3	52	25	regular
<i>Eugenia mosenii</i>	Myrtaceae	Emii	9	3,2	8	2	52	21	regular
<i>Eugenia xiriricana</i>	Myrtaceae	Exir	1	2,2	15		37		regular
<i>Euterpe edulis</i>	Arecaceae	Eedu	18	36	5	3	32	9	regular
<i>Garcinia gardneriana</i>	Clusiaceae	Ggar	10	5,9	6,0	1,2	29	10	regular
<i>Gomidesia flagellaris</i>	Myrtaceae	Gfla	9	3,0	4,6	1,2	27	6	regular
<i>Guapira opposita</i>	Nyctaginaceae	Gopp	9	8,2	4	3	30	23	ruim
<i>Hyeronima alchorneoides</i>	Euphorbiaceae	Halc	10	10	12	4	155	116	boa
<i>Marlierea suaveolens</i>	Myrtaceae	Msua	10	3,7	7	2	28	13	regular
<i>Marlierea tomentosa</i>	Myrtaceae	Mtom	7	3,0	8	6	22	5	regular
<i>Myrceugenia myrcioides</i>	Myrtaceae	Mmyr	1	0,9	6		25		regular
<i>Nectandra membranacea</i>	Lauraceae	Nmem	1	1,7	8		75		regular
<i>Neomitranthes glomerata</i>	Myrtaceae	Nglo	10	2,8	7	2	36	13	regular
<i>Rudgea jasminoides</i>	Rubiaceae	Rjas	16	3,7	5,5	1,3	32	8	regular
<i>Tetrastylidium grandifolium</i>	Olacaceae	Tgra	9	7,5	10	3	51	20	boa
<i>Viola bicuhyba</i>	Myristicaceae	Vbic	11	7,7	10	6	70	46	boa

PAP = perímetro na altura do peito

DP = desvio padrão

* medidas obtidas em 2004

** relativa à exposição à luz solar

A escolha dos indivíduos das espécies foi baseada no acesso às árvores (Figura 8.2), fato relevante ao considerar-se o relevo montanhoso do PECB. Na medida do possível, foram exploradas as distribuições das espécies vegetais de acordo com o relevo da parcela permanente. A linha A00 a A15 da parcela possui gradiente de altitude elevado, ocorrendo uma depressão acentuada entre as linhas A00 a A04. É possível visualizar na Figura 8.2 que a distribuição dos indivíduos amostrados é

agrupada para *Alsophila sternbergii* (Aste), *Guapira opposita* (Gopp), *Gomidesia flagellaris* (Gfla) e *Marlierea tomentosa* (Mtom).

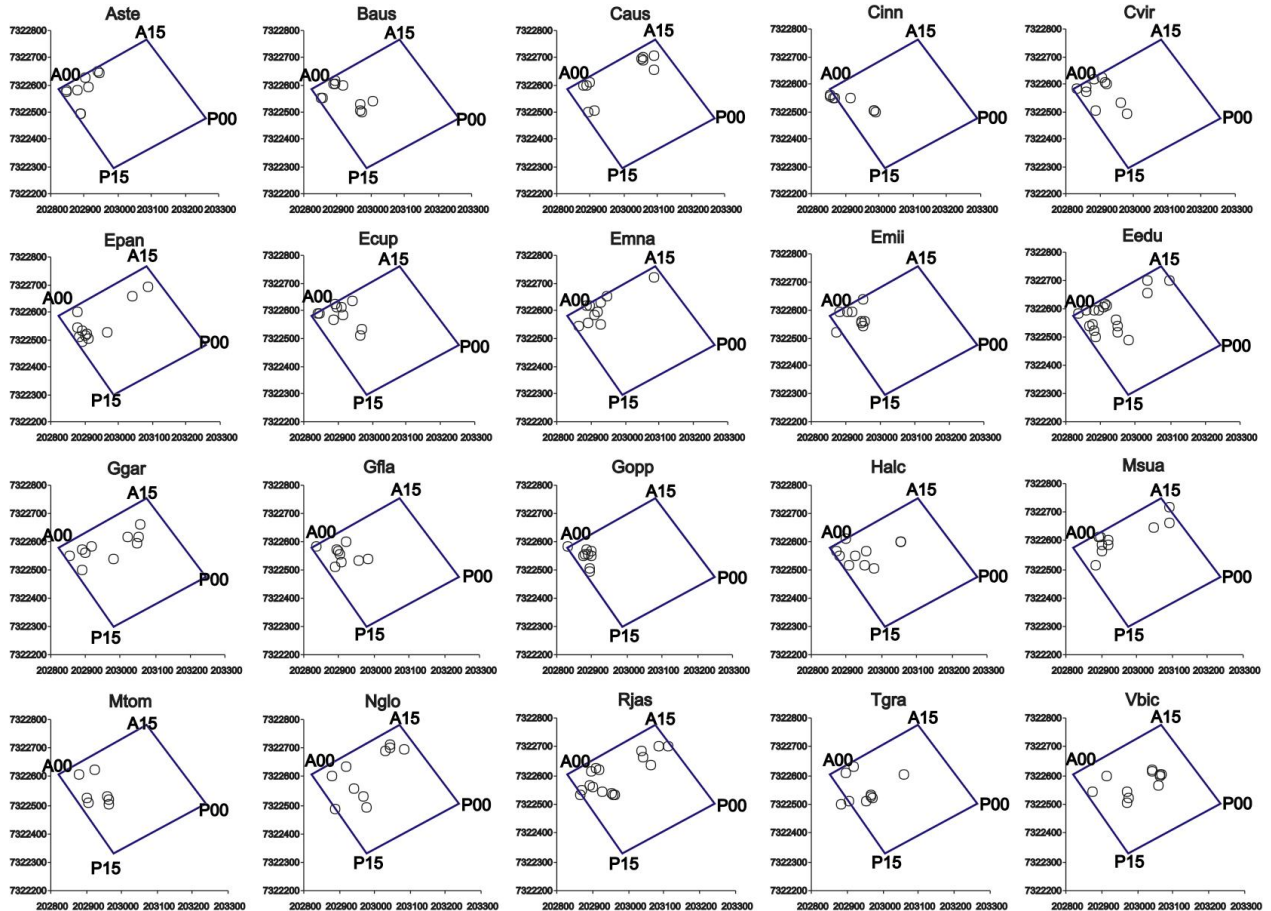


Figura 8.2 - Distribuição dos indivíduos (número de indivíduos amostrados maior que 9) das espécies arbóreas mais abundantes da parcela permanente. Os eixos correspondem às coordenadas UTM (zona 23). As indicações A00, A15, P00 e P15 mostram os limites da parcela permanente. Aste = *Alsophilla sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Caus = *Calycorectes australis*, Cinn = *Chrysophyllum innornatum*, Cvir = *Chrysophyllum viride*, Ecup = *Eugenia cuprea*, Eedu = *Euterpe edulis*, Emii = *Eugenia mosenii*, Emna = *Eugenia melanogyna*, Epan = *Endlicheria paniculata*, Gfla = *Gomidesia flagellaris*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Msua = *Marlierea suaveolens*, Mtom = *Marlierea tomentosa*, Nglo = *Neomitranthes glomerata*, Rjas = *Rudgea jasminoides*, Tgra = *Tetrastylidium grandifolium*, Vbic = *Virola bicuhyba*

Na Tabela 8.1 foram disponibilizados os dados das medições das árvores quanto ao perímetro na altura do peito – PAP e à altura estimada. Os indivíduos mais altos pertencem às espécies *Bathysa australis*, *Chrysophyllum viride*, *Hyeronima alchorneoides*, *Eugenia melanogyna*, *Eugenia mosenii*, *Tetrastylidium grandifolium* e

Virola bicuhyba. A coleta de folhas desses indivíduos se deu por meio de escalada das árvores. Os galhos foram retirados com auxílio de tesoura de alto-poda dos terços inferior e médio das copas das árvores até totalizar aproximadamente 500 g (massa úmida).

Na Tabela 8.2 estão sumarizadas as características das folhas amostradas quanto ao número total de amostras coletadas, à saúde e ao estágio de desenvolvimento no momento da coleta dos ramos. A característica saúde foi avaliada de acordo com porcentagens estimadas de injúria por herbivoria e infestação por fungos.

Tabela 8.2 - Características das folhas amostradas na parcela permanente.

N_{amostras} = número de amostras

Abreviatura	N _{amostras}	Saúde*	Estágio de desenvolvimento**
Aste	19	regular	frutificação
Baus	31	regular	-
Caus	19	regular	-
Cinn	8	regular	-
Cvir	22	regular	-
Ccon	9	regular	-
Epan	23	regular	-
Ecup	29	regular	florescimento
Emna	39	regular	frutificação
Emii	19	regular	florescimento/frutificação
Exir	1	regular	-
Eedu	46	regular	-
Ggar	31	regular	-
Gfla	28	regular	florescimento/frutificação
Gopp	28	regular	florescimento
Halc	31	boa	-
Msua	21	boa	florescimento
Mtom	14	regular	-
Mmyr	1	regular	florescimento
Nmem	3	regular	-
Nglo	22	regular	florescimento/frutificação
Rjas	33	regular	-
Tgra	28	regular	frutificação
Vbic	31	regular	florescimento/frutificação

* baseada nas condições médias das folhas quanto à herbivoria e infestação por fungos (< 10% = boa; entre 10% e 30%; > 30% = ruim)

** ao menos uma amostra apresentou estágio de desenvolvimento diferente do vegetativo

8.2.2 Determinação de elementos químicos

As folhas coletadas em (a), (b) e (c) foram lavadas em água de torneira, seguida de secagem à 60 °C em estufa até peso constante, com conseguinte redução de granulidade até 0,5 mm em moinho de rotor de titânio. Após a homogeneização, porções analíticas de aproximadamente 200 mg foram transferidas para cápsulas de polietileno de elevada pureza fabricadas especialmente para irradiação com nêutrons pela Vrije Universiteit, Amsterdã, Holanda. Fragmentos de 10 mg de uma liga de Ni-Cr com concentração caracterizada dos elementos monitores e homogeneidade comprovada (França et al., 2003b) foram intercalados entre as cápsulas para monitoração do fluxo de nêutrons durante a irradiação. As amostras foram irradiadas em fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por um período de 8 horas para solos e folhas, respectivamente, no Reator de Pesquisas IEA-R1m do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/SP). A detecção da radioatividade induzida realizou-se por meio de detectores de germânio hiperpuro fabricados pela Ortec. Após a análise dos espectros de radiação gama, foram calculadas as concentrações dos elementos químicos nas amostras e nos materiais de referência certificados por método paramétrico k_0 (Bacchi et al., 2000) a partir do pacote computacional Quantu (Bacchi & Fernandes, 2003). As amostras de (b) foram novamente submetidas à análise no Reactor Institute of Delft - RID, Delft University of Technology – TUDelft para a determinação de Cl e Mn. Porções de 200 mg foram colocadas em sete séries juntamente com porções-teste de materiais de referência certificados (vide Capítulo 3 Qualidade da determinação analítica). Para a monitoração do fluxo de nêutrons, cápsulas contendo 2 mg de Zn foram intercaladas entre as amostras. A irradiação foi realizada nas facilidades BP3 (*pool-side pneumatic facility*) em um fluxo de nêutrons térmicos de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durante quinze minutos. A radioatividade induzida foi medida utilizando espectrometria gama de alta resolução com detector de Ge tipo poço Ortec (eficiência relativa de 15%). Posteriormente à interpretação dos espectros de radiação gama (Blaauw, 1993), as concentrações de Cl e Mn e suas respectivas incertezas analíticas foram obtidas.

As folhas coletadas em (d) foram analisadas por LS-INAA. As amostras foram secas à temperatura ambiente (24 °C) e umidade relativa controlada (30%) com auxílio

de aparelho desumidificador. Depois de embaladas, as amostras foram esterilizadas por radiação gama (dose: 30 kGray) para impedir a proliferação e degradação microbológica. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, Ministério do Meio Ambiente, autorizou o transporte das amostras para a Holanda. O material foi transferido para garrafas de polietileno para irradiação nas facilidades da LS-INAA no Reactor Institute of Delft – RID da Delft University of Technology - TUDelft. A massa média das amostras de folhas e serrapilheira foi 200 g. Antes da irradiação, as amostras tiveram os coeficientes de auto-atenuação de raios-gama calculados a partir da medição da radioatividade natural de cada amostra por 1 hora, seguida da medição da transmissão de raios-gama através das amostras utilizando fonte radioativa de $^{152}\text{Eu} + ^{154}\text{Eu}$ por 15 minutos. Para a monitoração do fluxo de nêutrons, foram utilizados monitores com concentração de 99,99% de Zn, inseridos na estrutura de grafite do container de irradiação. A irradiação do conjunto contendo amostras e monitores foi realizada no reator nuclear de pesquisa do RID por 40 horas. A medição da radioatividade induzida foi realizada a partir de um espectrômetro gama Ortec com detector de Ge posicionado horizontalmente. As amostras foram rotacionadas durante a medição. A radioatividade induzida dos monitores de fluxo de nêutrons foi medida utilizando um espectrômetro de raios gama com detector de Ge tipo poço por cerca de 15 minutos. Após o cálculo dos coeficientes de auto-atenuação de nêutrons (Overwater, 1994), todos fatores de correção (auto-atenuação de nêutrons e raios-gama) foram combinados. O cálculo das concentrações utilizou as constantes de calibração do método k_0 (Blaauw, 1997). Os detalhes da técnica analítica podem ser encontrados em Overwater (1994).

8.2.3 Análise estatística

O teste de Shapiro-Wilk foi utilizado na avaliação das concentrações dos elementos químicos determinadas nas folhas para verificar a normalidade dos dados. O teste t (folhas coletadas em duas ocasiões) e a análise de variância (folhas coletadas em três ocasiões) foram empregados para averiguar diferenças significativas em nível de 95% de confiança. Entretanto, como a análise univariada não inclui as correlações entre os elementos químicos avaliados, análise fatorial pela técnica de Monte Carlo,

que considera as incertezas nos cálculos das cargas fatoriais, foi aplicada de acordo com as características do conjunto de dados a ser analisado (Capítulo 7 Análise fatorial). Pelas cargas fatoriais, foi reduzido o número de variáveis de doze elementos químicos para seis fatores (Capítulo 7 Análise fatorial). Os valores dos fatores obtidos a partir das cargas fatoriais calculadas foram utilizados na avaliação da sazonalidade das espécies coletadas em três ocasiões.

Considerando as diferentes espécies vegetais analisadas, foram calculadas as matrizes de correlação de Pearson por meio do procedimento CORR do SAS (SAS Institute, 1996). A avaliação das relações entre os elementos químicos ocorreu individualmente. Esse procedimento foi necessário devido à composição intrínseca das plantas (Capítulo 13), ou seja, a variabilidade local por espécie é menor que a variabilidade inter-espécies (Sternner, 1995; Vogt et al., 1995; França et al., 2004; França et al., 2005a; França et al., 2005b).

8.3 Resultados e discussão

8.3.1 Sazonalidade das concentrações

De acordo com os resultados da análise estatística das concentrações de elementos químicos nas folhas coletadas em diferentes ocasiões, concentrações de Hg, Se e Sr não apresentaram normalidade em nível de 95% de confiança, provavelmente devido à existência de pontos fora de controle e heterocedasticidade de variâncias, enquanto para Br, Cs, Na e Rb há leves indícios de normalidade dos dados. Para esses elementos puderam ser averiguadas diferenças significativas em nível de 95% de confiança para pelo menos duas espécies arbóreas diferentes. Apenas para Fe e Sc houve diferenças significativas de acordo com a época de coleta, provavelmente ocasionada pela lavagem das folhas pela chuva em julho de 2004. A concentração desses elementos químicos é afetada pela presença de solo aderido às folhas (Capítulo 6 Contaminação da superfície de folhas).

Foi empregado o teste t para dados pareados para avaliar dos resultados de concentrações de elementos químicos provenientes de duas ocasiões de coleta. Alguns elementos mostraram diferenças significativas em nível de 95% de confiança como Ca, Co, Fe, K, Na, Rb, Sc, Sr e Zn para *Alsophila sternbergii* e Ba, Ca, Fe e Sc para

Euterpe edulis. As diferenças encontradas para *Alsophila sternbergii* referem-se à amostragem diferenciada quanto à presença da haste das folhas (consultar Capítulo 4. Representatividade amostral). Como anteriormente evidenciado, as diferenças entre Fe e Sc estão relacionadas com a presença de terra aderida à superfície das folhas (Capítulo 6 Contaminação da superfície de folhas).

Pelas cargas fatoriais 1, 2, 3 e 6 calculadas pela análise fatorial (Capítulo 7 Análise Fatorial), não foi verificada variabilidade sazonal das concentrações de elementos químicos determinadas nas amostras de folhas (Figura 8.3). Essa observação pode ser tomada como bom indicativo da sustentabilidade do ecossistema quanto à composição de elementos químicos uma vez que foi demonstrada a habilidade das plantas em manter continuamente os elementos químicos nos seus compartimentos biológicos. Por outro lado, torna-se evidente que a variabilidade observada entre as espécies é devida a uma composição intrínseca das plantas (Capítulo 13. Composição intrínseca de elementos químicos de plantas).

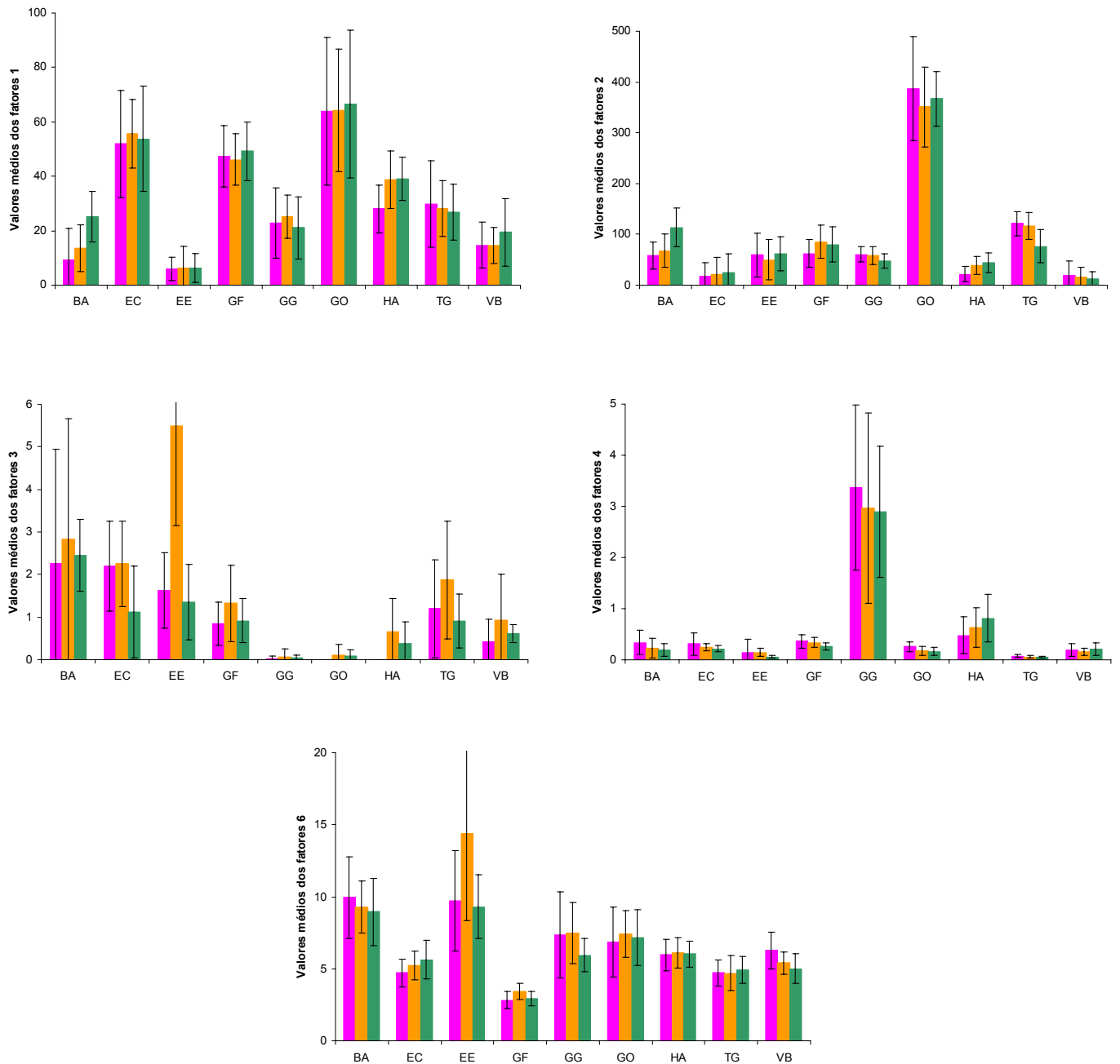


Figura 8.3

Gráficos dos valores dos fatores agrupados por espécies e datas de coleta. • Março de 2003, • Janeiro de 2004, • Julho de 2004. BA = *Bathysa australis*, EC = *Eugenia cuprea*, EE = *Euterpe edulis*, GF = *Gomidesia fragellaris*, GG = *Garcinia gardneriana*, GO = *Guapira opposita*, HA = *Hyeronima alchorneoides*, TG = *Tetrastylidium grandifolium*, VB = *Virola bicuhyba*

8.3.2 Correlações entre elementos químicos nas folhas das espécies

Família Arecaceae – *Euterpe edulis*

Euterpe edulis é a espécie mais abundante na parcela permanente com IVI superior às demais espécies (Tabela 8.1). As concentrações de elementos químicos encontradas nas suas folhas estão na Tabela 8.3. A concentração de Zn da ordem de 51 mg kg⁻¹ é elevada em comparação com outras palmeiras (Arnason et al., 1984).

Tabela 8.3 - Médias das concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos encontradas em folhas de *Euterpe edulis*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	9,7E+00	6,8E+00	4,5E+03	6,0E-01	2,9E+03	5,2E-02	2,2E-01	9,9E-03	2,0E+02
CV%	59	31	36	106	47	69	39	100	71
I%	23	6	9	16	24	33	8	19	4
n	36	45	45	41	4	43	45	30	45
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	7,2E-02	5,5E-02	8,8E+03	3,8E-01	5,8E+02	1,2E+03	2,4E+00	2,8E+01	2,0E-02
CV%	135	25	29	112	55	65	-	27	-
I%	18	33	5	13	2	4	-	6	-
n	38	23	45	45	5	45	-	45	-
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	4,3E-02	2,2E-01	4,7E-02	3,2E+01	9,0E-03	1,0E-01	2,0E-02	5,1E+01	
CV%	80	39	83	55	-	140	-	40	
I%	6	21	17	22	-	13	-	5	
n	45	43	35	42	-	33	-	45	

As correlações entre elementos químicos significativas em nível de 95% de confiança estão indicadas na Tabela 8.4. Zn esteve correlacionado com Ba, Ca, Ce, Co, Eu, Fe, Hf, La, Sc, Se, Sm e Sr, indicando possível contribuição da terra aderida às folhas para a concentração média do elemento. Contudo, a relação entre Zn e Sc foi da ordem de 0,46, ou seja, não tão forte, enquanto não foi observada correlação significativa entre Zn e Th. A matriz de *Euterpe edulis* foi considerada complexa devido ao número de correlações significativas (95% de confiança), apresentando também relações negativas entre elementos.

Tabela 8.4 - Matriz de correlação das concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Euterpe edulis*. Foram apresentadas as correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La	Na	Rb	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn
Ba	1																			
Br	.	1																		
Ca	0,59	.	1																	
Ce	0,76	.	0,49	1																
Co	0,81	0,36	0,68	0,76	1															
Cs	.	.	.	.	.	1														
Eu	0,82	.	0,68	0,96	0,85	.	1													
Fe	0,84	.	0,56	0,87	0,86	.	0,94	1												
Hf	0,77	.	0,52	0,87	0,76	.	0,94	0,92	1											
Hg	.	.	0,44	0,48	0,50	.	0,65	0,49	0,55	1										
K	-0,36	-0,33	.	-0,46	-0,38	.	-0,49	-0,48	-0,50	.	1									
La	0,78	.	0,52	0,95	0,80	.	0,97	0,93	0,91	0,46	-0,49	1								
Na	.	0,55	.	.	.	0,38	.	.	.	.	.	.	1							
Rb	-0,48	.	.	-0,41	-0,38	.	.	-0,36	-0,34	.	0,59	-0,43	.	1						
Sc	0,83	0,35	0,58	0,83	0,86	.	0,90	0,97	0,88	0,46	-0,53	0,89	.	-0,37	1					
Se	0,38	0,32	0,48	0,53	0,39	.	0,56	0,52	0,57	.	-0,48	0,53	.	-0,30	0,52	1				
Sm	0,76	.	0,49	0,89	0,74	.	0,90	0,83	0,83	.	.	0,94	.	-0,46	0,80	0,38	1			
Sr	0,46	.	0,79	0,33	0,48	.	0,48	0,32	.	.	.	0,33	.	.	.	0,34	.	1		
Th	0,83	.	0,48	0,92	0,82	.	0,92	0,97	0,91	.	-0,58	0,97	.	-0,39	0,97	0,44	0,87	.	1	
Zn	0,64	.	0,76	0,44	0,52	.	0,57	0,46	0,48	.	.	0,45	.	.	0,46	0,39	0,40	0,69	.	1

Família Clusiaceae – *Garcinia gardneriana*

A Tabela 8.5 mostra as concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Garcinia gardneriana*. A concentração elevada de Co ($2,3 \text{ mg kg}^{-1}$) foi uma das características encontradas nas folhas da espécie. As baixas concentrações de Fe e Th são indicativas de pouca contribuição da terra aderida à superfície das folhas.

Na Tabela 8.6 são visualizadas as correlações significativas (95% de confiança) entre elementos químicos nessa espécie. Os elementos da família IA, K, Rb e Cs, correlacionaram-se entre si, sendo a correlação entre Cs e Rb (0,68) maior que aquela obtida para Cs e K (0,39), de acordo com os resultados de Wyttenbach et al. (1995).

Tabela 8.5 - Médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas em folhas de *Garcinia gardneriana*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	2,4E+01	5,3E+00	7,4E+03	1,9E-01	1,2E+03	2,3E+00	1,4E-01	4,5E-03	6,0E+01
CV%	37	30	25	49	-	77	34	48	32
I%	10	6	7	18	-	6	9	143	6
n	30	30	30	30	-	30	30	28	30
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	1,6E-02	6,2E-02	7,8E+03	8,8E-02	2,1E+02	9,9E+02	2,4E+00	2,4E+01	2,0E-02
CV%	28	23	24	50	69	31	-	42	34
I%	177	93	5	42	2	4	-	8	40
n	22	20	30	30	5	30	-	30	5
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	1,1E-02	3,4E-01	9,5E-03	1,7E+02	9,0E-03	1,4E-02	2,0E-02	4,8E+01	
CV%	33	52	90	44	-	23	-	31	
I%	8	15	29	9	-	31	-	6	
n	30	29	28	30	-	15	-	30	

Tabela 8.6 - Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Garcinia gardneriana*. Foram apresentadas as correlações significativas em nível de 95% de confiança

[illegible]

Família Cyatheaceae - *Alsophila sternbergii*

As concentrações dos elementos químicos encontradas nas folhas de *Alsophila sternbergii* estão na Tabela 8.7. Na ocasião da coleta de janeiro de 2004, não foram analisadas as folhas completas, pois o pecíolo foi descartado. Isso contribuiu para os altos valores de coeficiente de variação obtidos. Os detalhes das diferenças encontradas podem ser obtidos no Capítulo 4 Representatividade amostral.

Tabela 8.7 - Médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas em folhas de *Alsophila sternbergii*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	3,7E+01	2,2E+01	5,0E+03	1,4E+02	1,2E+04	2,7E-01	9,2E-01	5,9E-01	2,2E+02
CV%	44	41	43	91	22	55	70	96	47
I%	13	6	11	7	3	6	7	5	5
n	18	18	18	18	4	18	18	18	18
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	4,6E-02	8,6E-02	1,6E+04	3,8E+01	2,7E+02	2,3E+03	2,4E+01	6,0E+01	5,0E-02
CV%	87	29	68	80	18	61	90	52	18
I%	24	27	8	3	2	4	7	8	39
n	14	7	18	18	5	18	18	18	3
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	3,1E-01	4,0E-01	3,1E+00	8,2E+01	1,8E-01	4,8E-02	2,1E-01	4,1E+01	
CV%	85	48	93	37	97	52	74	41	
I%	4	19	7	15	9	19	18	10	
n	18	17	18	18	18	18	12	18	

A Tabela 8.8 mostra a matriz de correlação entre os elementos químicos obtida em nível de 95% de confiança. O número elevado de correlações significativas em nível de 95% de confiança são indicativo da complexidade da matriz. Vale ressaltar a correlação de 0,68 entre Fe e Sc, enquanto folhas com contaminação da superfície comprovada como de *Bathysa meridionalis* (Tabela 8.37) apresentaram correlação de 0,95, cerca de 1,4 vez maior. De fato, as concentrações elevadas de Cs, Sc e lantanídeos são indicativas da capacidade acumulativa de *Alsophila sternbergii* (Capítulo 9 Bioacumulação). A correlação entre Th e Fe de 0,84 sugere Th como melhor traçador de terra (Capítulo 6 Contaminação da superfície de folhas).

Tabela 8.8 - Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Alsophila sternbergii*. Foram apresentadas as correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La	Na	Nd	Rb	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn
Ba	1																						
Br	.	1																					
Ca	0,67	.	1																				
Ce	0,54	0,67	0,72	1																			
Co	0,82	.	0,75	0,73	1																		
Cs	.	.	.	.	.	1																	
Eu	0,82	.	0,77	0,83	0,89	.	1																
Fe	.	0,49	0,84	0,79	0,53	.	0,59	1															
Hf	.	.	.	.	.	.	.	0,55	1														
Hg	.	0,85	0,79	0,79	.	.	.	0,90	.	1													
K	-0,59	.	-0,85	-0,79	-0,77	.	-0,72	-0,83	.	.	1												
La	0,74	0,54	0,81	0,93	0,88	.	0,96	0,74	.	0,80	-0,81	1											
Na	.	.	0,65	0,53	.	.	.	0,67	.	.	-0,66	.	1										
Nd	0,79	0,48	0,78	0,89	0,89	.	0,99	0,65	.	.	-0,76	0,98	.	1									
Rb	-0,60	.	-0,78	-0,69	-0,80	.	-0,71	-0,71	.	.	0,93	-0,75	.	-0,72	1								
Sc	0,69	0,61	0,70	0,95	0,71	.	0,87	0,68	.	.	-0,73	0,91	0,47	0,90	-0,62	1							
Se	.	0,61	0,76	0,74	.	.	0,68	0,78	.	0,78	-0,58	0,74	0,50	0,72	.	0,69	1						
Sm	0,82	.	0,79	0,85	0,88	.	1,00	0,63	.	.	-0,74	0,97	0,35	1,00	-0,71	0,89	0,71	1					
Sr	0,77	.	0,85	0,57	0,59	.	0,70	0,64	.	.	-0,68	0,68	0,61	0,69	-0,63	0,66	0,70	0,73	1				
Tb	0,84	.	0,74	0,77	0,89	.	0,99	0,52	.	.	-0,67	0,93	.	0,97	-0,67	0,82	0,64	0,98	0,67	1			
Th	.	0,53	0,78	0,68	0,51	.	0,67	0,84	0,75	0,94	-0,68	0,70	.	0,68	-0,63	0,62	0,82	0,67	0,61	0,61	1		
Yb	.	.	0,68	0,77	0,88	.	0,89	0,76	.	.	-0,73	0,89	.	0,88	-0,63	0,69	.	0,86	.	0,92	0,60	1	
Zn	.	.	0,61	0,48	.	0,48	.	0,72	.	.	-0,64	.	0,87	.	.	.	0,49	.	0,54	.	.	.	1

Família Euphorbiaceae – *Hyeronima alchorneoides*

Para a espécie *Hyeronima alchorneoides*, cuja altura é elevada na parcela permanente, as concentrações encontradas nas folhas estão na Tabela 8.9. Notam-se as menores concentrações de elementos como Br e Na. As correlações obtidas dos elementos químicos estão na Tabela 8.10.

Tabela 8.9 - Médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas em folhas de *Hyeronima alchorneoides*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	2,5E+01	7,4E+00	7,3E+03	1,8E-01	3,9E+03	3,8E-01	9,6E-02	2,8E-03	9,6E+01
CV%	39	27	33	35	14	60	48	38	88
I%	14	5	7	22	10	7	9	25	5
n	30	30	30	22	5	28	30	20	30
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	1,6E-02	4,4E-02	1,2E+04	9,9E-02	6,6E+01	7,2E+02	2,4E+00	3,3E+01	1,1E-01
CV%	140	19	28	42	19	34	-	38	257
I%	31	25	5	21	2	4	-	7	29
n	20	14	30	29	6	30	-	30	17
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	1,4E-02	1,5E-01	1,2E-02	1,1E+02	9,0E-03	2,2E-02	2,0E-02	2,4E+01	
CV%	60	32	42	26	-	51	-	17	
I%	7	26	30	8	-	24	-	5	
n	30	24	19	30	-	17	-	30	

Tabela 8.10 - Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Hyeronima alchorneoides*. Foram apresentadas as correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	K	La	Na	Rb	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn	Cl
Ba	1																			
Br	.	1																		
Ca	0,39	.	1																	
Ce	.	.	.	1																
Co	0,40	.	.	.	1															
Cs	.	.	.	.	.	1														
Eu	.	.	.	0,73	.	.	1													
Fe	.	0,54	.	0,65	.	.	0,75	1												
Hf	.	.	.	0,68	.	.	0,85	0,63	1											
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1										
La	.	0,43	.	0,72	.	.	0,77	0,61	0,65	.	1									
Na	.	0,36	0,39	0,48	0,46	.	0,48	0,47	0,56	.	0,73	1								
Rb	.	.	.	.	.	0,69	.	.	.	0,63	-0,53	-0,56	1							
Sc	.	0,51	.	0,70	.	.	0,83	0,75	0,75	.	0,83	0,75	-0,44	1						
Se	.	0,54	.	.	.	.	0,54	0,48	0,55	.	0,42	.	.	0,55	1					
Sm	.	.	.	0,62	.	.	0,83	0,67	0,58	.	0,80	0,77	.	0,90	0,57	1				
Sr	0,51	.	0,77	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1			
Th	.	.	.	0,88	.	.	0,85	0,59	0,66	.	0,69	0,51	.	0,94	0,79	0,88	.	1		
Zn	.	0,38	.	.	.	.	.	.	0,46	0,48	.	.	.	.	.	.	.	0,50	1	
Cl	.	.	0,97	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,95	.	.	1

Família Lauraceae – *Endlicheria paniculata*

A Tabela 8.11 mostra as concentrações de elementos químicos determinados nas folhas de *Endlicheria paniculata*, enquanto as correlações significativas em nível de 95% de confiança estão na Tabela 8.12.

Tabela 8.11 - Médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas em folhas de *Endlicheria paniculata*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	1,2E+01	6,9E+00	5,8E+03	3,7E-01	2,8E+03	1,3E-01	2,1E-01	7,2E-03	1,3E+02
CV%	72	22	41	56	4	61	65	46	48
I%	20	6	8	17	9	9	8	21	4
n	22	22	22	17	3	22	22	17	22
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	2,7E-02	5,3E-02	1,2E+04	2,2E-01	3,6E+02	1,6E+03	2,4E+00	3,6E+01	3,9E-02
CV%	101	21	32	69	47	51	-	39	106
I%	25	33	5	16	2	5	-	6	37
n	16	14	22	22	5	22	-	22	7
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	3,1E-02	1,9E-01	2,5E-02	8,9E+01	9,0E-03	3,5E-02	2,0E-02	4,7E+01	
CV%	53	30	54	57	-	84	-	41	
I%	6	24	18	9	-	19	-	5	
n	22	21	22	22	-	22	-	22	

Família Myristicaceae – *Virola bicuhyba*

As concentrações de elementos químicos estão na Tabela 8.13, apontando para a concentração elevada de Ca (6.800 mg kg^{-1}). As correlações encontram-se na Tabela 8.14. A correlação entre Ca e Sr foi 0,94, um dos maiores valores encontrados.

Tabela 8.12 - Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Endlicheria paniculata*. Foram apresentadas as correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	K	La	Na	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn	Cl
Ba	1																				
Br	.	1																			
Ca	0,69	.	1																		
Ce	.	.	0,58	1																	
Co	.	0,61	0,53	0,68	1																
Cs	0,52	.	.	.	0,48	1															
Eu	.	0,58	.	0,80	.	.	1														
Fe	.	0,50	0,53	0,92	0,56	.	0,83	1													
Hf	.	.	.	.	.	.	0,89	0,75	1												
K	.	.	.	.	0,50	.	.	.	.	1											
La	.	0,45	.	0,85	0,56	.	0,87	0,86	0,75	.	1										
Na	.	.	.	.	.	0,61	.	.	-0,63	.	.	1									
Rb	.	.	.	.	0,43	.	.	.	.	0,92	.	.	1								
Sb	0,89	.	0,99	.	.	0,78	.	.	.	.	.	.	.	1							
Sc	.	0,52	0,51	0,94	0,59	.	0,77	0,98	0,62	.	0,85	.	.	.	1						
Se	.	0,60	.	.	0,60	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1					
Sm	.	.	.	0,80	.	.	0,90	0,88	0,81	-0,42	0,91	.	-0,45	.	0,87	.	1				
Sr	0,65	.	0,88	.	0,57	0,43	.	.	-0,30	.	.	0,43	.	0,92	0,45	.	.	1			
Th	.	0,47	0,43	0,89	0,50	.	0,90	0,96	0,91	.	0,89	.	.	.	0,93	.	0,89	.	1		
Zn	.	0,76	0,52	0,61	0,73	.	0,53	0,58	.	0,50	0,44	.	.	.	0,55	.	.	0,44	0,52	1	
Cl	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	1

Tabela 8.13 - Médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas em folhas de *Virola bicuhyba*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	1,1E+01	2,7E+00	6,8E+03	1,7E-01	2,2E+03	1,0E-01	1,0E-01	3,2E-03	8,7E+01
CV%	48	55	35	50	146	55	48	49	40
I%	41	6	7	57	27	8	9	25	6
n	29	29	29	29	4	28	19	15	29
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	1,1E-02	6,3E-02	1,0E+04	9,2E-02	2,0E+02	4,2E+02	2,4E+00	3,3E+01	4,1E-02
CV%	42	33	25	55	35	63	-	36	85
I%	29	30	3	15	2	4	-	6	26
n	15	14	29	28	5	29	-	29	14
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	1,4E-02	1,0E-01	1,1E-02	1,0E+02	9,0E-03	1,9E-02	2,0E-02	2,2E+01	
CV%	73	41	50	40	-	51	-	26	
I%	7	27	25	8	-	28	-	5	
n	29	16	28	29	-	15	-	29	

Tabela 8.14 - Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Virola bicuhyba*. Foram apresentadas as correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La	Na	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn	Cl
Ba	1																					
Br		1																				
Ca	0,71	0,44	1																			
Ce	0,58	0,40	0,67	1																		
Co					1																	
Cs						1																
Eu				0,89			1															
Fe		0,47	0,64	0,68			0,64	1														
Hf									1													
Hg		0,62								1												
K	-0,48									0,60	1											
La	0,51	0,38	0,53	0,92			0,89	0,63				1										
Na		0,66								0,56	0,38		1									
Rb						0,54		-0,41			0,81			1								
Sb															1							
Sc		0,53	0,64	0,69				0,86				0,62	0,42	-0,39		1						
Se		0,52	0,58	0,60				0,65		0,57				0,61		0,78	1					
Sm	0,63		0,56	0,87			0,93	0,67			-0,41	0,90		-0,46		0,71		1				
Sr	0,71	0,43	0,94	0,56				0,55				0,39				0,58	0,55	0,50	1			
Th				0,83			0,75	0,92				0,82			1	0,91	0,67	0,71		1		
Zn					0,37					0,66	0,74			0,62			0,58			0,53	1	
Cl				0,96			1			1												1

Família Myrtaceae – Caus, Ecup, Emna, Emii, Gfla, Msua, Mtom e Nglo

A família Myrtaceae é uma das mais diversificadas em se tratando do número de espécies na parcela permanente do PECB. Foram analisadas 8 espécies e, conforme os resultados apresentados, as diferenças encontradas também indicam maior diversidade das faixas de concentração de elementos químicos.

As Tabelas 8.15 a 8.22 mostram as concentrações encontradas nas folhas de *Calycorectes australis* (Caus), *Eugenia cuprea* (Ecup), *Eugenia melanogyna* (Emna), *Eugenia mosenii* (Emii), *Gomidesia flagellaris* (Gfla), *Marlierea suaveolens* (Msua), *Marlierea tomentosa* (Mtom) e *Neomitranthes glomerata* (Nglo), respectivamente. De modo geral, as folhas apresentaram concentrações elevadas de Ca (faixa de 5.800 a 15.000 mg kg⁻¹). As concentrações de Hg, Se e lantanídeos variaram substancialmente de acordo com a espécie analisada, sendo consideráveis nas folhas de *Eugenia melanogyna* e *Eugenia mosenii*.

Tabela 8.15 - Médias das concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos encontradas em folhas de *Calycorectes australis*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	2,0E+01	5,4E+00	1,2E+04	3,0E-01	8,7E+03	1,4E-01	1,8E-01	9,6E-03	8,7E+01
CV%	58	88	44	74	38	43	47	134	45
I%	11	6	6	23	23	6	7	20	5
n	16	16	16	16	3	16	16	10	16
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	1,3E-02	8,5E-02	1,6E+04	1,5E-01	3,7E+02	1,2E+03	2,4E+00	5,0E+01	2,1E-02
CV%	34	24	23	83	83	49	-	26	38
I%	31	30	4	17	2	4	-	6	36
n	8	14	16	16	5	16	-	16	7
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	1,8E-02	2,5E-01	2,5E-02	1,6E+02	9,0E-03	1,8E-02	2,0E-02	2,5E+01	
CV%	63	23	146	48	-	48	-	34	
I%	5	14	22	7	-	56	-	5	
n	16	16	15	16	-	16	-	16	

Tabela 8.16 - Médias das concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos encontradas em folhas de *Eugenia cuprea*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	3,2E+01	2,2E+01	1,0E+04	7,1E-01	8,7E+03	1,4E-01	1,1E-01	8,8E-03	1,3E+02
CV%	39	41	20	71	17	57	46	65	21
I%	9	5	7	11	10	7	9	15	4
n	28	28	28	28	5	28	28	21	28
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	1,7E-02	1,4E-01	8,6E+03	2,7E-01	1,5E+02	6,8E+02	2,4E+00	2,5E+01	3,3E-02
CV%	26	26	34	42	75	78	-	47	20
I%	22	23	5	8	2	4	-	6	23
n	26	18	28	28	5	28	-	28	15
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	3,2E-02	5,4E-01	3,5E-02	2,0E+02	9,0E-03	3,1E-02	2,0E-02	2,1E+01	
CV%	27	32	62	32	-	33	-	25	
I%	6	10	14	6	-	20	-	4	
n	28	28	28	28	-	18	-	28	

Tabela 8.17 - Médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas em folhas de *Eugenia melanogyna*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	4,1E+01	4,2E+01	1,5E+04	3,7E+00	2,3E+04	5,5E-02	3,2E-01	1,3E-01	1,0E+02
CV%	55	44	23	49	11	41	48	81	34
I%	14	5	7	12	11	10	8	5	5
n	19	19	19	18	6	19	19	19	19
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	2,1E-02	8,8E-02	1,4E+04	1,2E+00	4,0E+01	3,4E+03	2,8E+00	4,1E+01	3,0E-02
CV%	95	26	25	59	25	65	71	33	-
I%	31	31	6	7	3	5	24	6	-
n	9	13	19	19	6	19	16	19	-
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	1,4E-01	1,8E-01	5,3E-01	2,2E+02	9,0E-03	2,2E-02	2,0E-02	1,4E+01	
CV%	70	45	84	32	-	56	-	17	
I%	5	24	9	6	-	26	-	8	
n	19	16	19	19	-	17	-	19	

Tabela 8.18 - Médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas em folhas de *Eugenia mosenii*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	2,2E+01	2,0E+01	6,1E+03	7,0E+00	1,3E+04	8,1E-02	2,6E-01	1,2E-01	7,5E+01
CV%	36	48	18	73	39	80	45	124	22
I%	17	5	7	22	5	11	8	8	6
n	17	17	17	16	5	17	17	17	17
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	1,2E-02	8,0E-02	1,6E+04	3,4E+00	8,7E+01	3,7E+03	2,4E+00	4,5E+01	2,0E-02
CV%	27	23	33	102	55	49	-	37	-
I%	35	23	5	7	2	5	-	6	-
n	6	14	17	17	5	17	-	17	-
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	3,3E-02	2,9E-01	5,1E-01	1,0E+02	9,0E-03	1,6E-02	2,0E-02	1,5E+01	
CV%	69	45	126	32	-	29	-	14	
I%	6	23	10	7	-	28	-	6	
n	17	14	17	17	-	11	-	17	

Tabela 8.19 - Médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas em folhas de *Gomidesia flagellaris*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	2,0E+01	1,7E+01	7,8E+03	3,2E-01	9,1E+03	1,7E-01	1,8E-01	1,0E-02	1,0E+02
CV%	39	29	21	109	8	35	38	-	22
I%	12	5	8	15	3	8	10	-	5
n	28	28	28	28	5	28	18	-	28
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	1,4E-02	8,9E-02	9,6E+03	1,5E-01	1,2E+02	1,3E+03	2,4E+00	2,8E+01	5,3E-02
CV%	80	18	22	71	53	49	-	25	74
I%	25	25	4	18	2	4	-	6	16
n	25	17	28	27	5	28	-	28	10
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	2,2E-02	2,3E-01	1,4E-02	1,3E+02	9,0E-03	2,5E-02	2,0E-02	1,2E+01	
CV%	26	28	48	29	-	24	-	19	
I%	6	16	24	6	-	19	-	4	
n	28	28	27	28	-	17	-	28	

Tabela 8.20 - Médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas em folhas de *Marlierea suaveolens*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	1,2E+01	6,1E+00	6,8E+03	4,8E-01	3,2E+04	1,5E-01	8,1E-02	8,6E-03	8,9E+01
CV%	41	26	23	80	-	29	43	203	26
I%	19	6	9	9	-	6	10	23	4
n	19	19	19	19	-	19	19	19	19
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	1,1E-02	8,7E-02	7,3E+03	2,3E-01	3,0E+02	1,7E+03	2,4E+00	1,6E+01	2,8E-02
CV%	36	22	31	120	55	36	-	36	95
I%	32	30	7	12	2	5	-	6	35
n	13	15	19	18	5	19	-	19	11
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	1,6E-02	3,1E-01	3,6E-02	1,1E+02	9,0E-03	1,7E-02	2,0E-02	1,2E+01	
CV%	32	28	188	20	-	35	-	14	
I%	6	13	19	6	-	23	-	5	
n	19	19	19	19	-	19	-	19	

Tabela 8.21 - Médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas em folhas de *Marlierea tomentosa*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	1,6E+01	6,7E+00	5,8E+03	3,0E-01	6,5E+03	2,7E-01	1,6E-01	4,8E-03	8,9E+01
CV%	49	40	54	45	22	125	68	66	32
I%	17	6	12	17	7	6	11	21	6
n	11	13	13	12	3	13	13	10	13
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	1,3E-02	8,1E-02	8,1E+03	1,5E-01	6,6E+02	1,9E+03	2,4E+00	2,8E+01	2,8E-02
CV%	32	37	35	49	26	47	-	73	46
I%	27	20	4	59	2	4	-	9	34
n	6	12	13	13	3	13	-	13	5
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	1,8E-02	2,6E-01	2,1E-02	8,5E+01	9,0E-03	2,3E-02	2,0E-02	2,1E+01	
CV%	44	47	58	75	-	23	-	23	
I%	6	14	65	12	-	23	-	6	
n	12	12	11	13	-	10	-	13	

Tabela 8.22 - Médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas em folhas de *Neomitranthes glomerata*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	1,3E+01	3,7E+00	1,2E+04	2,5E-01	7,2E+03	1,4E-01	1,4E-01	3,0E-03	9,2E+01
CV%	39	47	19	52	16	285	38	36	85
I%	12	6	6	12	6	9	8	28	4
n	19	19	19	19	5	19	19	14	19
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	9,3E-03	7,7E-02	9,7E+03	9,3E-02	3,2E+02	3,9E+02	2,4E+00	3,4E+01	2,0E-02
CV%	33	21	21	41	39	33	-	27	18
I%	31	28	4	12	2	4	-	6	36
n	10	19	19	19	5	19	-	19	10
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	1,3E-02	1,1E-01	1,1E-02	1,4E+02	9,0E-03	1,5E-02	2,0E-02	1,4E+01	
CV%	41	27	43	23	-	43	-	24	
I%	6	24	20	6	-	24	-	5	
n	19	18	19	19	-	19	-	19	

As matrizes de correlação obtidas para as espécies da família Myrtaceae estão nas Tabelas 8.23 a 8.30.

Tabela 8.23 - Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Calycorectes australis*. Foram apresentadas as correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La	Na	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn	Mn
Ba	1																					
Br	-0,59	1																				
Ca	0,71	-0,87	1																			
Ce	0,78	.	0,70	1																		
Co	0,84	.	0,61	0,69	1																	
Cs	.	.	.	.	.	1																
Eu	0,79	.	.	0,81	.	.	1															
Fe	.	.	0,54	0,79	.	.	.	1														
Hf	.	.	.	.	.	.	.	0,82	1													
Hg	.	.	.	0,72	.	.	.	0,65	.	1												
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1											
La	0,69	.	.	0,77	0,61	.	0,86	0,61	.	.	.	1										
Na	.	.	.	.	0,51	0,54	.	.	.	.	.	0,60	1									
Rb	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,88	.	.	1								
Sb	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,80	.	.	.	0,52	1							
Sc	.	.	0,57	0,80	.	.	.	0,99	0,84	0,70	.	0,58	.	.	.	1						
Se	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1					
Sm	0,83	.	0,61	0,87	0,67	.	0,97	.	.	0,59	.	0,86	.	.	.	.	.	1				
Sr	0,62	-0,80	0,82	.	0,56	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1			
Th	.	.	.	0,72	.	.	.	0,92	0,91	0,76	.	0,54	.	.	.	0,93	.	.	.	1		
---Zn	.	.	.	.	.	.	.	.	0,77	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	
Mn	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1

Tabela 8.24 - Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Eugenia cuprea*. Foram apresentadas as correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La	Na	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn	Mn	Cl
Ba	1.00																						
Br	.	1.00																					
Ca	0.41	.	1.00																				
Ce	0.54	.	0.41	1.00																			
Co	.	.	.	.	1.00																		
Cs	-0.39	0.48	-0.50	.	.	1.00																	
Eu	0.51	.	0.54	0.89	.	-0.48	1.00																
Fe	0.40	.	0.41	0.75	.	.	0.65	1.00															
Hf	.	.	.	0.55	.	.	0.53	0.71	1.00														
Hg	.	.	.	.	0.67	.	.	.	.	1.00													
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1.00												
La	0.45	.	0.43	0.85	.	.	0.91	0.76	0.51	0.49	.	1.00											
Na	-0.51	.	.	.	.	.	.	-0.42	.	-0.57	.	.	1.00										
Rb	.	.	-0.52	-0.56	.	0.72	-0.57	-0.51	.	.	0.78	-0.50	.	1.00									
Sb	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1.00								
Sc	.	.	0.42	0.72	.	.	0.64	0.94	0.66	.	-0.48	0.76	.	-0.64	.	1.00							
Se	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1.00						
Sm	0.63	.	0.52	0.89	.	.	0.96	0.66	0.45	.	.	0.92	.	-0.47	.	0.64	0.38	1.00					
Sr	0.67	.	0.52	.	.	.	.	.	.	0.54	.	.	-0.39	-0.46	.	.	.	0.40	1.00				
Th	.	.	.	0.59	0.64	.	.	0.94	0.67	.	.	0.75	-0.58	-0.58	.	0.95	.	0.55	.	1.00			
Zn	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	-0.37	.	.	1.00		
Mn	.	.	.	.	.	.	.	0.95	0.92	0.99	.	.	.	.	.	0.92	.	.	.	.	0.92	1.00	
Cl	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	-0.88	.	.	.	.	.	1.00

Família Nyctaginaceae – *Guapira opposita*

As concentrações de elementos químicos obtidas nas folhas de *Guapira opposita* estão na Tabela 8.31. Br e Na possuem concentrações elevadas nas folhas da espécie, sendo sua correlação eles significativa em nível de 95% de confiança (Tabela 8.32).

Tabela 8.31 - Médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas em folhas de *Guapira opposita*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	2,7E+01	2,9E+01	1,3E+04	3,4E-01	1,4E+04	1,1E-01	2,1E-01	4,5E-03	1,0E+02
CV%	36	34	31	60	34	47	34	25	28
I%	10	6	7	20	24	9	9	25	5
n	27	27	27	20	5	27	27	18	27
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	1,4E-02	4,7E-02	2,4E+04	1,9E-01	6,8E+02	6,9E+03	2,4E+00	7,2E+01	2,4E-02
CV%	49	37	25	29	30	20	-	24	24
I%	36	44	6	25	2	5	-	9	63
n	7	2	27	17	5	27	-	27	14
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	2,0E-02	1,6E-01	2,0E-02	2,9E+02	9,0E-03	2,4E-02	2,0E-02	2,8E+01	
CV%	45	20	26	26	-	27	-	36	
I%	7	28	31	7	-	20	-	6	
n	27	21	14	27	-	15	-	27	

Família Olacaceae – *Tetrastylidium grandifolium*

Na Tabela 8.33 encontram-se as concentrações de elementos químicos determinados nas folhas de *Tetrastylidium grandifolium*. Foi detectada elevada concentração de Se, compatível com aquela encontrada nas folhas de *Eugenia cuprea* (Tabela 8.16). A matriz de correlação mostra-se muito complexa com grande número de correlações (positivas e negativas) significativas em nível de 95% de confiança (Tabela 8.34).

Tabela 8.32 - Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Guapira opposita*. Foram apresentadas as correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La	Na	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn	Mn
Ba	1																					
Br		1																				
Ca	0,91		1																			
Ce	0,56		0,70	1																		
Co					1																	
Cs						1																
Eu	0,58		0,62	0,67			1															
Fe	0,51		0,55	0,74			0,77	1														
Hf									1													
Hg										1												
K	-0,55		-0,60							1	1											
La			0,82	0,93								1										
Na		0,65											1									
Rb	-0,53		-0,60			0,63				1	0,89			1								
Sb					-0,56										1							
Sc	0,50		0,53	0,84			0,72	0,92								1						
Se							0,59	0,43								0,52	1					
Sm								0,56								0,66		1				
Sr	0,92		0,91	0,63			0,54	0,57			-0,55	0,59		-0,52	0,64	0,53			1			
Th						0,53		0,77								0,70				1		
Zn	0,46	-0,76	0,48								-0,52		-0,47								1	
Mn	0,91																					1

Tabela 8.33 - Médias das concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos encontradas em folhas de *Tetrastylidium grandifolium*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	1,7E+01	2,0E+01	3,7E+03	2,2E-01	3,5E+03	3,3E-02	1,8E-01	3,5E-03	1,1E+02
CV%	30	34	32	47	24	44	44	39	34
I%	11	6	9	19	6	15	9	30	5
n	27	27	27	27	4	27	27	17	27
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	1,6E-02	5,3E-02	1,1E+04	1,3E-01	8,2E+01	2,0E+03	2,4E+00	2,9E+01	2,1E-02
CV%	47	23	17	50	38	38	-	31	42
I%	25	32	4	18	2	5	-	8	33
n	14	14	27	23	5	27	-	27	11
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	2,4E-02	5,5E-01	1,4E-02	8,3E+01	9,0E-03	2,2E-02	2,0E-02	1,7E+01	
CV%	53	26	47	31	-	53	-	20	
I%	7	10	26	7	-	20	-	6	
n	27	27	23	27	-	17	-	27	

Tabela 8.34 - Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Tetrastylidium grandifolium*. Foram apresentadas as correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La	Na	Rb	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn	Mn	Cl
Ba	1																					
Br	.	1																				
Ca	0,57	.	1																			
Ce	.	0,39	0,51	1																		
Co	.	0,45	0,62	0,72	1																	
Cs	.	.	.	-0,44	.	1																
Eu	.	.	.	0,71	0,64	.	1															
Fe	.	0,42	.	0,90	0,57	.	0,68	1														
Hf	.	.	.	.	.	.	.	.	1													
Hg	.	0,75	.	.	0,72	.	.	.	.	1												
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1											
La	.	0,47	0,56	0,88	0,72	.	0,86	0,84	.	0,62	.	1										
Na	.	0,61	.	.	0,42	.	.	.	.	.	.	.	1									
Rb	.	.	.	-0,52	.	0,59	.	-0,52	.	.	0,84	-0,48	.	1								
Sc	.	.	.	0,93	0,60	-0,47	0,78	0,94	.	.	-0,44	0,89	.	-0,63	1							
Se	-0,55	.	-0,56	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1						
Sm	.	0,61	.	0,87	0,51	-0,48	0,71	0,90	.	.	.	0,76	0,62	-0,45	0,90	.	1					
Sr	0,85	.	0,77	0,39	0,52	.	.	.	.	.	.	0,42	.	.	.	-0,52	.	1				
Th	.	0,53	.	0,94	0,65	.	0,92	0,89	.	0,57	.	0,90	.	.	0,94	.	0,87	.	1			
Zn	.	.	.	.	-0,46	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1		
Mn	.	.	0,93	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	
Cl	.	0,96	.	.	.	-0,97	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1

Família Rubiaceae - *Bathysa australis* e *Rudgea jasminoides*

As concentrações dos elementos químicos encontradas nas folhas de *Bathysa australis* e *Rudgea jasminoides* estão na Tabela 8.35 e 8.36, respectivamente. As concentrações de Ba, Br, Ca, Cl, Sc e Sr foram superiores nas folhas de *Rudgea jasminoides*, enquanto Co, K e Zn foram maiores em *Bathysa australis*.

Tabela 8.35 - Médias das concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos encontradas em folhas de *Bathysa australis*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	2,5E+01	4,5E+00	7,0E+03	4,7E-01	4,1E+03	1,5E-01	1,4E-01	6,9E-03	1,9E+02
CV%	74	59	24	59	-	77	45	48	65
I%	39	7	9	15	-	7	10	15	5
n	30	30	30	29	-	29	30	11	30
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	3,1E-02	4,5E-02	2,0E+04	2,2E-01	4,6E+02	1,4E+03	2,4E+00	5,6E+01	1,1E-01
CV%	68	23	37	57	83	36	-	47	150
I%	20	43	4	12	2	4	-	6	19
n	27	5	30	29	5	30	-	30	18
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	4,8E-02	1,9E-01	3,4E-02	1,2E+02	9,0E-03	4,8E-02	2,0E-02	3,4E+01	
CV%	75	38	52	29	-	56	-	23	
I%	5	24	20	9	-	12	-	6	
n	30	25	21	30	-	19	-	30	

Tabela 8.36 - Médias das concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos encontradas em folhas de *Rudgea jasminoides*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	6,4E+01	3,5E+01	1,2E+04	6,5E-01	8,5E+03	7,5E-02	1,7E-01	7,0E-03	1,2E+02
CV%	143	65	17	95	54	76	56	80	89
I%	12	5	7	13	10	10	9	19	5
n	17	18	18	18	5	18	18	18	18
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	1,3E-02	5,3E-02	1,3E+04	2,7E-01	1,3E+02	1,9E+03	2,4E+00	4,3E+01	3,4E-02
CV%	43	25	32	88	91	36	-	42	36
I%	35	19	5	19	2	4	-	8	36
n	14	18	18	18	5	18	-	18	4
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	6,0E-02	3,0E-01	3,6E-02	4,3E+02	9,0E-03	2,6E-02	2,0E-02	2,4E+01	
CV%	64	51	70	40	-	39	-	29	
I%	6	17	27	7	-	21	-	5	
n	18	18	17	18	-	16	-	18	

As elevadas concentrações de Fe observadas podem ser devido à terra aderida à superfície das folhas evidenciada pela correlação de 0,95 entre Fe e Sc (Tabela 8.37), enquanto a ausência de correlação entre esses dois elementos em *Rudgea jasminoides* (Tabela 8.38) indica a absorção do traçador Sc pelas plantas. É evidente que as

espécies, embora da mesma família, possuem concentrações e correlações entre elementos químicos totalmente diferentes.

Tabela 8.37 - Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Bathysa australis*. Foram apresentadas as correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La	Na	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn	Mn
Ba	1																					
Br	.	1																				
Ca	.	.	1																			
Ce	0,45	0,67	0,37	1																		
Co	0,53	.	.	0,54	1																	
Cs	.	.	0,49	.	.	1																
Eu	.	0,63	.	0,94	0,64	.	1															
Fe	0,38	0,77	0,42	0,90	0,53	.	0,96	1														
Hf	0,46	0,54	.	0,90	0,54	.	0,88	0,87	1													
Hg	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1												
K	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1											
La	0,48	0,76	.	0,96	0,57	.	0,93	0,92	0,88	.	.	1										
Na	.	0,83	.	0,54	.	.	.	0,59	.	.	0,39	0,65	1									
Rb	.	.	.	.	.	0,42	.	.	.	.	0,64	.	.	1								
Sb	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1							
Sc	0,41	0,82	0,41	0,91	0,59	.	0,97	0,95	0,82	.	.	0,95	0,73	.	.	1						
Se	.	0,58	.	0,43	.	0,50	0,63	.	.	.	.	0,41	0,66	.	.	0,46	1					
Sm	.	0,86	.	0,74	0,51	.	.	0,77	0,71	-1	.	0,84	0,85	-0,45	.	0,85	0,62	1				
Sr	0,41	.	0,85	.	.	0,37	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1			
Th	.	0,50	.	0,90	0,78	.	0,94	0,93	0,91	.	.	0,90	.	.	.	0,90	.	0,68	.	1		
Zn	0,46	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,41	.	1	
Mn	.	0,89	.	.	.	.	.	0,91	0,97	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1

Família Sapotaceae – *Chrysophyllum viride*

As concentrações dos elementos químicos encontradas nas folhas de *Chrysophyllum viride* estão na Tabela 8.39, que, juntamente com *Hyeronima alchorneoides*, compõem as espécies analisadas de maior porte na parcela permanente. As correlações significativas em nível de 95% de confiança estão na Tabela 8.40.

Tabela 8.38 - Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Rudgea jasminoides*. Foram apresentadas as correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La	Na	Rb	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn	Mn	Cl
Ba	1																					
Br	-0,54	1																				
Ca	.	.	1																			
Ce	.	.	.	1																		
Co	.	-0,55	.	.	1																	
Cs	.	.	.	.	.	1																
Eu	.	.	.	0,84	.	.	1															
Fe	.	-0,55	.	.	0,68	.	.	1														
Hf	.	.	.	.	.	.	.	.	1													
Hg	.	.	.	.	-0,64	.	.	.	0,58	1												
K	.	0,69	.	.	-0,69	0,55	.	-0,67	.	.	1											
La	.	.	.	0,91	.	.	0,76	.	.	.	.	1										
Na	.	0,68	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1									
Rb	.	0,52	.	.	-0,51	0,69	.	-0,64	.	.	0,94	.	.	1								
Sc	.	.	.	.	.	-0,51	0,56	.	.	.	-0,48	.	.	-0,56	1							
Se	0,70	-0,80	.	.	0,49	.	.	.	.	.	-0,62	.	-0,56	-0,52	0,58	1						
Sm	.	0,60	.	0,90	.	.	0,96	.	0,67	.	.	0,79	0,49	.	.	.	1					
Sr	0,79	-0,71	0,55	.	.	.	.	.	-0,57	.	.	.	.	.	.	0,64	.	1				
Th	0,56	-0,62	.	.	0,65	-0,51	.	0,61	.	.	-0,85	.	.	-0,85	0,65	0,71	.	0,58	1			
Zn	0,58	-0,79	.	.	0,51	-0,34	.	0,59	.	.	-0,69	.	-0,56	-0,65	0,50	0,73	.	0,74	0,77	1		
Mn	0,92	-0,96	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,91	.	0,90	.	0,88	1	
Cl	.	0,94	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	-0,93	.	-0,92	-0,98	1

Tabela 8.39 - Médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas em folhas de *Chrysophyllum viride*. CV% = coeficiente de variação. I% = incerteza analítica média. n = número de amostras

	Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe
	4,8E+01	1,1E+01	8,0E+03	1,1E+00	5,6E+03	1,2E-01	8,8E-02	9,9E-03	1,1E+02
CV%	39	34	25	90	23	58	44	167	87
I%	8	5	7	7	5	8	10	21	4
n	21	21	21	21	4	21	21	13	21
	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb
	1,7E-02	4,3E-02	1,5E+04	4,5E-01	1,1E+02	2,7E+02	2,4E+00	3,9E+01	3,9E-02
CV%	75	30	26	75	44	37	-	32	123
I%	26	38	5	8	2	5	-	6	36
n	12	9	21	21	4	21	-	21	6
	Sc	Se	Sm	Sr	Tb	Th	Yb	Zn	
	1,3E-02	1,4E-01	4,0E-02	2,1E+02	9,0E-03	1,7E-02	2,0E-02	1,9E+01	
CV%	45	25	119	27	-	30	-	17	
I%	6	24	14	5	-	22	-	5	
n	21	18	20	21	-	14	-	21	

Tabela 8.40 - Matriz de correlação de Pearson das concentrações de elementos químicos encontradas nas folhas de *Chrysophyllum viride*. Foram apresentadas as correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Ba	Br	Ca	Ce	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La	Na	Rb	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn	Mn	Cl
Ba	1																					
Br	.	1																				
Ca	0,86	.	1																			
Ce	.	.	.	1																		
Co	.	.	.	0,67	1																	
Cs	.	0,61	.	.	.	1																
Eu	.	.	.	0,86	.	.	1															
Fe	.	.	.	.	.	.	.	1														
Hf	0,65	.	.	.	.	.	.	.	1													
Hg	.	.	.	.	0,68	.	.	.	.	1												
K	.	.	.	.	-0,50	.	.	.	.	.	1											
La	.	0,44	.	0,76	0,53	.	0,84	.	.	.	.	1										
Na	-0,65	.	-0,64	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1									
Rb	-0,50	.	.	.	-0,51	0,46	.	.	.	.	0,86	.	.	1								
Sc	.	.	.	0,68	0,78	.	0,61	0,52	.	.	-0,57	0,73	.	-0,57	1							
Se	.	0,54	.	.	.	0,48	.	.	.	.	.	0,48	.	.	0,55	1						
Sm	.	.	.	0,82	.	.	0,97	.	.	.	.	0,86	.	.	0,61	.	1					
Sr	0,82	.	0,91	.	.	.	.	.	.	.	.	.	-0,59	.	.	.	.	1				
Th	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	0,70	.	.	.	1			
Zn	.	0,44	.	.	.	0,49	.	.	.	.	0,46	.	.	0,44	.	.	.	.	.	1		
Mn	0,96	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	
Cl	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1	.	.	.	.	1

As correlações comuns para todas as espécies analisadas foram K - Rb, Ba – Ca, Ba – Sr, Ca – Sr e Fe – Th, que é indicativo da terra aderida à superfície das folhas. Os valores das correlações alteraram-se levemente de acordo com a espécie analisada, sendo que para K – Rb o menor valor foi 0,59, obtido nas folhas de *Euterpe edulis*. Também os lantanídeos correlacionaram-se entre si. A presença de correlações negativas pode ser reflexo das interações químicas, em que a absorção de um elemento pode impedir a absorção consecutiva de outros.

8.3.3 Elementos traços na parcela permanente

As concentrações de elementos traços determinados nas folhas das espécies foram comparadas com os valores de referência propostos por Schüürmann & Markert (1998). O compartimento folha apresentou concentrações dentro das faixas esperadas para elementos químicos em plantas conforme a Tabela 8.42. As concentrações médias foram altas para alguns elementos químicos como Ce, La e Sm.

Esse fenômeno está relacionado com as altas concentrações encontradas para algumas espécies em particular, em que ao menos um valor excedeu os valores de referência (Figura 8.4) para Ba, Ce, Co, Cs, Eu, Fe, La, Mn, Nd, Sb, Sm e Sr.

Tabela 8.42 - Faixa de concentração esperada de elementos químicos (mg kg^{-1}) proposta por Schüürmann & Markert (1998) em plantas e solos

Compartimento		Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K
Planta	Min	10	-	10000	0,25	2000	0,02	0,03	0,005	5	0,001	0,005	5000
	Max	100	40**		0,55	20000	0,5	0,44	0,015	200	1	0,2	34000
Solo	Min	500	1	1000	50	100	1	1	1	7000	6	0,01	2000
	Max		10	12000			40	20		420000		1	22000
Compartimento		La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn
Planta	Min	0,15	1	35	0,1	1	0,1*	0,01	0,01	0,02	3	0,03	15
	Max	0,25	700	10000	0,25	50	200*	0,2	2	0,04	400	1,3	150
Solo	Min	40	20	-	35	10	0,01	0,5	0,01	4,5	20	9	3
	Max		30000			100	1	45			3500		300

* concentração em $\mu\text{g kg}^{-1}$

** concentração maior que 40 mg kg^{-1} indicativo de poluição (Kabata-Pendias & Kabata, 1984)

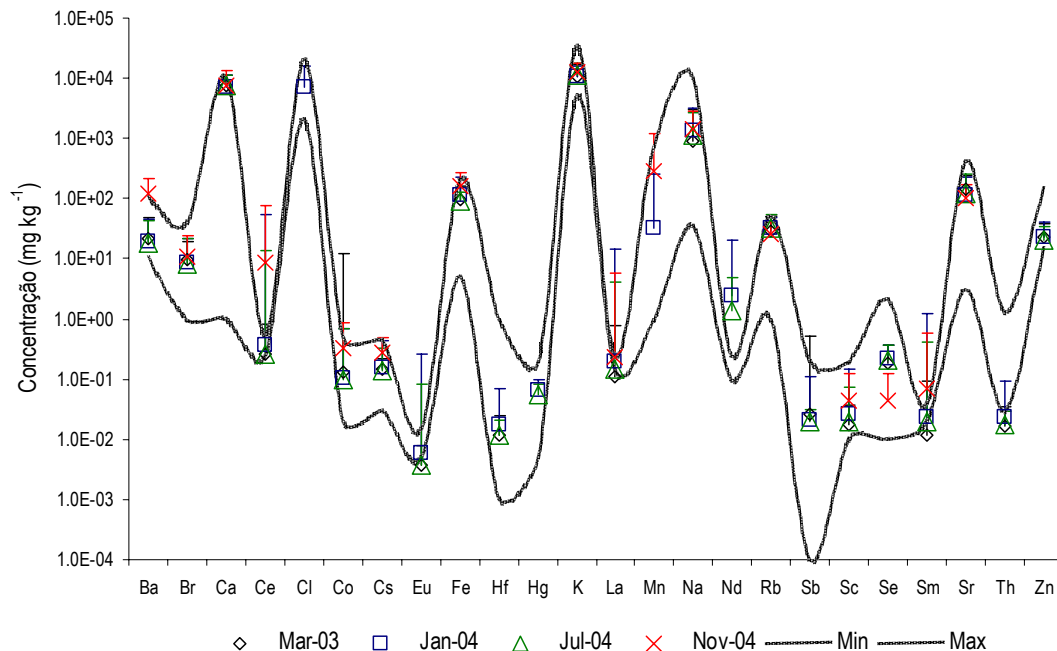


Figura 8.4 Concentrações médias de elementos químicos determinadas em folhas de acordo com a época de coleta. As barras de erro referem-se ao desvio padrão somente para valores superiores à média. As linhas indicam a faixa de concentração esperada para os elementos químicos em plantas proposta por Schüürman & Markert (1998)

Sb - Antimônio

A concentração de Sb nas folhas das espécies foi bastante variável conforme os coeficientes de variação obtidos (até 257% para *Hyeronima alchorneoides*). A concentração média variou de 20 a 110 $\mu\text{g kg}^{-1}$, enquanto a faixa esperada da sua concentração em plantas terrestres é 0,1 a 200 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Schüürmann & Markert, 1998). Plantas superiores em ecossistemas da Malásia e do Brasil (Breaulmann et al., 1998; Breulmann et al., 1999; França et al., 2003a) também apresentaram concentração de Sb dentro dessa faixa de referência. Principalmente para ambientes aquáticos, o interesse ambiental de Sb cresce rapidamente devido à limitada informação sobre sua distribuição e efeitos em ecossistemas naturais (Filella et al., 2002). Nesse trabalho foi sugerida influência marinha para as concentrações de Sb observadas na Mata Atlântica, entretanto, correlações com Br, Cl e Na não foram significativas em nível de 95% de confiança. Diversos produtos industriais como borrachas e pigmentos e seus respectivos resíduos podem ser responsáveis pela disponibilização de Sb aos ecossistemas (Schüürmann & Markert, 1998), que é facilmente absorvido pelas plantas quando em forma solúvel $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ (Schüürmann & Markert, 1998). Não há indícios de atividade tóxica de Sb em plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

As - Arsênio

As concentrações ficaram abaixo do limite de detecção de 0,11 mg kg^{-1} , estando dentro da faixa de concentração esperada de 0,01 a 1,5 mg kg^{-1} para plantas vasculares (Schüürmann & Markert, 1998). Plantas de clima tropical também apresentaram concentrações dentro da faixa acima (Ndiokwere, 1984; Aidid, 1988; Breaulmann et al., 1998; Breulmann et al., 1999; França et al., 2003a). Plantas bioindicadoras da acumulação de As são mostradas por Aidid (1988), cujo processo não proporcionou injúria aparente às plantas. Arsênio é disponibilizado por atividades industriais e insumos agrícolas como inseticidas e fungicidas. Embora As seja constituinte de maioria das plantas (as formas absorvidas são HAsO_4^{-2} e H_2AsO_4^-), nenhum papel fisiológico é conhecido (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Ba - Bário

A menor concentração de 9,7 mg kg⁻¹ foi encontrada nas folhas de *Euterpe edulis*, enquanto *Eugenia melanogyna*, *Rudgea jasminoides* e *Chrysophyllum viride* apresentaram as maiores concentrações de 41, 64 e 48 mg kg⁻¹, respectivamente. A faixa de concentração esperada de Ba em plantas varia de 10 a 100 mg kg⁻¹ (Schüürmann & Markert, 1998). A essencialidade desse elemento químico vem sendo discutida para mamíferos (Schüürmann & Markert, 1998). Durante o estudo de Golley et al. (1978) em floresta tropical úmida do Panamá, as concentrações de Ba em folhas também estiveram nessa faixa de concentração, assim como aquelas encontradas por Breaulmann et al. (1998) e Breulmann et al. (1999), em florestas da Malásia e em floresta semidecidual do Brasil (França et al., 2003a). Bário é considerado elemento de baixa importância em termos de impacto ambiental (Seiler et al., 1988; Pichtel et al., 2000; Swaine, 2000). Bário está correlacionado com Ca e Sr, elementos da mesma família, assim como, com os lantanídeos, Co e Zn. A correlação com Fe, Hf, Th e Sc pode ser indicativo de contribuição de material terrígeno depositado na superfície das folhas. Interessante ressaltar que as correlações Ba-K e Ba-Rb foram significativamente negativas (95% de confiança) para a maioria das folhas das espécies.

Br - Bromo

A faixa de concentração obtida para Br nas folhas das espécies foi 2,7 a 42 mg kg⁻¹. A concentração de Br em plantas geralmente não ultrapassa 40 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Não há confirmação de sua essencialidade para plantas de ambiente terrestre (Kabata-Pendias & Pendias, 1984), todavia Br pode ser essencial para mamíferos (Schüürmann & Markert, 1998). As concentrações de Br podem ser dependentes da idade das árvores analisadas, todavia para árvores jovens de até 30 anos, valores em torno de 70 mg kg⁻¹ também foram encontrados em áreas não poluídas (Aidid, 1988). Em floresta brasileira de *Pinus* sp., Oliveira et al. (1997) obtiveram concentrações acima de 40 mg kg⁻¹, enquanto para a Floresta Estacional Semidecidual localizada em Campinas, São Paulo, valores em torno de 80 mg kg⁻¹ foram determinados nas folhas de duas espécies arbóreas (França et al., 2003a).

Fontes poluidoras de Br estão associadas a combustíveis e insumos agrícolas, contudo, aerossóis marinhos podem contribuir grandemente para a concentração de Br em ecossistemas naturais (Markert, 1993). Contudo, as correlações significativas em nível de 95% de confiança com Na, outro elemento de influência marinha, apenas ocorrem em folhas de algumas espécies. De acordo com o estudo de ciclagem (Capítulo 14 Ciclagem de elementos químicos), Br é resgatado antes da senescência das folhas como acontece para K, elemento essencial, além de ser acumulado nas folhas das árvores (Capítulo 11 Bioacumulação).

Cd - Cádmio

O limite de detecção de Cd nas folhas foi $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo a concentração média de Cd em plantas superiores na faixa de $0,03$ a $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Schüürmann & Markert, 1998). O elemento está associado às frações protéicas de plantas, facilitando sua entrada na cadeia alimentar (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Embora seja tóxico às plantas, mecanismos de tolerância a altos níveis de Cd podem ocorrer, o que potencializa sua entrada na cadeia alimentar. Interações entre Cd e Zn são comumente observadas, bem como o efeito inibitório de Cd na absorção de nutrientes (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Cr - Cromo

Para Cr, foi estimado um limite de detecção de 2 mg kg^{-1} , enquanto a máxima concentração esperada em plantas é 1 mg kg^{-1} (Schüürmann & Markert, 1998). Não há indicação de algum papel essencial de Cr no metabolismo de plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Schüürmann & Markert, 1998).

Cs - Césio

As concentrações de Cs no compartimento folha variaram de $0,081$ a $0,92 \text{ mg kg}^{-1}$ com máxima concentração média para folhas de *Alsophila sternbergii*. Schüürmann & Markert (1998) consideram a concentração de Cs em plantas superiores na faixa de $0,03$ a $0,44 \text{ mg kg}^{-1}$. Césio aparentemente não é componente essencial de plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1984), existindo poucos estudos desse elemento

em espécies vegetais. Espécies de pteridófitas aparentemente apresentam absorção ativa de Cs (Yoshida et al., 2004), atingindo concentrações de $0,65 \text{ mg kg}^{-1}$. No ecossistema de floresta tropical úmida, Golley et al. (1978) encontraram concentração média no compartimento folha igual a 18 mg kg^{-1} . Em ecossistemas tropicais da Malásia, Breulmann et al. (1998) e Breulmann et al. (1999) encontraram concentrações químicas menores de Cs na faixa de $0,50 \text{ mg kg}^{-1}$, assim como em espécies arbóreas de floresta semidecidual (França et al., 2003a). Cs pode estar conectado a Rb e K devido à similariedade química entre esses elementos. Entretanto as correlações Cs – Rb foram mais constantes entre as espécies avaliadas. Também foram observadas correlações significativas (95% de confiança) com Na e Zn.

Sc - Escândio

A concentração de Sc foi bastante variável nas folhas das espécies da parcela permanente, partindo de $0,011 \text{ mg kg}^{-1}$ e alcançando $0,31 \text{ mg kg}^{-1}$. A concentração de Sc em plantas terrestres encontra-se na ordem de $0,008 \text{ mg kg}^{-1}$ (Kabata-Pendias & Pendias, 1984) e não há evidências de seu papel fisiológico. A faixa de concentração esperada em plantas está na ordem de $0,0001$ a $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ (Schüürmann & Markert, 1998). A problemática da determinação química de Sc em plantas está relacionada com a contribuição do material geológico externo. Diversos estudos têm comprovado que Sc pode ser empregado como traçador de terra (Fernandes, 1993; Hinton et al., 1995; Fernandes, 1997). Neste contexto, trabalhos anteriores encontraram concentrações de até $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ (Aidid, 1988). Fato semelhante foi observado em espécies arbóreas de floresta semidecidual (França et al., 2003a). Os altos valores de correlações de Sc com Fe, Hf, Th e lantanídeos são indicativos da presença de terra aderida à superfície das folhas (vide Capítulo 6). No entanto, a correlação entre Sc e Fe nem sempre atinge valores elevados, sendo inexistente para *Rudgea jasminoides*. Desse modo, considera-se a possibilidade de algumas espécies apresentarem concentrações endógenas elevadas de Sc. De fato, a acumulação de Sc vem sendo discutida para espécies vegetais (França et al., 2003a; Shtangeeva et al., 2004).

Sr - Estrôncio

As concentrações de Sr variaram de 32 a 430 mg kg⁻¹ nas folhas das espécies. A faixa de concentração esperada é 3 a 400 mg kg⁻¹ (Schüürmann & Markert, 1998). A toxicidade do elemento químico não é muito comum, pois a maioria das plantas possui tolerância a níveis elevados do elemento (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). A contribuição atmosférica é significativa (Seiler et al., 1988) e problemas mais sérios estão relacionados com o ⁹⁰Sr, isótopo produzido em explosões nucleares. Este nuclídeo substitui o Ca de componentes estruturais de animais e plantas (Seiler et al., 1988). Em ecossistemas tropicais, a concentração de Sr encontrou-se na faixa de 3 a 400 mg kg⁻¹ (Golley et al., 1978; Aidid, 1988; Breulmann et al., 1999; Breulmann et al., 1998; França et al., 2003a). A similaridade entre comportamento de Sr e Ca pode ser verificada a partir das correlações significativas (95% de confiança) para todas as espécies avaliadas. Contudo, Sr não substitui Ca nas funções bioquímicas (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Háfnio – Hf

As concentrações de Hf no compartimento folha variaram de 0,011 a 0,042 mg kg⁻¹. A faixa de concentração de Hf em plantas é 0,001 a 1 mg kg⁻¹ (Schüürmann & Markert, 1998). Háfnio não possui essencialidade comprovada para organismos em geral (Seiler et al., 1988; Schüürmann & Markert, 1998), sendo a concentração possivelmente devido à contaminação da superfície de folhas com material geológico. Nesse caso, evidenciam-se correlações de Hf com Fe, Sc, Th e lantanídeos. A discussão das concentrações endógenas desse elemento em plantas é complicada, pois o efeito da contribuição de terra aderida à superfície do material vegetal para as concentrações observadas é evidente (Capítulo 6. Contaminação da superfície de folhas).

Ce, La, Sm, Eu, Tb, Yb - Lantanídeos

Os elementos lantanídeos constituem num grupo de 15 elementos químicos, no qual Promécio (Pm) não ocorre naturalmente na crosta terrestre. A abundância desses elementos mostra uma peculiaridade em geral: suas concentrações decrescem com o

incremento do peso atômico e o elemento de número atômico ímpar é mais abundante do que o elemento subsequente de número atômico par (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Os lantanídeos juntamente com Y e Sc compõem o grupo denominado de elementos terras-raras, que possuem propriedades físico-químicas similares e uma grande gama de aplicações científicas e tecnológicas (França et al., 2002). A distribuição de lantanídeos em ecossistemas temperados é bastante conhecida (Figura 8.5), bem como seus valores de referência (Tabela 8.41).

Há, ainda, grandes divergências quanto à importância fisiológica de lantanídeos para plantas, sendo considerados sem papel fisiológico (Kabata-Pendias & Pendias, 1984) ou com implicações agrônomicas, aumentando a produtividade em cultivos agrícolas (He & Loh, 2000). Embora não sejam considerados danosos para o ambiente (Seiler et al., 1988), há evidências de sua acumulação em ecossistemas com efeitos ainda totalmente esclarecidos (Tabela 8.41). Na floresta semidecidual (França et al., 2002) e em ecossistemas do cerrado (Maria et al., 2000), as concentrações obtidas foram superiores aos valores de referência propostos por Schüürmann & Markert (1998). Para a Mata Atlântica, não tinham sido verificados organismos acumuladores de elementos terras-raras (França et al., 2004; França et al., 2005a), sendo as concentrações encontradas principalmente relacionadas com a contaminação da superfície das folhas com terra (Ferrari et al., 2006). Todavia, as espécies *Alsophila sternbergii*, *Eugenia melanogyna* e *Eugenia mosenii* apresentaram concentrações elevadas de elementos terras-raras, o que é um conhecimento novo para a Mata Atlântica (Tabela 8.41). Contudo, pteridófitas, principalmente samambaias, já são reconhecidas como organismos naturalmente bioacumuladores desses elementos (Zhenggui et al., 2001).

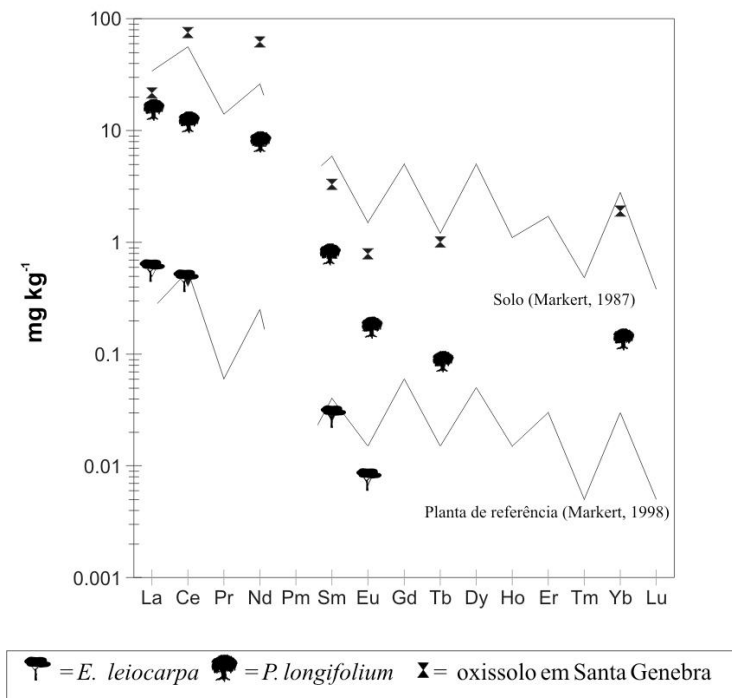


Figura 8.5 - Modelos de distribuição das concentrações (mg kg^{-1}) de lantanídeos na Mata de Santa Genebra e modelos de referência de ecossistemas temperados. Fonte: França et al. (2002)

Tabela 8.41 - Concentração (mg kg^{-1}) de lantanídeos em plantas de diversos biomas. Valores entre parênteses correspondem aos coeficientes de variação observados

	Valores de Referência		Floresta Tropical	Cerrado	Florestal Semidecidual	Floresta Ombrófila (este estudo)		
	Schüürmann & Markert (1998)	Kabata-Pendias & Kabata (1984)	Breulmann et al. (1999)	Maria et al. (2000)	França et al. (2002)	<i>Alsophila sternbergii</i>	<i>Eugenia mosenii</i>	<i>Eugenia melanogyna</i>
La	0,15 - 0,25	0,003 - 15	0,0082	45	16	38 (80%)	3,4 (102%)	1,2 (59%)
Ce	0,25 - 0,55	0,25 - 16	0,0238	50	12	140 (91%)	7,0 (73%)	3,7 (49%)
Pr	0,03 - 0,06	0,06 - 0,3	0,0015	-	-	-	-	-
Nd	0,1 - 0,25	0,3	0,0039	24	8	24 (90%)	<2,4	2,8 (71%)
Sm	0,02 - 0,04	0,1 - 0,8	-	3,6	0,80	3,1 (93%)	0,51 (126%)	0,53 (81%)
Eu	0,005 - 0,015	0,03 - 0,13	0,0008	0,77	0,18	0,59 (96%)	0,12 (124%)	0,13 (81%)
Gd	0,03 - 0,06	0,002 - 0,5	-	-	-	-	-	-
Tb	0,005 - 0,015	0,001 - 0,12	0,0001	0,21	0,09	0,18 (97%)	<0,009	<0,009
Dy	0,025 - 0,05	0,05 - 0,6	-	-	-	-	-	-
Ho	0,005 - 0,015	0,03 - 0,11	-	-	-	-	-	-
Er	0,015 - 0,030	0,08 - 0,38	-	-	-	-	-	-
Tm	0,0025 - 0,005	0,004 - 0,07	-	-	-	-	-	-
Yb	0,015 - 0,030	0,02 - 0,6	-	0,24	0,14	0,21 (97%)	<0,02	<0,02
Lu	0,0025 - 0,005	0,03	-	0,05	-	-	-	-

Diferentemente de *Pachystroma longifolium*, que não apresentou o modelo natural de distribuição de elementos terras-raras (Figura 8.5), todos os indivíduos analisados de *Alsophila sternbergii* mostraram-se concordantes com o modelo natural de distribuição (Figura 8.6). Os resultados indicam concentrações naturalmente elevadas nesta espécie ao invés de provavelmente refletirem algum impacto antrópico da região como foi sugerido para *Pachystroma longifolium* na Floresta Semidecidual da Mata de Santa Genebra (França et al., 2002).

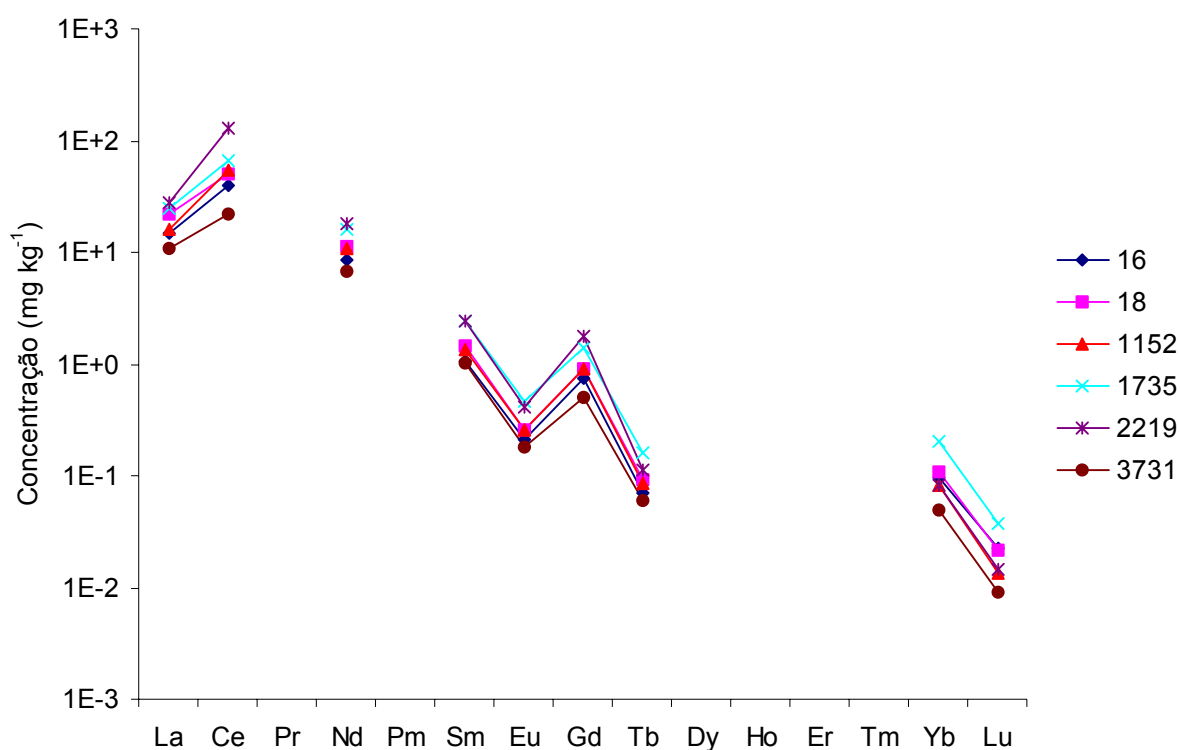


Figura 8.5 - Modelo de distribuição das concentrações de lantanídeos em folhas dos indivíduos (16, 18, 1152, 1735, 2219 e 3731) de *Alsophila sternbergii* (coleta de julho de 2004)

Hg - Mercúrio

As concentrações de Hg variaram de 0,043 a 0,082 mg kg⁻¹ nas folhas das espécies, enquanto naquelas da família Myrtaceae, foram observadas concentrações entre 0,077 a 0,14 mg kg⁻¹. A faixa de concentração esperada de Hg em plantas é 0,005 a 0,2 mg kg⁻¹ (Schüürmann & Markert, 1998). As informações sobre Hg são focadas principalmente na sua metilação, contudo as etapas mais importantes na ciclagem de Hg no ambiente ainda permanecem desconhecidos (Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Boening, 2000). Os níveis de Hg na Amazônia encontrados por Meech et al. (1997) estão entre 50 e 100 µg kg⁻¹, a entrada na cadeia se dá por mineração de ouro (Artaxo et al., 2000), queimadas e por volatilização do Hg pelas copas das árvores (Meech et al., 1997). Na Malásia, árvores de áreas urbanas tiveram concentração química de Hg na faixa de 50 e 100 µg kg⁻¹ (Aidid, 1988). Um dos efeitos mais comum com relação à toxicidade de Hg é a redução na absorção de K (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Apenas algumas mirtáceas apresentaram correlações negativas significativas (95% de confiança) entre Hg e K, não permitindo concluir os efeitos de Hg na redução da concentração de K nas folhas.

Níquel - Ni

As concentrações de Ni no compartimento folha estão abaixo do limite de detecção de 4 mg kg⁻¹. A concentração do elemento químico em plantas superiores está na ordem de 0,4 a 4 mg kg⁻¹ (Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Schüürmann & Markert, 1998). Não há evidência de algum papel essencial de Ni no metabolismo de plantas, a não ser pelo fato de ser componente da urease para alguns microrganismos e plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Schüürmann & Markert, 1998). O produto industrial mais tóxico de Ni é o Ni(CO)₄, cuja toxicidade está entre 0,5 a 2 mg l⁻¹ (Schüürmann & Markert, 1998). A redistribuição deste metal no ambiente está relacionada com a queima de combustíveis, utilização de biossólidos e emissões industriais (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Rubídio - Rb

A faixa de concentração encontrada para Rb em folhas foi 16 a 72 mg kg⁻¹. A concentração esperada do elemento em plantas está na faixa de 1 a 50 ppm (Schüürmann & Markert, 1998). Rb é facilmente absorvido pelas plantas, pois pode substituir fisicamente K, mas sem nenhum papel fisiológico (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Em floresta tropical, a concentração foi da ordem de 15 mg kg⁻¹ (Breaulmann et al., 1999), enquanto em árvores localizadas em áreas urbanas a concentração do elemento químico alcançou 100 mg kg⁻¹ (Aidid, 1988). Na Floresta Estacional Semidecidual, a concentração média em plantas foi 50 mg kg⁻¹, sendo observada a translocação de Rb pelas plantas similarmente ao K e Cs, durante a senescência das folhas (França et al., 2003a). O elemento pode ser considerado levemente tóxico (Schüürmann & Markert, 1998) e, aparentemente, dificilmente são identificados problemas ambientais. A correlação entre K e Rb é constante para todas as espécies avaliadas na parcela permanente, enquanto correlações negativas (95% de confiança) foram observadas para os elementos químicos Ca, Fe, Sc e lantanídeos quando se observa a presença de terra aderida à superfície das folhas.

Se – Selênio

A concentração de Se no compartimento folha variou de 0,10 a 0,55 mg kg⁻¹. A faixa de concentração esperada do elemento em plantas é 0,01 a 2 mg kg⁻¹ (Schüürmann & Markert, 1998). Selênio é considerado o mais problemático dos elementos traços devido ao limiar estreito entre essencialidade e toxicidade (Czauderna, 1996), principalmente para animais (Swaine, 2000). É comumente encontrado em plantas, contudo sua essencialidade para esses organismos ainda não foi conclusiva (Thangavel et al., 1999). Selênio é absorvido do solo pelas plantas como selenato (SeO₄²⁻) e compete diretamente com sulfato durante a absorção (Ellis & Salt, 2003). Aparentemente Se pode estar associado com a contaminação da superfície de folhas devido às correlações significativas (95% de confiança) com lantanídeos, Fe e Sc. A associação com Br também pode ser verificada.

Th – Tório

A faixa das concentrações de Th encontradas nas folhas foi 0,014 a 0,21 mg kg⁻¹. As concentrações esperadas de Th em plantas variam de 0,03 a 1,3 mg kg⁻¹ (Schüürmann & Markert, 1998). Th é um típico elemento de matrizes geológicas e possui similariedade química com os elementos terras raras conforme mostram as correlações significativas em nível de 95% de confiança. Pouco se conhece sobre a fitotoxicidade de Th, contudo a acumulação em plantas ocorre principalmente nas sementes e raízes (Shtangeeva et al., 2005).

8.4 Conclusões

Não foi verificada variabilidade sazonal das concentrações de elementos químicos determinadas nas amostras de folhas. O compartimento folha apresentou concentrações dentro das faixas esperadas para elementos químicos em plantas. Essas características pode ser tomadas como bom indicativo da sustentabilidade do ecossistema quanto à composição de elementos químicos uma vez que foi demonstrada a habilidade das plantas em manter continuamente os elementos químicos nos seus compartimentos biológicos. Por outro lado, torna-se evidente que a variabilidade observada entre as espécies é devida a uma composição intrínseca das plantas. Os valores das correlações entre os elementos químicos determinados alteraram-se de acordo com a espécie analisada, contudo as mais comuns foram K - Rb, Ba - Ca, Ba - Sr, Ca - Sr e Fe - Th, que é indicativo da terra aderida à superfície das folhas.

8.6 Referências bibliográficas

- AIDID, S.B. Determination of trace elements in leaves of tropical trees in Malaysia by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.10, n.2, p.335-344, 1988.
- ARNASON, J.T.; LAMBERT, J.D.; GALE, J. Mineral cycling in a tropical palm forest. **Plant and Soil**, v.79, p.211-225, 1984.
- ARTAXO, P.; CAMPOS, R.C.; FERNANDES, E.T.; MARTINS, J.V.; XIAO, Z.; LINDQVIST, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, MT.; MAENHAUT, W. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. **Atmospheric Environment**, v.34, p.4085-4096, 2000.
- BACCHI, M. A.; FERNANDES, E. A. N. Quantu – design and development of a software package dedicated to k_0 -standardized NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.3, p.577-582, 2003.
- BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; OLIVEIRA, H. A Brazilian experience on k_0 -standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, n.1, p.217-222, 2000.
- BLAAUW, M. **The holistic analysis of gamma-ray spectra in instrumental neutron activation analysis**. Ph.D. dissertation. TU Delft: Delft University Press. 1993. 161p.
- BLAAUW, M. The k_0 calibration of the IRI system for INAA of samples in the kg range. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.220, n.2, p.233-235, 1997.
- BOEGER, M.R.T.; WISNIEWSKI, C.; REISSMANN, C.B. Nutrientes foliares de espécies arbóreas de três estádios sucessionais de floresta ombrófila densa no sul do Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, v.19, n.1, p.167-181, 2005.
- BOENING, D.W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. **Chemosphere**, v.40, p.1335-1351, 2000.
- BREULMANN, G.; MARKERT, B.; WECKERT, V.; HERPIN, U.; YONEDA, R.; OGINO, K. Heavy metals in emergent trees and pioneers from tropical forest with special reference to forest fires and local pollution sources in Sarawak, Malaysia. **The Science of the Total Environment**, v.285, p.107-115, 2002.
- BREULMANN, G.; OGINO, K.; MARKERT, B.; LEFFLER, U.S.; HERPIN, U.; WECKERT, V.; KONSCHAK, R.; KIKUGAWA, Y.; OHKUBO, T. Comparison of chemical elements in

Dipterocarpaceae and Euphorbiaceae from a tropical rain forest in Sarawak, Malaysia. **The Science of Total Environment**, v.225, p.213-240, 1999.

BREULMANN, G.; OGINO, K.; NINOMIYA, I.; ASHTON, P.S.; LA FRANKIE, I.V.; LEFFLER, U.S.; WECKERT V.; LIETH, H.; KONSCHAK R.; MARKERT B. Chemical Characterisation of Dipteroaarpaceae by use of chemical Fingerprinting – a multielement approach at Sarawak, Malaysia. **The Science of the Total Environment**, v.215, p.85-100, 1998.

SEILER, H.G.; SIGEL, H.; SIGEL, A. (eds). **Handbook on toxicity of inorganic compounds**. New York: Marcel Dekker, 1988. 1096p.

CLÉMENT, A. Determination of trace elements in foliar tissues of forest trees for nutrition diagnostics. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.117-120, 1995.

CZAUDERNA, M. Determination of selenium in biological materials by neutron activation analysis. **Applied Radiation Isotopes**, v.47, n.8, p.735-737, 1996.

DE NICOLA, F.; MAISTO, G.; ALFANI, A. Assessment of nutritional status and trace element contamination of holm oak woodlands through analyses of leaves and surrounding soils. **The Science of the Total Environment**, v.311, p.191-203, 2003.

ELLIS, D.R.; SALT, D.E. Plants, selenium and human health. **Current Opinion in Plant Biology**, v.6, p.273-279, 2003.

ERNST, W.H.O. Sampling of plant material for chemical analysis. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.15-24, 1995.

FERNANDES, E.A.N. Dirt in cane removal influenced by soil characteristics. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.216, n.2, p.285-288, 1997.

FERNANDES, E.A.N. Scandium as tracer in the sugar and alcohol agroindustry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.168, n.1, p.41-46, 1993.

FERRARI, A. A.; FRANÇA, E. J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A. Surface contamination effects on leaf chemical composition in the Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2006. In print.

FILELLA, M.; BELZILE, N.; YU-WEI, C. Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. **Earth-Science Reviews**, v.59, p.125-176, 2002.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F.S. Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1-2, p. 21-26, 2002.

FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; GANDOLFI, S. Mata de Santa Genebra, SP, Brazil: Can mineral cycling in urban forestry fragment reveal anthropogenic activities? *Biomonitoring of Atmospheric Pollution with Emphasis on Trace Elements Biomap II*, **IAEA Tecdoc**, v. 1338, p. 308-316, 2003a.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A. Ni-Cr alloy as neutron flux monitor: composition and homogeneity assessment by NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.1, p.113-115, 2003b.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; VERBURG, T.G. Inorganic chemical composition of native trees of the Atlantic Forest. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.102, p.349-357, 2005a.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.49, p.579-592, 2004.

FRANÇA, E. J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A.; LEANDRO, R. A. Bayesian approach for discrimination of plant species by chemical composition of leaves. In: 8th International Conference on Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences, 17 a 22 de abril de 2005, Rio de Janeiro. **Book of abstracts**. Piracicaba: USP/CENA/Radioisotopes Laboratory, 2005b. p. 252.

FREITAS, H.; PRASAD, M.N.V.; PRATAS, J. Plant community tolerant to trace elements growing on the degraded soils of São Domingos mine in the south east of Portugal: environmental implications. **Environment International**, v.30, p.65-72, 2004.

GOLLEY, F.B.; MCGINNIS, J.G.; CLEMENTS, R.G.; CHILD, G.I.; DUEVER, M.J. **Ciclagem de minerais em um ecossistema de floresta tropical úmida**. São Paulo: EDUSP, 1978. 256p.

GUHA, M.M.; MITCHELL, R.L. The trace and major element composition of the leaves of some deciduous trees. I. Sampling techniques. **Plant and Soil**, v.23, n.3, p.323-338, 1965.

HAMILTON, E.I. State of the art of trace element determinations in plant matrices; Determination of the chemical elements in plant matrices, an overview. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.3-14, 1995.

HE, Y.; LOH, C. Cerium and lanthanum promote floral initiation and reproductive growth of *Arabidopsis thaliana*. **Plant Science**, v.159, p.117-124, 2000.

HINTON, T.G.; KOPP, P.; IBRAHIM, S.; BUBRYAK, I.; SYOMOV, A.; TOBLER, L.; BELL, C. A comparison of techniques used to estimate the amount of resuspended soil on plant surfaces. **Health Physics**, v.98, n.4, p.523-531, 1995.

HOROVITZ, C.T.; SCHOCK, H.H.; HOROVITZ-KISIMOVA, L.A. The content of scandium, thorium, silver, and other trace elements in different plant species. **Plant and Soil**, v.40, p.397-403, 1974.

JORDAN, C. **Nutrient cycling in tropical forest ecosystems**. New York: John Wiley & Sons, 1985. 190p.

KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. **Geoderma**, v.122, p.143-149, 2004.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Florida: Boca Raton, 1984. 315p.

KOYAMA, M.; SHIRAKAWA, M.; TAKADA, J.; KATAYAMA, Y.; MATSUBARA, T. Trace elements in land plants: concentration ranges and accumulators of rare earths, Ba, Ra, Mn, Fe, Co and heavy halogens. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.112, n.2, p.489-506, 1987.

MARIA, Sh.P.; FIGUEIREDO, A.M.G.; CECCANTINI, Gr. Determination of the contents and distribution characteristics of rare earth elements in *Solanum lycocarpum* from tropical ecosystems in Brazil by INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.244, n.2, p.303-306, 2000.

MARKERT, B. Inorganic chemical investigations in the Forest Biosphere Reserve near Kalinin, USSR. I. Mosses and peat profiles as bioindicators for different chemical elements. **Vegetatio**, v.95, p.127-135, 1991.

MARKERT, B. **Plants as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment**. Weinheim: VCH- Verlagsgesellschaftmbh, 1993. 645p.

MARKERT, B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.45-61, 1995.

MARKERT, B. The pattern of distribution of lanthanide elements in soils and plants. **Phytochemistry**, v.26, n.12, p.3167-3170, 1987.

MARKERT, B.; DE LI, Z. Natural background concentrations of rare-earth elements in a forest ecosystem. **The Science of Total Environment**, v.103, p.27-35, 1991.

- MCNAUGHT, A.D., WILKINSON, A. **Compendium of chemical terminology**. Blackwell Science, 1997. 464p.
- MEECH, J.A.; VEIGA, M.M.; TROMANS, D. Emission and stability of mercury in the Amazon. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v.36, n.4, p.231-239, 1997.
- MORAES, R.M.; DOMINGOS, M. Elementos minerais em folhas de espécies arbóreas de Mata Atlântica e Mata de Restinga, na Ilha do Cardoso, SP. **Revista Brasileira de Botânica**, v.20, n.2, p.133-138, 1997.
- NAMIÉSNICK, J.; ZYGMUNT, B. Role of reference materials in analysis of environmental pollutants. **The Science of the Total Environment**, v.228, p.243-257, 1999.
- NDIOKWERW, C.L. Determination of constituent elements in some Nigerian medicinal plants by thermal-neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.85, n.6, p.325-338, 1984.
- OLIVEIRA, H.; FERNANDES, E.A.N.; FERRAZ, E.S.B. Determination of trace elements in tree rings of Pinus by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.217, n.1, p.125-129, 1997.
- OLIVEIRA, R.R. Importância das bromélias epífitas na ciclagem de nutrientes da Floresta Atlântica. **Acta Botanica Brasilica**, v.18, n.4, p.793-799, 2004.
- OVERWATER, R.M.W. The physics of big sample instrumental neutron activation analysis. Ph.D. dissertation, TU Delft: Delft University Press. 1994. 177p.
- PICHTEL, J.; KUROIWA, K.; SAWYERR, H.T. Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. **Environmental Pollution**, v.110, p.171-178, 2000.
- REIMANN, C.; KOLLER, F.; KASHULINA, G.; NISKAVAARA, H.; ENGLMAIER. Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants. **Environmental Pollution**, v.115, n.2, p.239-252, 2001.
- REIS, M.A. **Biomonitoring and assessment of atmospheric trace elements in Portugal. Ph.D. dissertation**. TU Delft: Delft University Press. 2001. 230p.
- RODRIGUES, R.R. **III Relatório científico do projeto “Diversidade, Dinâmica e Conservação de em Florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de Parcelas Permanentes”**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2004. 327p.

- RODUSHKIN, I.; ÖDMAN, F.; HOLMSTRÖM, H. Multi-element analysis of wild berries from northern Sweden by ICP techniques. **The Science of the Total Environment**, v.231, p.53-65, 1999.
- SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT Guide for personal computers**. 6 ed. Cary: SAS Institute, 1996. 1028p.
- SCHLEPPI, P.; TOBLER, L.; BUCHER, J.B.; WYTTEBACH, A. Multivariate interpretation of the foliar chemical composition of Norway spruce (*Picea abies*). **Plant and Soil**, v.219, p.251-262, 2000.
- SCHÜRMANN, G., MARKERT, B. **Ecotoxicology**. Amsterdam: John Wiley & Sons, 1998. p.165-222.
- SEILER, H.G.; SIGEL, H.; SIGEL, A. (Eds.) **Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds**. New York: Marcel Dekker, 1988. 769p.
- SHTANGEEVA, I.; AYRAULT, S.; JAIN, J. Scandium bioaccumulation and its effect on uptake of macro- and trace elements during initial phases of plant growth. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.50, n.6, p.877-884, 2004.
- SHTANGEEVA, I.; AYRAULT, S.; JAIN, J. Thorium uptake by wheat at different stages of plant growth. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.81, p.283-293, 2005.
- SHTANGEEVA, I.V. Variation of the elemental composition of plants and soils. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.177, n.2, p.381-391, 1994.
- SHTANGEEVA, I.V.; VOURINEN, A.; RIETZ, B.; CHRISTIANSEN, G.; CARLSON, L. Decontamination of polluted urban soils by plants. Our possibilities to enhance the uptake of heavy metals. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.249, n.2, p.369-374, 2001.
- STERNER, R.W. Elemental stoichiometry of species in ecosystems. In: JONES, C.G.; LAWTON, J.H. (eds.) **Linking species & ecosystems**. New York: Chapman & Hall, 1995. p.240-252.
- SWAINE, D.J. Why trace elements are important. **Fuel Processing Technology**, v.65-66, p.21-33, 2000.
- THANGAVEL, P.; SHAHIRA SULTHANA, A.; SUBBURAM, V. Interactive effects of selenium and mercury on the restoration potential of leaves of the medicinal plant, *Portulaca oleracea* Linn. **The Science of the Total Environment**, v.243/244, p.1-8, 1999.

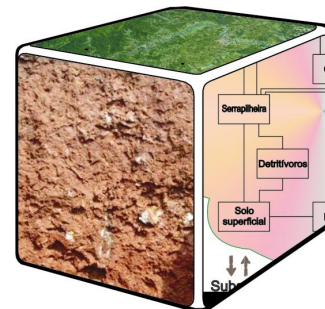
VERA TOME, F.; BLANCO RODRÍGUEZ, M.P.; LOZANO, J.C. Soil-to-plant transfer factor for neutral radionuclides and stable elements in a Mediterranean area. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.65, p.161-175, 2003.

VOGT, K.A.; VOGT, D.J.; ASBJORNSEN, H.; DAHLGREN, R.A. Roots, nutrients, and their relationship to spatial patterns. **Plant and Soil**, v.168-169, p.113-123, 1995.

WYTTEBACH, A.; FURRER, V.; TOBLER, L. The concentration ratios plant to soil for the stable elements Cs, Rb and K. **The Science of the Total Environment**, v.173/174, p.361-367, 1995.

YOSHIDA, S.; MURAMATSU, Y.; DVORNIK, A.M.; ZHUCHENKO, T.A.; LINKOV, I. Equilibrium of radiocesium with stable cesium within the biological cycle of contaminated forest ecosystems. **Journal of Enviornmental Radioactivity**, v.75, p.301-313, 2004.

ZHENGGUI, W.; MING, Y.; XUN, Z.; FASHUI, H.; BING, L.; YE, T.; GUIWEN, Z.; CHUNHUA, Y. Rare earth elements in naturally grown fern *Dicranopteris linearis* in relation to their variation in soils in South-Jiangxi region (Southern China). **Environmental Pollution**, v.114, p.345-355, 2001.



9 COMPARTIMENTO SOLO

9.1 Considerações iniciais

O conhecimento da distribuição de elementos químicos em ecossistemas brasileiros vem aumentando continuamente devido aos atuais esforços para a caracterização química de tipos vegetacionais como a Amazônia (Artaxo et al., 2000; Herpin et al., 2002), o Cerrado (Maria et al., 2000; Marques et al., 2004), a Floresta Estacional Semidecidual (França et al., 2002; França et al., 2003a), a Floresta de Restinga (Moraes & Domingos, 1997; Moraes et al., 1999) e a Mata Atlântica (Moraes & Domingos, 1997; Moraes et al., 1999; Vautz et al., 2003; França et al., 2004; França et al., 2005; Boeger et al., 2005). Nesses estudos, também são direcionados esforços para a avaliação da distribuição de elementos químicos nos solos, cuja compreensão proporciona inúmeros benefícios ambientais (Singer & Warkentin, 1996). Com o conhecimento das concentrações originais (Tobías et al., 1997; Baize & Sterckeman, 2001), os padrões de referência para os estudos de impacto ambiental são facilmente estabelecidos. A análise do solo é particularmente interessante para programas de biomonitoração, nos quais são obtidos indicativos da transferência e disponibilidade de elementos químicos às plantas (Kabata-Pendias, 2004).

Por outro lado, dentre os muitos compartimentos que influenciam a adaptação e diversidade de florestas sob as mesmas condições climáticas, o solo é um dos mais importantes e menos compreendidos (Dubbin et al., 2006). De fato, muito se discute sobre o papel do solo como fornecedor de elementos químicos às florestas tropicais, que, na maior parte dos casos, desenvolvem-se em solos com baixos níveis de fertilidade. Aparentemente, os horizontes mais profundos, inclusive a rocha-mãe, não contribuem para a manutenção de elementos químicos nas camadas superficiais do

solo (Hamdan & Burnham, 1996; Lahdenperä et al., 2001). A deposição da serrapilheira enriquecida em elementos químicos (consultar Capítulos 10 Serrapilheira e Ciclagem de elementos químicos) e entradas via atmosfera (Dubbin et al., 2006) são os responsáveis pelo suprimento de elementos químicos, enriquecendo as camadas superficiais do solo em elementos químicos (Eshetu et al., 2004).

A transferência de elementos entre os compartimentos solo e planta é denominada de ciclo bioquímico, em que elementos são absorvidos da solução do solo e passam a fluir continuamente nos compartimentos vegetais (Kabata-Pendias, 2004). As respostas das plantas aos elementos químicos presentes no solo podem variar de acordo com as características do ambiente em questão. Desse modo, deve sempre ser investigadas na tentativa de prever a absorção de elementos químicos pelas plantas, baseando-se nos diversos parâmetros bióticos e abióticos que controlam o comportamento dos elementos químicos no sistema (Kabata-Pendias, 2004). Para a predição de biodisponibilidade, extratores químicos podem ser empregados. Todavia, as próprias plantas que se desenvolvem nesses solos são os melhores extratores possíveis. A dificuldade desses estudos envolvendo plantas nativas está na aplicabilidade do conhecimento, que é restrita àquele ambiente específico e àquela determinada espécie. A complexidade do sistema biológico natural também é refletida na definição da real fonte de elementos químicos, pois a atmosfera é fonte considerável para o ecossistema.

O solo pode ser a principal fonte de elementos para as plantas dependendo da condição do ecossistema. Por exemplo, florestas em clímax dependem fracamente desse compartimento para sua sustentabilidade, já que a fração solúvel do solo está em equilíbrio. Todavia, esse compartimento pode ser uma fonte potencial de poluição. Plantas podem acumular elementos químicos tóxicos disponíveis na solução do solo, sendo então transferidos na cadeia alimentar. A acumulação de elementos químicos nos níveis tróficos mais elevados é denominada biomagnificação, que pode comprometer a conservação da biodiversidade nas florestas tropicais (Capítulo 11 Bioacumulação).

Neste capítulo, foram investigadas as concentrações totais de elementos químicos no solo da parcela permanente do Parque Estadual Carlos Botelho – PECB

por meio da análise por ativação neutrônica instrumental - INAA. Foram também analisadas amostras do horizonte C e da rocha-mãe (granito) para averiguar a mudança das concentrações totais de elementos químicos nos horizontes superficiais. De acordo com as análises convencionais de solo, avaliou-se a disponibilidade dos elementos às plantas por meio de estudos de correlação entre os resultados das concentrações totais, frações disponíveis no solo e daquelas obtidas nas folhas das espécies.

9.2 Metodologia

9.2.1 Amostragem

Durante a coleta das folhas das espécies arbóreas mais abundantes da parcela permanente (Tabela 9.1), foram retiradas com auxílio de sonda amostras de solos (aproximadamente 100 g) nas profundidades de 0-10 cm e 10-30 cm sob a projeção da copas das árvores. Em alguns casos, o afloramento de rochas impediu a amostragem na camada mais profunda (10-30 cm). A amostragem dessa camada não ocorreu para as espécies *Alsophila sternbergii*, *Calycorectes australis*, *Coussarea contracta*, *Eugenia melanogyna*, *Eugenia mosenii*, *Endlicheria paniculata*, *Marlierea suaveolens*, *Marlierea tomentosa*, *Neomitranthes glomerata* e *Rudgea jasminoides*. As amostras foram retiradas independentemente, permitindo-se comparar as concentrações de elementos químicos entre as duas camadas do solo superficial. As amostras de rocha e do horizonte C foram gentilmente cedidas pelo Dr. Igo Lepsch. Além disso, foi coletada amostra composta de solo (aproximadamente 1,5 kg) na profundidade de 0-10 cm na linha D00/E00/F00 (Figura 9.1) para a análise por ativação neutrônica instrumental de grandes amostras – LS-INAA. A localização dos pontos amostrais de solo nas camadas 0-10 e 10-30 cm está na Figura 9.1. A escolha dos indivíduos das espécies foi baseada no acesso às árvores, fato relevante ao considerar-se o relevo montanhoso do PECB. Na medida do possível, foram exploradas as distribuições das espécies vegetais de acordo com o relevo da parcela permanente. A linha A00 a A15 da parcela possui gradiente de altitude elevado, ocorrendo uma depressão acentuada entre as linhas A00 a A04.

Tabela 9.1 - Espécies arbóreas mais abundantes para amostragem de solos sob a projeção das copas

Espécie	Família	Abreviatura
<i>Alsophila sternbergii</i>	Cyatheaceae	Aste
<i>Bathysa australis</i>	Rubiaceae	Baus
<i>Calycorectes australis</i>	Myrtaceae	Caus
<i>Chrysophyllum innornatum</i>	Sapotaceae	Cinn
<i>Chrysophyllum viride</i>	Sapotaceae	Cvir
<i>Coussarea contracta</i>	Rubiaceae	Ccon
<i>Endlicheria paniculata</i>	Lauraceae	Epan
<i>Eugenia cuprea</i>	Myrtaceae	Ecup
<i>Eugenia melanogyna</i>	Myrtaceae	Emna
<i>Eugenia mosenii</i>	Myrtaceae	Emii
<i>Eugenia xiriricana</i>	Myrtaceae	Exir
<i>Euterpe edulis</i>	Arecaceae	Eedu
<i>Garcinia gardneriana</i>	Clusiaceae	Ggar
<i>Gomidesia flagellaris</i>	Myrtaceae	Gfla
<i>Guapira opposita</i>	Nyctaginaceae	Gopp
<i>Hyeronima alchorneoides</i>	Euphorbiaceae	Halc
<i>Marlierea suaveolens</i>	Myrtaceae	Msua
<i>Marlierea tomentosa</i>	Myrtaceae	Mtom
<i>Myrceugenia myrcioides</i>	Myrtaceae	Mmyr
<i>Nectandra membranacea</i>	Lauraceae	Nmem
<i>Neomitranthes glomerata</i>	Myrtaceae	Nglo
<i>Rudgea jasminoides</i>	Rubiaceae	Rjas
<i>Tetrastylidium grandifolium</i>	Olacaceae	Tgra
<i>Virola bicuhyba</i>	Myristicaceae	Vbic

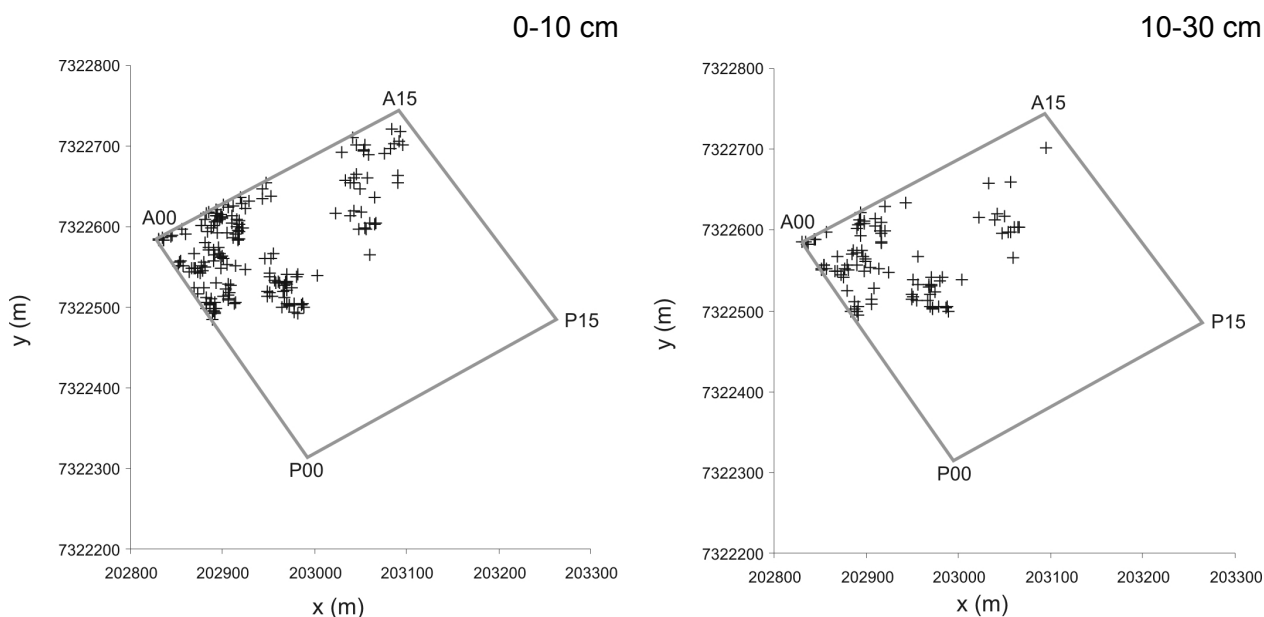


Figura 9.1 - Distribuição dos pontos amostrais de solo referentes aos indivíduos das espécies arbóreas mais abundantes da parcela permanente. As indicações A00, A15, P00 e P15 mostram os limites da parcela permanente

9.2.2 Determinação de elementos químicos

As amostras de solo foram submetidas à secagem à 100 °C em estufa até peso constante, com conseguinte redução de granulometria até 0,5 mm em moinho orbital. A amostra de rocha foi moída no Laboratório de Poços de Caldas da Comissão Nacional de Energia Nuclear – DILAB/CNEN. Após a homogeneização, porções analíticas de aproximadamente 200 mg foram transferidas para cápsulas de polietileno de elevada pureza fabricadas especialmente para irradiação com nêutrons pela Vrije Universiteit, Amsterdã, Holanda. Fragmentos de 10 mg de uma liga de Ni-Cr com concentração caracterizada dos elementos monitores e homogeneidade comprovada (França et al., 2003b) foram intercalados entre as cápsulas para monitoração do fluxo de nêutrons durante a irradiação. As amostras foram irradiadas em fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por um período de 4 horas no Reator de Pesquisas IEA-R1m do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/SP). Realizou-se a detecção da radioatividade induzida por meio de detectores de germânio hiperpuro fabricados pela Ortec. Após a análise dos espectros de radiação gama, foram calculadas as concentrações dos elementos químicos nas amostras e nos materiais de referência

certificados pelo método k_0 (Bacchi et al., 2000) a partir do pacote computacional Quantu (Bacchi & Fernandes, 2003).

A amostra composta de solo da camada 0-10 cm foi seca à temperatura ambiente (24 °C) e umidade relativa controlada (30%) com auxílio de aparelho desumidificador. Depois de embalada, a amostra foi esterilizada por radiação gama (dose: 30 kGray) para impedir a proliferação e degradação microbológica. Juntamente com as amostras de folha e serrapilheira, foi transportada para a Holanda com autorização do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, Ministério do Meio Ambiente. O material foi transferido para garrafa de polietileno para irradiação nas facilidades da LS-INAA no Reactor Institute of Delft – RID da Delft University of Technology - TUDelft. Antes da irradiação, cada amostra teve o coeficiente de auto-atenuação de raios-gama calculado a partir da medição da sua radioatividade natural por 1 hora, seguida da medição da transmissão de raios-gama utilizando fonte radioativa de $^{152}\text{Eu}+^{154}\text{Eu}$ por 15 minutos. Para a monitoração do fluxo de nêutrons, foram utilizados monitores com concentração de 99,99% de Zn, que são inseridos na estrutura de grafite do container de irradiação. A irradiação do conjunto contendo amostras e monitores foi realizada no reator nuclear de pesquisa do RID por 40 horas. A medição da radioatividade induzida foi realizada a partir de um espectrômetro gama Ortec com detector de Ge posicionado horizontalmente. As amostras foram rotacionadas durante a medição. A radioatividade induzida dos monitores de fluxo de nêutrons foi medida utilizando um espectrômetro de raios gama com detector de Ge tipo poço por cerca de 15 minutos. Após o cálculo dos coeficientes de auto-atenuação de nêutrons (Overwater, 1994), todos fatores de correção (auto-atenuação de nêutrons e raios-gama) foram combinados. O cálculo das concentrações utilizou as constantes de calibração do método k_0 (Blaauw, 1997). Detalhes da técnica analítica podem ser encontrados em Overwater (1994).

9.2.3 Análise dos resultados

O teste de Shapiro-Wilk foi utilizado para verificar a normalidade dos dados das concentrações dos elementos químicos determinados nos solos, seguindo-se da análise de variância (ANOVA) para averiguar diferenças significativas em nível de 95%

de confiança entre as duas profundidades amostradas (0-10 e 10-30 cm). A análise fatorial, método da máxima verossimilhança com rotação varimax (vide Capítulo 7 Análise fatorial), foi utilizada para o agrupamento de elementos químicos correlacionados nos fatores. Os valores dos fatores foram empregados para a avaliação do agrupamento de amostras de solos com composição química semelhante.

Os fatores de enriquecimento utilizando a dupla normalização (Ferreira et al., 2006) foram calculados para a comparação entre os resultados das concentrações de elementos químicos determinados na camada 0-10 cm do solo, no material de origem e no horizonte C. O escândio foi empregado como normalizador dada a sua condição de elemento traçador (Wittenbach & Tobler, 1998), característico de matrizes geológicas.

9.3 Resultados e discussão

9.3.1 Concentrações nas camadas superficiais

As concentrações médias dos elementos químicos para a camada de 0-10 cm do solo sob a projeção da copa dos indivíduos arbóreos estudados estão na Tabela 9.2. Os resultados foram agrupados de acordo com as espécies arbóreas para facilitar a avaliação da variabilidade local das concentrações de elementos químicos para as plantas (consultar Capítulo 13 Composição intrínseca das plantas). Por exemplo, para os elementos terras-raras, característicos de matrizes geológicas, não há consenso sobre as relações entre as frações disponíveis e as concentrações totais na predição da absorção dos elementos para plantas (Ichihashi et al., 1992; Li et al., 1998).

De acordo com os resultados de 187 amostras analisadas da camada 0-10 cm, as concentrações dos elementos químicos Fe, Hf, Sc, Ta e Th tiveram pequena variação em comparação com aquelas de As, Ba, Co e Na, cujos coeficientes de variação alcançaram 57% em *Hyeronima alchorneoides*, 51% em *Virola bicuhyba*, 98% em *Tetrastylidium grandifolium* e 104% em *Garcinia gardneriana* (Tabela 9.2). Os elementos Ba e Na foram provavelmente afetados por intemperismo e lixiviação devido às menores concentrações nos solos de maiores altitudes. Contudo, a variação encontrada de no máximo 25% para os elementos químicos característicos do solo Fe, Hf, Sc, Ta e Th indica similariedade dos solos estudados. De fato, a classe de solos

predominante na parcela permanente do PECB é cambissolo, perfazendo cerca de 96% dos tipos de solos ocorrentes (Rodrigues, 2004).

Os resultados da camada 10-30 cm do solo superficial estão na Tabela 9.3, cuja maior variabilidade foi observada para os elementos químicos As, Ce, Co e Na. A análise de variância para dois tratamentos realizada para os elementos químicos normalmente distribuídos a partir da transformação logarítmica indica que as concentrações de Ce, Co, Cs, La, Nd, Sc, Sm e Th foram superiores na camada de 10-30 cm em nível de 95% de confiança, enquanto as concentrações de Br, Hf, Na, Ta e Zn não se alteraram. Diferenças entre as concentrações de elementos químicos entre horizontes superficiais e profundos do solo podem refletir o impacto da pedogênese nas distribuições originais de elementos químicos (Zhang et al., 2002). A análise estatística também demonstrou que os solos sob a projeção das copas de *Chrysophyllum inornatum* tiveram composição química diferenciada em nível de 95% de confiança para os elementos Ce, Co, La, Nd, Sm e Zn. As concentrações desses elementos foram maiores, enquanto as concentrações de Br, Hf e Ta foram menores em nível de 95% de confiança.

Para as amostras de solo analisadas das Tabelas 9.2 e 9.3, as concentrações médias de Ba, Br, Ce, Hf, K, La, Na e Th foram maiores que os limites de 500, 10, 50, 6, 22.000, 40, 1000 e 9 mg kg⁻¹, respectivamente. Essas concentrações de referência podem ser encontradas na literatura para a composição de solos mundialmente analisados (Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Schüürman & Markert, 1998). Ao comparar os resultados com dados de solos amazônicos (Herpin et al., 2002), foram encontradas concentrações mais elevadas de As, Ba, Rb, Sr e Zn na Mata Atlântica. Em se tratando de solos de Cerrado, as concentrações de Ba, Cr, La, Rb e Sr foram mais elevadas na Mata Atlântica, enquanto aquelas de Fe e Sc foram cerca de 3 e 5 vezes menores (Marques et al., 2004) provavelmente devido aos seus diferentes estágios de desenvolvimento.

Tabela 9.2 - Médias das concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos nos solos (0-10 cm) determinados por INAA. CV% = coeficiente de variação

Espécie		As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	K	La	Na	Nd	Rb	Sc	Sm	Sr	Ta	Tb	Th	Zn
Aste n=6	CV%	3,4E+0 32	1,4E+3 16	2,2E+1 18	7,6E+1 27	3,4E+0 24	2,1E+2 30	4,1E+0 11	7,2E-1 19	2,3E+4 11	1,1E+1 9	3,2E+4 19	4,5E+1 22	2,2E+3 34	3,3E+1 21	1,0E+2 16	3,8E+0 10	4,4E+0 20	3,1E+2 12	1,5E+0 7	2,9E-1 24	1,5E+1 14	3,5E+1 20
Baus n=10	CV%	3,4E+0 46	1,3E+3 36	1,9E+1 34	7,3E+1 18	3,0E+0 29	2,2E+1 26	4,1E+0 20	7,0E-1 12	2,2E+4 25	1,1E+1 19	3,3E+4 34	4,1E+1 15	3,1E+3 91	3,1E+1 14	1,1E+2 25	4,1E+0 24	3,8E+0 14	3,2E+2 42	1,4E+0 18	3,2E-1 18	1,5E+1 20	3,7E+1 22
Caus n=9	CV%	4,4E+0 44	1,1E+3 34	2,4E+1 26	8,1E+1 25	3,0E+0 21	1,9E+2 29	4,7E+0 20	7,8E-1 25	2,6E+4 21	1,1E+1 22	2,6E+4 36	5,2E+1 30	1,4E+3 59	3,6E+1 29	8,9E+1 24	4,6E+0 25	4,8E+0 26	2,6E+2 26	1,7E+0 20	3,3E-1 22	1,6E+1 24	3,6E+1 15
Ccon n=5	CV%	5,9E+0 23	9,6E+2 37	2,6E+1 14	9,5E+1 7	2,8E+0 16	1,8E+2 33	4,9E+0 7	9,3E-1 7	2,9E+4 7	1,4E+1 12	2,2E+4 42	6,4E+1 13	9,9E+2 52	4,2E+1 11	8,1E+1 29	5,0E+0 7	5,8E+0 8	2,4E+2 32	2,0E+0 11	4,1E-1 24	1,9E+1 4	3,4E+1 11
Cinn n=8	CV%	2,0E+0 38	1,8E+3 17	1,7E+1 49	1,1E+2 26	5,1E+0 27	2,1E+1 11	4,5E+0 15	1,2E+0 30	2,3E+4 15	1,0E+1 10	4,3E+4 14	6,2E+1 25	4,0E+3 62	4,8E+1 31	1,5E+2 20	4,1E+0 11	6,2E+0 29	4,5E+2 21	1,4E+0 8	4,8E-1 26	1,6E+1 19	5,3E+1 22
Cvir n=9	CV%	2,9E+0 35	1,4E+3 17	2,1E+1 24	9,2E+1 30	4,2E+0 27	2,1E+2 63	4,0E+0 14	8,2E-1 34	2,4E+4 12	1,0E+1 20	3,3E+4 19	5,1E+1 37	2,5E+3 57	3,7E+1 31	1,1E+2 14	4,1E+0 17	4,9E+0 34	3,3E+2 18	1,5E+0 17	3,0E-1 34	1,5E+1 18	4,5E+1 28
Ecup n=10	CV%	3,0E+0 45	1,3E+3 21	1,8E+1 26	7,5E+1 28	3,2E+0 33	2,1E+1 18	4,0E+0 16	7,2E-1 17	2,1E+4 17	1,0E+1 17	3,3E+4 19	4,4E+1 24	2,0E+3 36	3,2E+1 22	1,1E+2 16	3,9E+0 16	3,9E+0 19	3,0E+2 20	1,4E+0 16	3,1E-1 15	1,4E+1 16	3,7E+1 26
Eedu n=12	CV%	3,4E+0 44	1,3E+3 23	2,3E+1 19	8,0E+1 20	3,1E+0 26	4,7E+1 128	4,2E+0 14	7,8E-1 21	2,3E+4 12	1,0E+1 17	3,1E+4 23	4,9E+1 23	2,5E+3 49	3,4E+1 22	1,0E+2 21	4,1E+0 12	4,2E+0 22	3,1E+2 21	1,5E+0 17	3,1E-1 15	1,5E+1 14	3,5E+1 23
Emii n=8	CV%	3,0E+0 35	1,5E+3 9	2,0E+1 34	6,2E+1 27	3,1E+0 21	2,0E+2 33	3,9E+0 11	6,0E-1 18	2,2E+4 17	9,8E+0 11	3,6E+4 11	3,8E+1 20	3,0E+3 25	2,4E+1 20	1,1E+2 12	3,7E+0 22	3,4E+0 20	3,8E+2 11	1,4E+0 10	2,7E-1 20	1,3E+1 26	3,3E+1 17
Emna n=8	CV%	3,5E+0 31	1,5E+3 18	2,1E+1 32	8,4E+1 31	3,5E+0 23	2,1E+2 13	4,1E+0 10	7,2E-1 22	2,4E+4 12	1,0E+1 13	3,4E+4 15	4,5E+1 20	2,4E+3 48	3,1E+1 23	1,1E+2 17	4,0E+0 18	4,4E+0 21	3,3E+2 17	1,5E+0 8	2,4E-1 25	1,4E+1 12	3,9E+1 19
Epan n=10	CV%	4,4E+0 29	1,2E+3 26	2,7E+1 23	7,7E+1 15	3,0E+0 21	1,9E+2 37	4,5E+0 11	7,3E-1 12	2,5E+4 14	1,1E+1 16	2,8E+4 27	4,5E+1 15	1,8E+3 49	3,2E+1 14	9,1E+1 22	4,2E+0 17	4,5E+0 13	2,7E+2 23	1,7E+0 12	3,0E-1 17	1,6E+1 18	3,3E+1 19
Gfla n=9	CV%	3,5E+0 36	1,3E+3 14	2,5E+1 22	8,5E+1 40	3,1E+0 38	2,2E+1 20	4,3E+0 15	8,0E-1 29	2,3E+4 21	1,0E+1 12	3,0E+4 16	4,9E+1 33	2,5E+3 50	3,5E+1 29	1,0E+2 13	4,1E+0 23	4,3E+0 32	3,3E+2 15	1,5E+0 15	3,5E-1 30	1,5E+1 23	3,6E+1 38
Ggar n=10	CV%	4,1E+0 40	9,7E+2 50	2,5E+1 31	7,6E+1 24	2,5E+0 34	2,5E+1 24	4,4E+0 20	7,6E-1 14	2,5E+4 25	1,1E+1 13	2,4E+4 51	4,8E+1 21	1,6E+3 104	3,4E+1 17	8,2E+1 39	4,3E+0 24	4,3E+0 17	2,5E+2 41	1,6E+0 17	3,3E-1 17	1,6E+1 21	3,2E+1 26
Gopp n=9	CV%	4,0E+0 13	1,2E+3 8	2,8E+1 11	8,9E+1 29	3,0E+0 28	2,5E+1 11	4,7E+0 8	8,3E-1 19	2,5E+4 14	1,1E+1 6	2,9E+4 8	5,0E+1 19	1,6E+3 18	3,5E+1 21	9,4E+1 10	4,5E+0 16	4,6E+0 19	3,0E+2 9	1,6E+0 6	3,6E-1 16	1,6E+1 16	3,5E+1 28
Halc n=10	CV%	3,5E+0 57	1,3E+3 41	2,2E+1 33	8,3E+1 35	3,1E+0 49	2,3E+1 27	4,5E+0 18	8,2E-1 41	2,4E+4 25	1,0E+1 18	2,9E+4 41	4,8E+1 34	2,5E+3 70	3,5E+1 40	1,0E+2 33	4,2E+0 24	4,4E+0 40	3,2E+2 35	1,5E+0 19	3,5E-1 31	1,5E+1 24	4,1E+1 47
Msua n=9	CV%	4,3E+0 32	1,2E+3 38	2,7E+1 29	8,2E+1 29	3,3E+0 35	1,6E+2 32	4,5E+0 12	7,7E-1 12	2,6E+4 11	1,2E+1 12	2,8E+4 35	4,9E+1 14	1,6E+3 50	3,3E+1 15	9,4E+1 31	4,5E+0 12	4,5E+0 13	3,1E+2 30	1,7E+0 15	3,6E-1 11	1,7E+1 13	3,7E+1 30
Mtom n=7	CV%	3,8E+0 31	1,4E+3 27	2,2E+1 23	7,0E+1 35	3,0E+0 36	2,1E+2 25	4,4E+0 13	6,5E-1 21	2,4E+4 20	1,1E+1 20	3,5E+4 22	4,0E+1 22	2,9E+3 70	2,8E+1 16	1,1E+2 22	4,0E+0 18	3,7E+0 22	3,6E+2 22	1,6E+0 15	2,8E-1 19	1,4E+1 23	3,2E+1 31
Nglo n=9	CV%	3,9E+0 26	1,2E+3 26	2,1E+1 27	7,8E+1 23	3,4E+0 20	2,1E+2 36	4,4E+0 11	7,8E-1 22	2,5E+4 14	1,1E+1 9	3,0E+4 22	5,0E+1 23	1,7E+3 42	3,5E+1 22	1,0E+2 21	4,1E+0 19	4,6E+0 21	3,3E+2 24	1,7E+0 8	3,6E-1 17	1,5E+1 16	3,7E+1 18
Rjas n=8	CV%	4,3E+0 38	1,2E+3 35	2,4E+1 17	9,1E+1 42	3,3E+0 38	1,9E+2 29	4,6E+0 11	8,5E-1 22	2,6E+4 19	1,2E+1 17	2,8E+4 31	5,4E+1 22	1,7E+3 59	3,6E+1 23	9,5E+1 28	4,6E+0 25	4,8E+0 20	3,2E+2 36	1,8E+0 14	3,7E-1 15	1,7E+1 24	3,5E+1 35
Tgra n=10	CV%	4,4E+0 30	1,1E+3 32	2,3E+1 21	6,9E+1 28	3,4E+0 98	2,4E+1 15	4,6E+0 9	6,8E-1 15	2,4E+4 16	1,2E+1 11	2,5E+4 33	4,1E+1 17	1,8E+3 70	3,0E+1 21	8,6E+1 25	4,3E+0 15	3,7E+0 15	2,7E+2 26	1,6E+0 7	3,2E-1 15	1,4E+1 19	3,1E+1 25
Vbic n=10	CV%	5,1E+0 31	8,2E+2 51	2,7E+1 22	7,9E+1 25	2,4E+0 43	2,6E+1 13	4,8E+0 11	7,7E-1 12	2,6E+4 15	1,1E+1 10	1,8E+4 57	4,9E+1 12	1,3E+3 74	3,5E+1 14	7,3E+1 43	4,4E+0 12	4,3E+0 11	2,3E+2 42	1,7E+0 12	3,7E-1 9	1,6E+1 14	3,4E+1 29

Tabela 9.3 - Médias das concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos nos solos (10-30 cm) determinados por INAA. CV% = coeficiente de variação

Espécie	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	K	La	Na	Nd	Rb	Sc	Sm	Sr	Ta	Tb	Th	Zn
Baus	3,7E+0	1,4E+3	2,1E+1	8,8E+1	3,7E+0	2,3E+2	4,4E+0	7,4E-1	2,7E+4	1,1E+1	3,0E+4	4,5E+1	2,3E+3	3,5E+1	1,0E+2	4,8E+0	4,1E+0	3,1E+2	1,4E+0	3,0E-1	1,6E+1	3,6E+1
n=9 CV%	56	33	32	32	37	95	22	17	20	20	31	23	71	15	21	29	18	31	21	26	21	34
Cinn	2,3E+0	2,0E+3	1,6E+1	1,2E+2	5,4E+0	2,0E+1	4,5E+0	1,3E+0	2,2E+4	9,3E+0	4,2E+4	6,4E+1	4,2E+3	5,1E+1	1,5E+2	4,3E+0	6,7E+0	4,7E+2	1,3E+0	4,8E-1	1,6E+1	4,9E+1
n=8 CV%	50	15	55	34	31	12	20	39	17	11	12	27	69	33	20	19	36	22	13	38	19	24
Ecup	2,6E+0	1,5E+3	1,8E+1	9,8E+1	4,0E+0	2,3E+1	4,4E+0	8,8E-1	2,5E+4	1,1E+1	3,2E+4	5,8E+1	1,9E+3	4,0E+1	1,1E+2	4,8E+0	4,9E+0	3,2E+2	1,5E+0	3,7E-1	1,6E+1	4,0E+1
n=8 CV%	62	19	33	30	31	15	14	27	12	16	20	33	28	33	13	15	28	17	12	19	12	24
Eedu	3,2E+0	1,4E+3	2,5E+1	9,3E+1	3,8E+0	2,4E+2	4,4E+0	8,3E-1	2,6E+4	1,1E+1	3,2E+4	5,1E+1	2,6E+3	3,6E+1	1,1E+2	4,6E+0	4,5E+0	3,3E+2	1,5E+0	3,0E-1	1,7E+1	3,4E+1
n=9 CV%	33	9	30	40	30	36	17	26	16	11	8	25	35	26	10	24	26	9	9	49	17	31
Gfla	3,7E+0	1,5E+3	2,8E+1	1,0E+2	3,8E+0	1,6E+2	4,7E+0	8,7E-1	2,6E+4	1,1E+1	3,3E+4	5,4E+1	2,8E+3	3,7E+1	1,1E+2	4,7E+0	4,8E+0	3,7E+2	1,6E+0	3,5E-1	1,7E+1	3,6E+1
n=10 CV%	34	14	22	37	30	29	10	23	16	14	16	23	56	21	12	20	23	26	10	20	24	28
Ggar	5,0E+0	9,5E+2	2,9E+1	9,1E+1	2,7E+0	2,8E+1	5,0E+0	8,6E-1	2,9E+4	1,2E+1	2,1E+4	5,6E+1	1,0E+3	3,9E+1	7,8E+1	5,3E+0	4,9E+0	2,3E+2	1,7E+0	3,7E-1	1,8E+1	2,9E+1
n=8 CV%	41	52	29	21	32	19	17	12	20	11	52	13	58	12	36	21	13	38	13	20	18	23
Gopp	3,8E+0	1,3E+3	3,1E+1	1,0E+2	3,4E+0	2,6E+1	5,0E+0	9,2E-1	2,8E+4	1,2E+1	2,9E+4	5,5E+1	1,6E+3	3,9E+1	9,9E+1	5,1E+0	4,9E+0	3,1E+2	1,6E+0	3,7E-1	1,8E+1	3,4E+1
n=10 CV%	16	5	18	28	28	11	10	20	14	8	6	24	22	21	7	17	22	8	7	25	13	27
Halc	3,8E+0	1,4E+3	2,3E+1	9,0E+1	3,7E+0	2,1E+2	4,7E+0	8,5E-1	2,6E+4	1,0E+1	3,1E+4	5,1E+1	1,9E+3	3,9E+1	1,1E+2	4,6E+0	4,7E+0	3,3E+2	1,5E+0	3,4E-1	1,9E+1	3,5E+1
n=10 CV%	64	43	36	34	42	45	21	32	23	20	43	29	69	35	34	28	34	39	21	35	59	41
Tgra	4,7E+0	1,2E+3	2,6E+1	8,2E+1	2,6E+0	2,6E+1	5,0E+0	7,5E-1	2,6E+4	1,2E+1	2,5E+4	4,6E+1	1,9E+3	3,2E+1	9,1E+1	5,0E+0	4,2E+0	2,7E+2	1,7E+0	3,3E-1	1,7E+1	2,8E+1
n=10 CV%	40	33	27	36	35	21	15	13	21	15	30	15	88	15	23	21	15	28	14	15	22	30
Vbic	5,6E+0	9,1E+2	3,0E+1	9,2E+1	3,1E+0	2,1E+2	5,2E+0	8,8E-1	3,0E+4	1,2E+1	1,9E+4	5,5E+1	1,4E+3	3,8E+1	7,9E+1	5,0E+0	5,1E+0	2,4E+2	1,7E+0	3,9E-1	1,8E+1	3,1E+1
n=10 CV%	34	57	19	32	44	26	11	20	13	8	60	17	89	22	45	13	22	42	11	15	14	37

Na Tabela 9.4 são apresentados os resultados da aplicação de análise fatorial, método da verossimilhança com rotação varimax (Johnson & Wichern, 1998), às concentrações de elementos químicos determinados nos solos na camada de 0-10 cm (Capítulo 7 Análise fatorial). Pelas correlações entre elementos químicos, foi possível a redução de 21 variáveis (elementos químicos) para apenas 4 fatores, cuja contribuição de cada elemento químico para a variação total observada é representada pela comunalidade. Os fatores foram nomeados de acordo com a distribuição de cada elemento químico, sendo o primeiro fator correlacionado principalmente com os elementos terras-raras (Ce, Eu, La, Nd, Sc e Tb), o segundo com elementos nutrientes (Co, K, Na e Zn) e associados (Ba e Sr relacionados com Ca; Rb com K), o terceiro com As, Br, Ce e os elementos terrígenos (Fe, Hf, Sc, Ta e Th) e o último fator com Ce, Co e Zn.

Utilizando os valores das respectivas cargas fatoriais, foram construídos gráficos de dispersão (dois a dois fatores) para averiguar a formação de grupos de solos baseados na composição de elementos químicos (Figura 9.2). A maior parte dos pontos foram agrupados em um único grupo para todos os fatores estudados. Entretanto, um grupo distinto foi visualizado considerando-se o fator 2, cujos valores foram os menores (Figura 9.2). A Figura 9.3 mostra os mapas da distribuição de elementos químicos, nos quais evidencia-se a influência da topografia nas concentrações totais dos elementos relacionados com o fator 2, principalmente para os elementos Ba, K, Rb e Sr, cujas concentrações foram inferiores nas regiões de altitude mais elevada (área delimitada pelas subparcelas A10, A15, F10 e F15).

Tabela 9.4 - Resultados da análise fatorial (máxima verossimilhança) das concentrações dos elementos químicos determinados na camada de 0-10 cm do solo. Os valores destacados indicam correlação superior a 0,3

	Fator				Comunalidade*
	1	2	3	4	
As	0,024	-0,569	0,669	-0,148	0,79
Ba	-0,021	0,960	-0,257	0,021	0,99
Br	0,043	-0,188	0,702	-0,061	0,53
Ce	0,749	0,217	0,324	0,391	0,87
Co	0,516	0,667	-0,096	0,485	0,96
Cs	0,332	-0,313	0,779	-0,043	0,82
Eu	0,981	0,030	0,138	0,032	0,98
Fe	0,421	-0,264	0,796	0,258	0,95
Hf	0,209	-0,420	0,626	-0,089	0,62
K	-0,087	0,948	-0,250	0,031	0,97
La	0,941	-0,090	0,258	0,042	0,96
Na	-0,247	0,821	-0,360	-0,020	0,87
Nd	0,954	-0,054	0,162	0,035	0,94
Rb	0,034	0,937	-0,266	0,111	0,96
Sc	0,479	-0,179	0,741	0,289	0,89
Sm	0,946	-0,064	0,241	0,036	0,96
Sr	-0,012	0,923	-0,284	-0,011	0,93
Ta	0,249	-0,467	0,705	-0,137	0,80
Tb	0,724	-0,255	0,280	-0,019	0,67
Th	0,579	-0,176	0,629	0,285	0,84
Zn	0,622	0,459	-0,106	0,533	0,89

*comunalidade = contribuição de cada elemento químico para a variação total observada mostrada

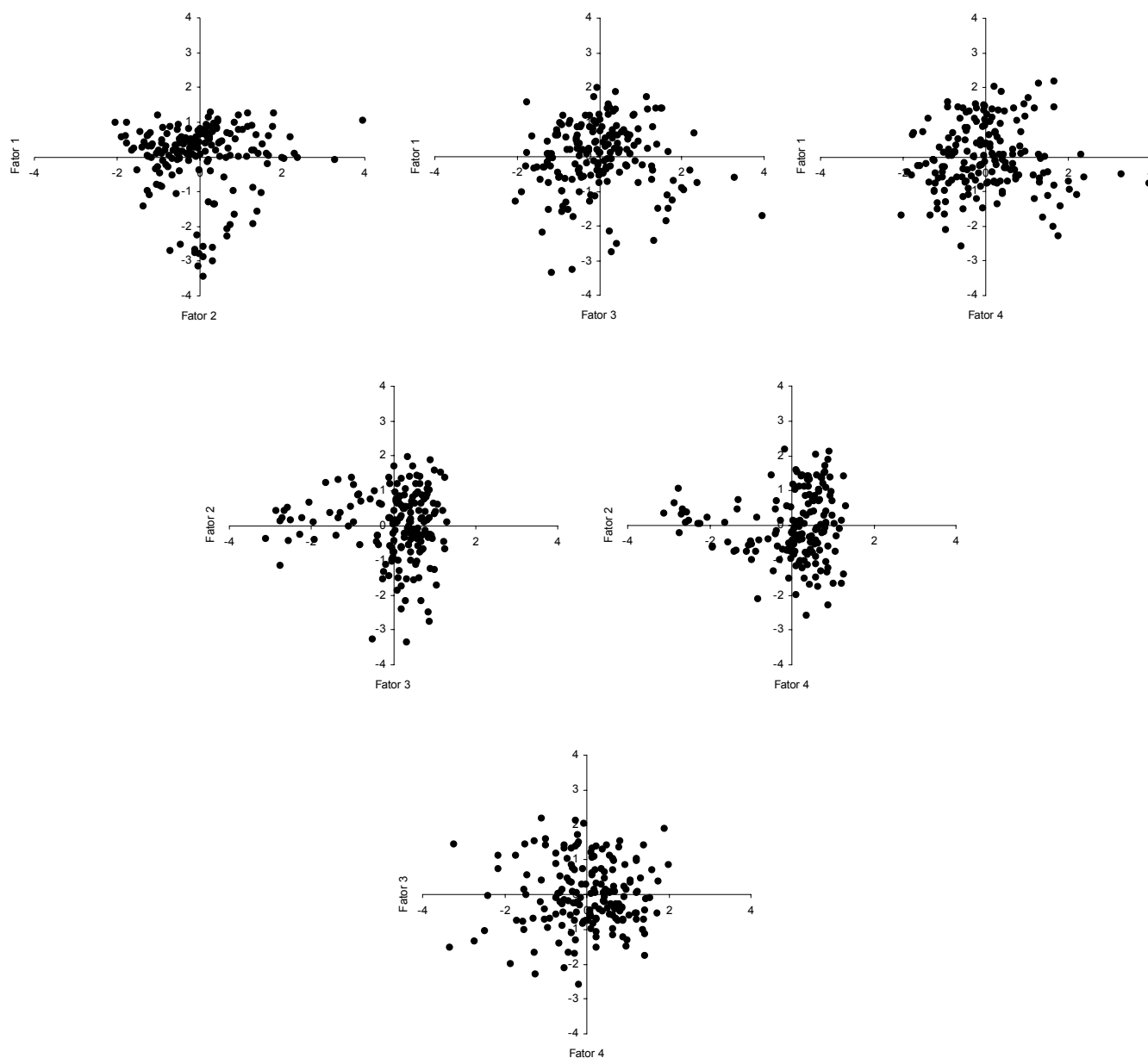


Figura 9.2 - Dispersão dos valores dos fatores referente às concentrações de 21 elementos químicos determinados nos solos da parcela permanente (profundidade: 0-10 cm). Fator 1: elementos terras-raras (Ce, Eu, La, Nd, Sc e Tb). Fator 2: elementos nutrientes (Co, K, Na e Zn) e associados (Ba, Sr relacionados com Ca; Rb com K). Fator 3: elementos terrígenos (Fe, Hf, Sc, Ta e Th), As e Br. Fator 4: Ce, Co e Zn

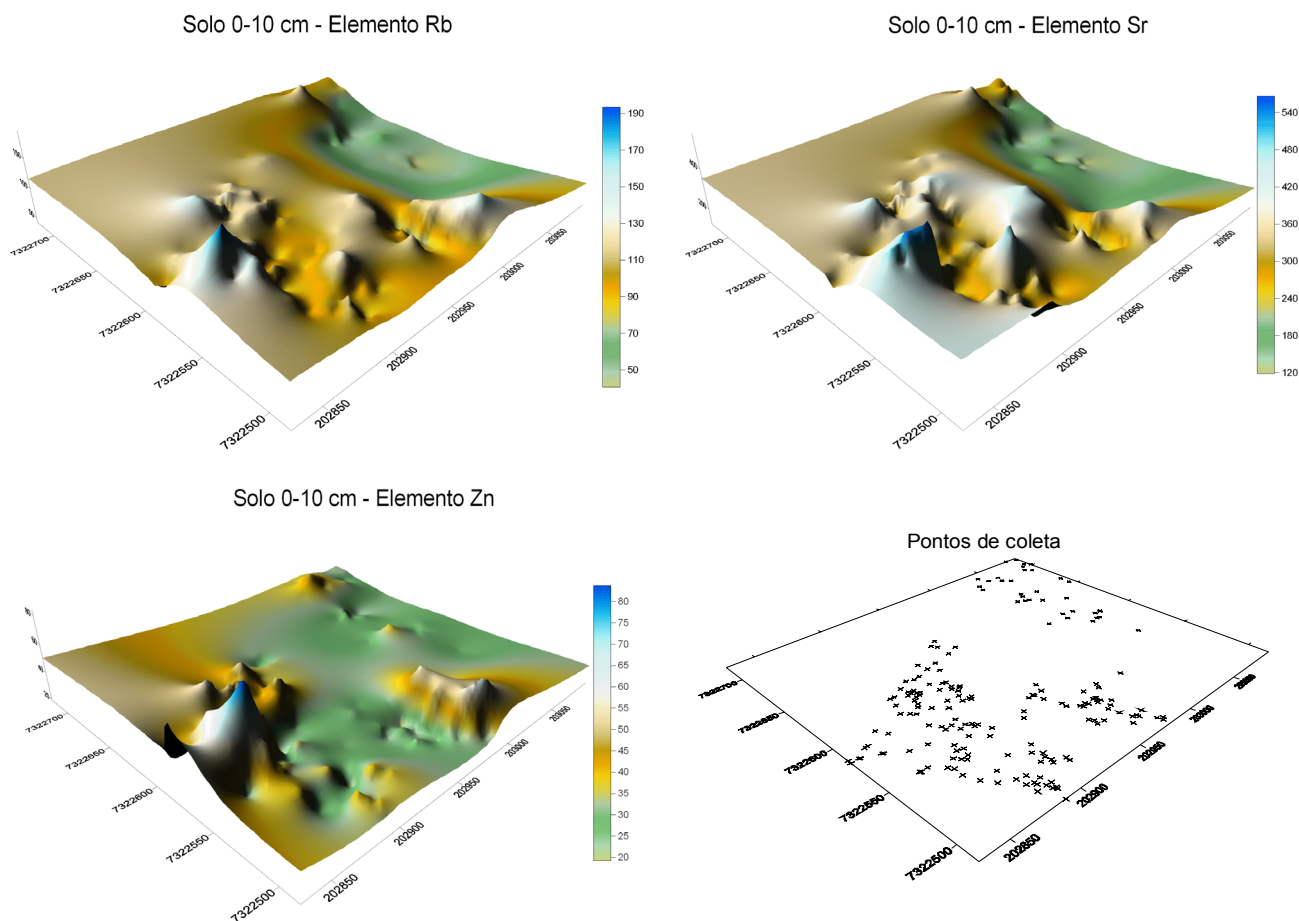


Figura 9.3 - Mapas das concentrações de elementos químicos (mg kg^{-1}) mais correlacionados com o fator 2 (Ba, Co, K, Na, Rb, Sr e Zn). Área estudada compreendida entre as sub-parcelas A00 e H15 (conclusão)

A comparação entre os resultados de LS-INAA e INAA para a camada de 0-10 cm de solo está na Figura 9.4. As razões indicam grandes diferenças na determinação de Na, provavelmente relacionado com a heterogeneidade da sua concentração já averiguada nas concentrações totais determinadas por INAA (Tabela 9.2). De maneira geral, os resultados estiveram dentro da faixa de 10% de erro admissível para as determinações de elementos químicos nas amostras submetidas à diferentes tratamentos (INAA: secagem à 105°C; LS-INAA: à temperatura ambiente com umidade controlada).

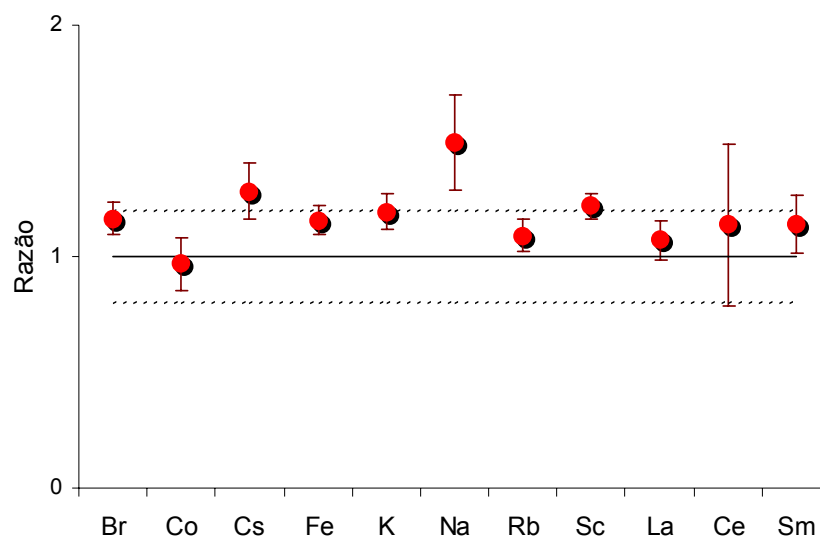


Figura 9.4 - Razão entre as concentrações de elementos químicos da amostra composta de solo obtidas por LS-INAA e as concentrações médias provenientes das análises por INAA. As barras de erro referem-se às incertezas combinadas. As linhas tracejadas indicam erro de 10%

9.3.2 Concentrações totais e fração solúvel do solo

Na predição da absorção de elementos químicos, suas concentrações na fração solúvel dos solos da parcela permanente, obtidas a partir do mapeamento ultradetalhado dos solos (Rodrigues, 2004), foram comparadas com as concentrações totais e aquelas determinadas nas folhas das árvores. Como resultado, obteve-se a matriz de correlação da Tabela 9.5. Foram obtidas correlações significativas em nível de 95% de confiança entre as frações solúveis de Na e K, assim como para as concentrações totais e aquelas obtidas nas folhas das árvores. As concentrações de Ca na fração solúvel correlacionaram-se com aquelas observadas nas folhas das árvores, assim como com as de K e Na disponível. De acordo com os resultados obtidos, o elemento Ca é elemento limitante para as espécies da Mata Atlântica se a solução do solo for sua fonte principal. O granito, material de origem do solo na parcela permanente, apresenta naturalmente baixas concentrações do elemento em comparação com basalto (Hamdan & Burnham, 1996).

Tabela 9.5 - Matriz de correlação entre as concentrações de Na, K e Ca disponíveis na solução do solo (disp), totais do solo (total) e observadas nas folhas das árvores (folha). As concentrações médias foram obtidas por subparcela. Os valores em negrito correspondem a correlações significativas em nível de 95% de confiança

	Na _{disp}	K _{disp}	Na _{total}	K _{total}	Na _{folha}	K _{folha}	Ca _{folha}	Ca _{disp}
Na _{disp}	1							
K _{disp}	0,71	1						
Na _{total}	-0,17	-0,16	1					
K _{total}	-0,25	-0,07	0,74	1				
Na _{folha}	-0,06	0,02	-0,10	0,04	1			
K _{folha}	-0,17	-0,03	0,05	0,12	0,58	1		
Ca _{folha}	0,06	0,11	-0,03	0,15	0,35	0,34	1	
Ca _{disp}	0,15	0,31*	-0,09	0,00	0,54	0,45	0,40	1

* correlação significativa em nível de 90% de confiança

A Figura 9.5 ilustra as diferentes concentrações obtidas para a predição das concentrações dos elementos nas plantas das subparcelas amostradas. Percebe-se alta concentração de Ca disponível na solução do solo em comparação com K e Na. Para algumas florestas tropicais, a alta concentração de Ca na fração solúvel pode ser explicada pela contribuição atmosférica (Lahdenperä et al., 2001; Eshetu et al., 2004; Dubbin et al., 2006) e decomposição da serrapilheira (Eshetu et al., 2004), que é enriquecida nesse elemento (vide Capítulo 10 Serrapilheira e Capítulo 14 Ciclagem de elementos químicos).

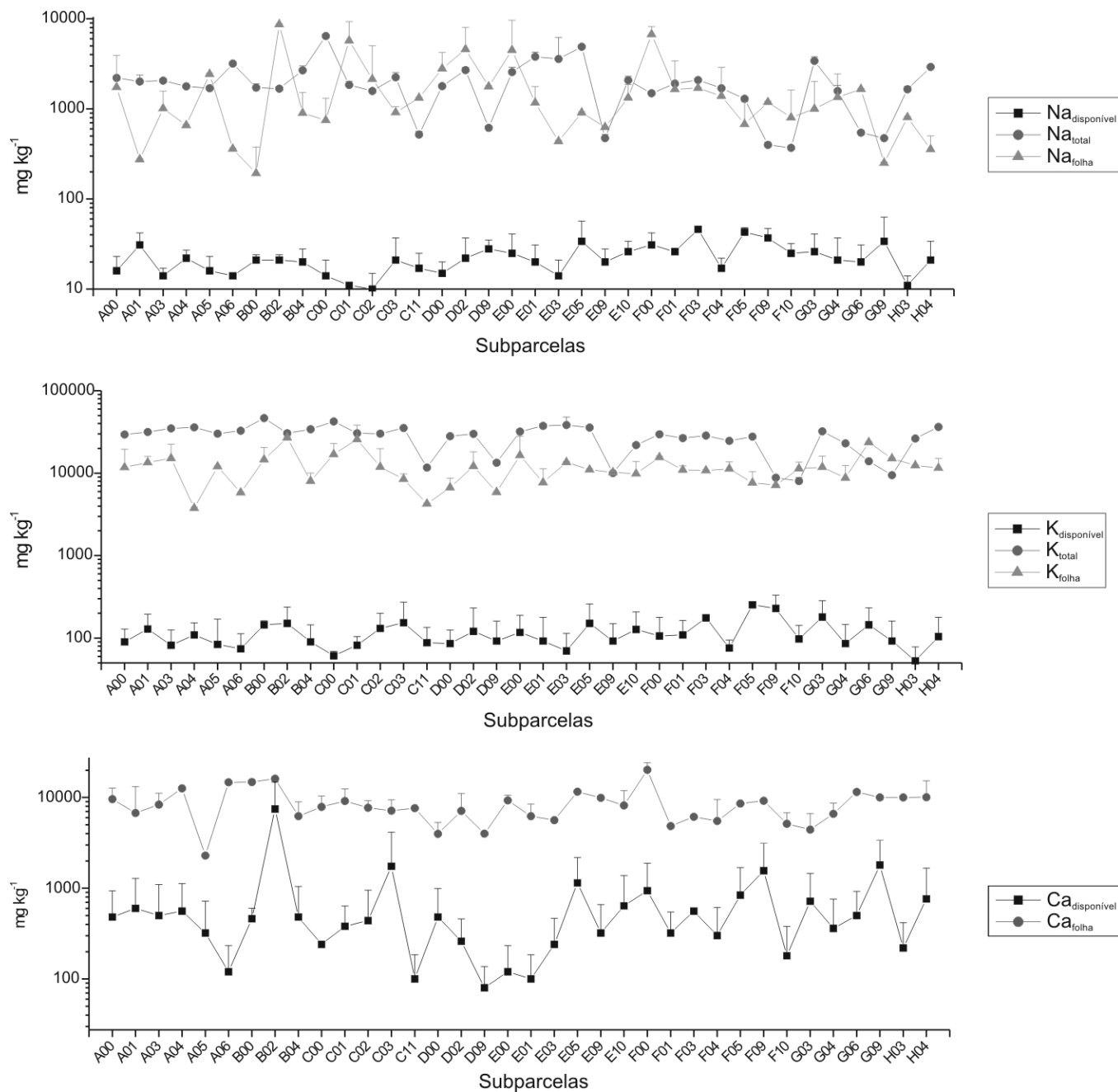


Figura 9.5 - Concentrações totais e disponíveis no solo comparadas com aquelas obtidas nas folhas das árvores. As barras de erro referem-se ao desvio padrão. Resultados agrupados por subparcela para facilitar a comparação

9.3.3 Fatores de enriquecimento

Amostras de horizontes mais profundos como horizonte C e a rocha-mãe foram analisadas por INAA, cujas concentrações de elementos químicos estão na Tabela 9.6. Concentrações elevadas de Ba, K e Zn puderam ser identificadas. Todavia, ao se realizar a dupla normalização utilizando Sc, foram observados os enriquecimentos diferenciados dos elementos químicos conforme os horizontes do solo (Figura 9.6). A camada de 0-10 cm de solo enriqueceu-se em Br e Na em comparação com o horizonte C, sendo que este também se enriqueceu em Br. Alguns elementos terrígenos como Ta, além de Sr foram enriquecidos na camada superficial em comparação com os resultados do horizonte C. Os elementos Ce e Co tiveram sua concentração diminuída na superfície. O processo de formação dos solos pode alterar as concentrações desses elementos, principalmente pelo aumento na lixiviação de Ce devido ao fato de ser o lantanídeo de menor peso e passível de alteração durante o intemperismo (Wedepohl, 1970). É possível que o enriquecimento de elementos como Br e Na na camada superficial possa estar relacionado com processos externos como a deposição atmosférica e presença de material vegetal enriquecido nesses elementos.

Considerando o fato do baixo grau de intemperização do granito (Hamdan & Burnham, 1996), o ecossistema pode não ser facilmente suprido com elementos químicos provenientes das camadas mais profundas do solo. O enriquecimento de alguns elementos nas camadas superficiais é reflexo da ciclagem de elementos químicos e entradas via atmosfera. Desse modo, de acordo com a classificação proposta por Hamdan & Burnham (1996), o ecossistema local possui ciclagem de elementos químicos “fechada”. Esse termo refere-se à atmosfera e à deposição via serrapilheira como sendo as principais entradas de elementos químicos no sistema. Contudo, os solos da parcela permanente são rasos com presença do material de origem, principalmente nos vales, que possivelmente disponibilizam elementos químicos a partir de sua intemperização.

Tabela 9.6 - Concentrações de elementos químicos (mg kg^{-1}) determinadas em amostras do horizonte C e rocha-mãe. Incerteza expandida (I%) em nível de 95% de confiança

Elemento		Amostra		Elemento		Amostra	
		Horizonte C	Rocha-mãe			Horizonte C	Rocha-mãe
Ba	mg kg ⁻¹	1870	1830	Na	mg kg ⁻¹	1940	6000
	I%	6,6	7,2		I%	5,8	4,0
Br	mg kg ⁻¹	6,7	1,4	Nd	mg kg ⁻¹	64	53
	I%	11	200		I%	9,8	10
Ce	mg kg ⁻¹	237	165	Rb	mg kg ⁻¹	160	158
	I%	5,0	5,4		I%	6,6	7,0
Co	mg kg ⁻¹	9,5	8,9	Sc	mg kg ⁻¹	7,3	5,1
	I%	6,4	4,6		I%	3,2	2,8
Cr	mg kg ⁻¹	146	74	Sm	mg kg ⁻¹	8,2	6,7
	I%	4,6	5,1		I%	7,4	8,2
Cs	mg kg ⁻¹	5,2	4,8	Sr	mg kg ⁻¹	422	496
	I%	6,8	8,4		I%	20	9,8
Eu	mg kg ⁻¹	1,4	1,2	Ta	mg kg ⁻¹	1,6	2,0
	I%)	6	5,8		I%	8,8	9,8
Fe	mg kg ⁻¹	31000	27300	Tb	mg kg ⁻¹	0,58	0,52
	I%	2,8	3,6		I%	8,6	9,4
Hf	mg kg ⁻¹	9,7	9,2	Th	mg kg ⁻¹	22,0	23,9
	I%	5,4	5,0		I%	6,2	6,2
K	mg kg ⁻¹	45900	43500	Yb	mg kg ⁻¹	1,09	0,97
	I%	16	17		I%	9,7	11
La	mg kg ⁻¹	95	84	Zn	mg kg ⁻¹	83	72
	I%	3,8	3,8		I%	19	11

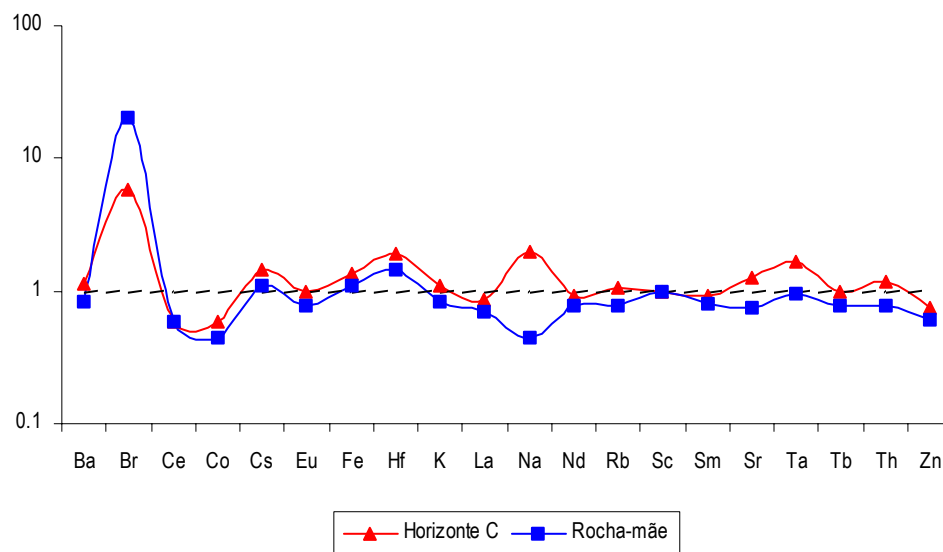


Figura 9.6. Fatores de enriquecimento calculados a partir da normalização dupla (Ferreira et al., 2006) das concentrações dos elementos químicos determinadas nas amostras de solos coletadas na profundidade de 0-10 cm com relação às concentrações obtidas no horizonte C e na rocha-mãe

9.4 Conclusões

As concentrações dos elementos químicos característicos do solo na camada de 0-10 cm indicam similaridade dos solos estudados, embora as concentrações de Ce, Co, Cs, La, Nd, Sc, Sm e Th tenham sido superiores na camada de 10-30 cm. As concentrações médias de Ba, Br, Ce, Hf, K, La, Na e Th foram maiores que os limites máximos encontrados na literatura. Foi evidente a influência da topografia nas concentrações totais dos elementos Ba, K, Rb e Sr. Os resultados obtidos indicam que Ca possa ser um elemento limitante para as espécies da Mata Atlântica devido à sua baixa concentração no material de origem. O enriquecimento de elementos químicos em comparação com o horizonte C e a rocha-mãe foi diferenciado. Os elementos Br e Na foram enriquecidos nas camadas superficiais. É possível admitir que o ecossistema local possua ciclagem de elementos químicos “fechada”, tornando a atmosfera e a ciclagem via decomposição da serrapilheira, ao invés do intemperismo, as principais entradas de elementos químicos no sistema solo-planta.

9.5 Referências bibliográficas

- ARTAXO, P.; CAMPOS, R.C.; FERNANDES, E.T.; MARTINS, J.V.; XIAO, Z.; LINDQVIST, O.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, MT.; MAENHAUT, W. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. **Atmospheric Environment**, v.34, p.4085-4096, 2000.
- BACCHI, M. A.; FERNANDES, E. A. N. Quantu – design and development of a software package dedicated to k_0 -standardized NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.3, p.577-582, 2003.
- BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; OLIVEIRA, H. A Brazilian experience on k_0 -standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, n.1, p.217-222, 2000.
- BAIZE, D.; STERCKEMAN, T. On the necessity of knowledge of the natural pedo-geochemical background content in the evaluation of the contamination of soils by trace elements. **The Science of the Total Environment**, v.264, p.127-139, 2001.
- BLAAUW, M. The k_0 calibration of the IRI system for INAA of samples in the kg range. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.220, n.2, p.233-235, 1997.
- BOEGER, M.R.T.; WISNIEWSKI, C.; REISSMANN, C.B. Nutrientes foliares de espécies arbóreas de três estádios sucessionais de floresta ombrófila densa no sul do Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, v.19, n.1, p.167-181, 2005.
- DUBBIN, W.E.; PENN, M.G.; HODSON, M.E. Edaphic influences on plant community adaptation in the Chiquibul forest of Belize. **Geoderma**, v.131, p.76-88, 2006.
- ESHETU, Z.; GIESLER, R.; HÖGBERG, P. Historical land use pattern affects the chemistry of forest soils in the Ethiopian highlands. **Geoderma**, v.118, p.149-165, 2004.
- FERREIRA, J.R.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; FRANÇA, E.J.; TAVARES, G.A.; SILVA, N.C.; TADDEI, M.H.T. Rare earth elements in sediment profiles from marginal lagoons of the Moji-Guaçu river basin, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2006. In print.
- FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; GANDOLFI, S. Mata de Santa Genebra, SP, Brazil: Can mineral cycling in urban forestry fragment reveal anthropogenic activities? Biomonitoring of Atmospheric Pollution with Emphasis on Trace Elements Biomap II, **IAEA Tecdoc**, v. 1338, p. 308-316, 2003a.
- FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A. Ni-Cr alloy as neutron flux monitor: composition and homogeneity assessment by NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.1, p.113-115, 2003b.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; VERBURG, T.G. Inorganic chemical composition of native trees of the Atlantic Forest. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.102, p.349-357, 2005a.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.49, p.579-592, 2004.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F.S. Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1-2, p. 21-26, 2002.

HAMDAN, J.; BURNHAM, C.P. The contribution of nutrients from parent material in three deeply weathered soils of Peninsular Malaysia. **Geoderma**, v.74, p.219-233, 1996.

HERPIN, U.; CERRI, C.C.; CARVALHO, M.C.S.; MARKERT, B.; ENZWEILER, J.; FRIESE, K.; BREULMANN, G. Biogeochemical dynamics following land use change from forest to pasture in a humid tropical area (Rondônia, Brasil): a multi-element approach by means of XRF-spectroscopy. **The Science of the Total Environment**, v.286, p.97-109, 2002.

ICHIHASHI, H.; MORITA, H.; TATSUKAWA, R. Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils. **Environmental Pollution**, v.76, p.157-162, 1992.

KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. **Geoderma**, v.122, p.143-149, 2004.

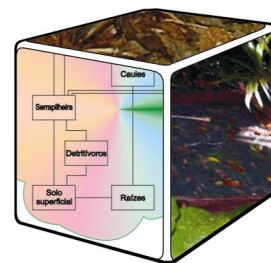
KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Florida: Boca Raton, 1984. 315p.

LAHDENPERÄ, A.; TAMMINEN, P.; TARVAINEN, T. Relationships between geochemistry of basal till and chemistry of surface soil at forested sites in Finland. **Applied Geochemistry**, v.16, p.123-136, 2001.

LI, F.; SHAN, X.; ZHANG, T.; ZHANG, S. Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. **Environmental Pollution**, v.102, p.269-277, 1998.

MARIA, Sh.P.; FIGUEIREDO, A.M.G.; CECCANTINI, Gr. Determination of the contents and distribution characteristics of rare earth elements in *Solanum lycocarpum* from tropical ecosystems in Brazil by INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.244, n.2, p.303-306, 2000.

- MARQUES, J.J.; SCHULZE, D.G.; CURI, N.; MERTZMAN, S.A. Trace element geochemistry in Brazilian Cerrado soils. **Geoderma**, v.121, p.31-43, 2004.
- MORAES, R.M.; DOMINGOS, M. Elementos minerais em folhas de espécies arbóreas de Mata Atlântica e Mata de Restinga, na Ilha do Cardoso, SP. **Revista Brasileira de Botânica**, v.20, n.2, p.133-138, 1997.
- MORAES, R.M.; DELITTI, W.B.C.; VUONO, Y.S. Litterfall and litter nutrient content in two Brazilian Tropical Forests. **Revista Brasileira de Botânica**, v.22, n.1, p.1-15, 1999.
- OVERWATER, R.M.W. The physics of big sample instrumental neutron activation analysis. Ph.D. dissertation, TU Delft: Delft University Press. 1994. 177p.
- RODRIGUES, R.R. **III Relatório científico do projeto “Diversidade, Dinâmica e Conservação de em Florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de Parcelas Permanentes”**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2004. 327p.
- SCHÜÜRMAN, G., MARKERT, B. **Ecotoxicology**. Amsterdam: John Wiley & Sons, 1998. p.165-222.
- SINGER, M.J.; WARKENTIN, B.P. Soils in an environmental context: an American perspective. **Catena**, v.27, p.179-189, 1996.
- TOBIÁS, F.J.; BECH, J.; SÁNCHEZ ALGARRA, P. Statistical approach to discriminate background and anthropogenic input of trace elements in soils of Catalonia, Spain. **Water, Air and Soil Pollution**, v.100, p.63-78, 1997.
- VAUTZ, W.; PAHL, S.; PILGER, H.; SCHILLING, M.; KLOCKOW, D. Deposition of trace substances via cloud droplets in the Atlantic Rain Forest of the Serra do Mar, São Paulo State, SE Brazil. **Atmospheric Environment**, v.37, p.3277-3287, 2003.
- WEDEPOHL, K.H. **Handbook of Geochemistry - II**. Berlim: Springer-Verlag, 1970. p. 30-I-6.
- WYTTEBACH, A.; TOBLER, L. Effect of surface contamination on results of plant analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.29, n.7&8, p.809-823, 1998.
- ZHANG, X.P.; DENG, W.; YANG, X.M. The background concentrations of 13 soil trace elements and their relationships to parent materials and vegetation in Xizang (Tibet), China. **Journal of Asian Earth Sciences**, v.21, p.167-174, 2002.



10 COMPARTIMENTO SERRAPILHEIRA

10.1 Considerações iniciais

O compartimento serrapilheira é fundamental para a ciclagem mineral das florestas tropicais, pois está relacionado com a transferência de elementos químicos da vegetação para a superfície do solo (Moraes et al., 1999). É sabido que a produção de serrapilheira em florestas está relacionada com condições climáticas como precipitação (Moraes et al., 1999; Wood et al., 2005). A qualidade da serrapilheira, em termos físicos e químicos, afeta a comunidade de microrganismos decompositores (Barajas-Guzmán & Alvarez-Sánchez, 2003), a composição da fauna (Barajas-Guzmán & Alvarez-Sánchez, 2003; Salamanca et al., 2006), a germinação de sementes e o recrutamento de plântulas (Santos & Válio, 2002).

Para a quantificação da serrapilheira são utilizadas caixas de coleta projetadas acima do solo (Golley et al., 1978; Moraes et al., 1999; Paula & Lemos Filho, 2001; Santos & Válio, 2002; Cattanio et al., 2004; Wood et al., 2005). Esse procedimento pode minimizar a contaminação com partículas de terra, fato relevante nas análises químicas de material vegetal (Markert, 1995; Wyttenbach & Tobler, 1998; Wyttenbach & Tobler, 2002). O incremento na concentração resultante desse tipo de fenômeno prejudica a interpretação de resultados de elementos químicos como o nutriente ferro (Ferrari et al., 2006). A alta concentração do elemento na serrapilheira poderia indicar erroneamente sua acumulação no compartimento serrapilheira. Todavia, grande parte do ferro encontrado é devido às partículas de material geológico presentes de concentração enriquecida.

A serrapilheira é formada por folhas, flores, frutos, ramos e resíduos animais (Santos & Válio, 2002). Essa heterogeneidade inerente contribui para o erro de

amostragem (Capítulo 4 – Representatividade amostral). Existe, ainda, a dificuldade de preparação do material para análise, cuja etapa de homogeneização é complexa. A problemática é solucionada empregando-se a análise por ativação neutrônica instrumental de grandes amostras – LS-INAA. Essa técnica não requer preparação das amostras e quantidades de kilogramas podem ser analisadas. Com isso, as incertezas analíticas associadas aos erros de amostragem são reduzidas (Baas et al., 1999; Baas, 2004).

A determinação de elementos traços no compartimento serrapilheira é escassa para ecossistemas florestais tropicais, embora Cs, Pb e Sr tenham sido determinados por Golley et al. (1978) em florestas do Panamá. Na Floresta Estacional Semidecidual localizada em Campinas, Estado de São Paulo, foram detectados Ba, Br, Cs, Rb, Sc, Sr, Th (França et al., 2003) e lantanídeos (França et al., 2002) na serrapilheira das espécies *Pachystroma longifolium* e *Esenbeckia leiocarpa*. Para a Mata Atlântica, são encontradas informações da concentração de elementos nutrientes (Moraes et al., 1999; Domingos & Moraes, 1999).

Nesse capítulo, são apresentados os resultados da determinação de diversos elementos químicos do compartimento serrapilheira por LS-INAA. Para fins comparativos, foram compilados os dados encontrados em literatura de composição de elementos químicos desse compartimento.

10.2 Metodologia

O compartimento serrapilheira foi amostrado nos meses de agosto e setembro de 2004 a partir do material depositado em redes interceptoras projetadas acima do solo florestal. As amostras foram gentilmente cedidas pela pesquisadora Débora Rother da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho” – UNESP. Foram analisadas 3 replicatas de 200 g por LS-INAA no Reactor Institute of Delft - RID, Technology University of Delft – TUDelft, Holanda. As amostras foram secas à temperatura ambiente (24 °C) e umidade relativa controlada (30%) com auxílio de aparelho desumidificador. Depois de embaladas, foram esterilizadas por radiação gama (dose: 30 kGray). O material foi transferido para garrafas de polietileno para irradiação nas facilidades da LS-INAA. Antes da irradiação, as amostras tiveram o coeficiente de

auto-atenuação de raios-gama (Overwater, 1994) calculado a partir da medição da radioatividade natural de cada amostra por 1 hora, seguida da medição da transmissão de raios-gama através da amostra utilizando fonte radioativa de $^{152}\text{Eu} + ^{154}\text{Eu}$ por 15 minutos. Para a monitoração do fluxo de nêutrons, foram utilizados monitores constituídos por 99,99% de Zn inseridos na estrutura de grafite do contêiner de irradiação. A irradiação do conjunto contendo amostras e monitores foi realizada no reator nuclear de pesquisa do RID por 40 horas. A medição da radioatividade induzida foi realizada a partir de um espectrômetro gama Ortec com detector de Ge posicionado horizontalmente. As amostras foram rotacionadas durante a medição. A radioatividade induzida dos monitores de fluxo de nêutrons foi medida utilizando um espectrômetro de raios gama com detector de Ge tipo poço por cerca de 15 minutos. Após o cálculo dos coeficientes de auto-atenuação de nêutrons (Overwater, 1994), os fatores de correção (auto-atenuação de nêutrons e raios-gama) foram combinados. O cálculo das concentrações utilizou as constantes de calibração do método k_0 (Blaauw, 1997). Detalhes da técnica analítica podem ser encontrados em Overwater (1994).

O teste de Shapiro-Wilk foi utilizado para verificar a normalidade dos dados das concentrações dos elementos químicos determinados nas amostras. Por conseguinte, a análise de variância para dados não pareados foi realizada a partir do procedimento NPAR1WAY do Sas (Sas Institute, 1996) para averiguar diferenças significativas em nível de 95% de confiança entre as épocas de coleta.

10.3 Resultados e discussão

Os resultados obtidos da concentração de elementos químicos na serrapilheira podem ser visualizados na Tabela 10.1. A alta concentração de Sc de até $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$, cerca de 10 vezes maior que o limite de $0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ em plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1984), demonstra a presença de terra aderida na superfície das folhas. A correção para concentrações livres de interferência de terra foi realizada satisfatoriamente para os elementos Br (diferença de 6,3%), Ca (1,0%), considerando-se a concentração máxima de $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$ nas partículas de solo, K (13,3%), Na (10,1%), Rb (12,5%) e Zn (1,1%). Para Fe, as concentrações atingiram valores

negativos devido à grande contribuição da terra para a concentração do elemento na serrapilheira.

Tabela 10.1 - Concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos e incertezas (I%) obtidas nas amostras de serrapilheira coletadas em agosto e setembro de 2004. Os resultados de incerteza igual a 200% devem ser considerados limites de detecção. CV = coeficiente de variação em porcentagem

Época	Amostra	Ba		Br		Ca		Co		Cu		Fe		K		La	
		Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%
Agosto 2004	1	110	200	6,7	2	8580	11	0,27	9	68,2	10	302	8	4220	3	0,53	3
	2	49	50	5,4	2	7740	20	0,18	20	28,8	30	253	10	3170	2	0,46	5
	3	220	200	8,7	3	9140	20	0,4	200	80,9	10	450	7	4120	2	0,82	4
	Média	126		6,9		8487		0,28		59,3		335		3837		0,60	
	CV%	69		24		8		39		46		31		15		32	
Setembro 2004	1	91	30	6,6	2	9140	20	0,37	13	45,0	20	317	11	3950	2	0,63	5
	2	98	30	7,1	3	10550	20	0,41	13	34,5	20	422	10	4500	2	0,53	8
	3	113	20	5,3	3	9140	20	0,34	13	82,3	10	295	11	3220	2	0,37	13
	Média	101		6,3		9610		0,37		53,9		345		3890		0,51	
	CV%	11		15		8		9		47		20		17		26	
Época	Amostra	Mn		Na		Rb		Sc		Sm		Sr		Th		Zn	
		Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%
Agosto 2004	1	380	4	520	2	9,1	40	0,06	11	0,05	20	300	200	0,4	200	70	11
	2	300	2	400	2	12,0	12	0,07	6	0,08	200	179	5	0,4	200	44	10
	3	433	2	530	2	13,4	13	0,11	5	0,07	30	239	7	0,4	200	98	20
	Média	371		483		11,5		0,08		0,06		239				71	
	CV%	18		15		19		33		24		25				38	
Setembro 2004	1	535	2	510	2	12,7	20	0,10	7	0,10	200	281	7	0,4	200	280	200
	2	401	3	530	2	13,4	10	0,11	6	0,14	200	267	4	0,35	40	580	200
	3	355	2	400	2	19,0	200	0,07	8	0,12	200	212	4	0,33	30	422	200
	Média	430		480		15,0		0,09				253		0,3		427,3	
	CV%	22		15		23		22				14		4		35	

De acordo com os resultados da análise de variância para dados não pareados, não há indícios em nível de 95% de confiança de que as concentrações de elementos químicos diferem entre os meses de agosto e setembro de 2004. Para o compartimento folha, também não foram observadas variações significativas das concentrações de elementos químicos entre as épocas de coleta (Capítulo 8 Compartimento folha). Desse modo, assume-se a não sazonalidade da composição química do compartimento

serrapilheira, promovendo constante retorno de elementos químicos numa mesma proporção para o sistema. Todavia, o acompanhamento temporal da composição química desse compartimento é essencial para a comprovação dessa hipótese.

A comparação dos resultados de concentração de elementos químicos da serrapilheira encontrados em diversas florestas tropicais está na Tabela 10.2. As concentrações de Ca e K foram similares àquelas já determinadas em florestas brasileiras. As concentrações de Cu e Zn foram maiores que aquelas obtidas na serrapilheira de outros tipos vegetacionais (Moraes et al., 1999). Diferentemente do obtido por Moraes et al. (1999), as amostras de serrapilheira analisadas possuem baixa concentração de Na, embora o compartimento folha seja enriquecido nesse elemento, que indica o resgate de Na durante a senescência das folhas.

Tabela 10.2 - Concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos encontradas na serrapilheira de florestas tropicais e subtropicais

Tipo vegetacional	Ba	Br	Ca	Co	Cu	Fe	K	La
Mata Atlântica (este estudo)	88	6,6	9.050	0,31	56,6	340	3.860	0,56
Mata Atlântica (Moraes et al., 1999)	-	-	9.500	-	13	200	3.300	-
Floresta de Restinga (Moraes et al., 1999)	-	-	7.600	-	5,3	100	1.700	-
Floresta Estacional Semidecidual (França et al., 2003)*	45	46	22.900	46	-	247	7.500	21,8
Floresta Tropical, Panamá (Golley et al., 1978)	151	-	24.000	54	13	755	3.700	-
Floresta Subtropical, Japão (Xu et al., 2003)**	-	-	7.300	-	6,6	71	4.400	-
Tipo vegetacional	Mn	Na	Rb	Sc	Sm	Sr	Th	Zn
Mata Atlântica (este estudo)	401	482	12,1	0,09	0,06	236	0,34	71
Mata Atlântica (Moraes et al., 1999)	800	1200	-	-	-	-	-	28
Floresta de Restinga (Moraes et al., 1999)	400	1600	-	-	-	-	-	25
Floresta Estacional Semidecidual (França et al., 2003)*	-	95	17	0,154	1,6	174	<0,03	35
Floresta Tropical Panamá (Golley et al., 1978)	269	200	-	-	-	156	-	39
Floresta Subtropical Japão (Xu et al., 2003)**	580	2180	-	-	-	-	-	9,8

*apenas folhas derrubadas coletadas sobre o solo de *Pachystroma longifolium*

**média calculada para a área de estudo A da espécie *Schima wallichii*

10.4 Conclusões

A contribuição da terra aderida foi discutida para as concentrações de elementos químicos obtidas no compartimento serrapilheira, principalmente para o elemento Fe. Não foram detectadas diferenças significativas em nível de 95% de confiança nas concentrações dos elementos determinados nas amostras de serrapilheira coletadas

em agosto e setembro de 2004. Considerando a não sazonalidade do compartimento folha, admite-se a hipótese de contínuo suprimento de elementos químicos pela serrapilheira em proporções aproximadamente constantes. As concentrações obtidas de Ca e K foram semelhantes àqueles disponíveis de florestas tropicais, tendo sido encontrados valores maiores para Cu, Na e Zn.

10.5 Referências bibliográficas

- BAAS, H.W. **Neutron activation analysis of inhomogeneous large samples**. Ph.D. dissertation. TU Delft: Delft University Press. 2004. 160p.
- BAAS, H.W.; BLAAUW, M.; BODE, P.; DE GOEIJ, J.J.M. Collimated scanning towards 3D-INAA of inhomogeneous large samples. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v.363, p.753-759, 1999.
- BARAJAS-GUZMÁN, G.; ALVAREZ-SÁNCHEZ, J. The relationships between litter fauna and rates of litter decomposition in a tropical rain forest. **Applied Soil Ecology**, v.24, p.91-100, 2003.
- BLAAUW, M. The k_0 calibration of the IRI system for INAA of samples in the kg range. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.220, n.2, p.233-235, 1997.
- CATTANIO, J.H.; ANDERSON, A.B.; ROMBOLD, J.S.; NEPSTAD, D.C. Phenology, litterfall, growth, and root biomass in a tidal floodplain forest in the Amazon estuary. **Revista Brasileira de Botânica**, v.27, n.4, p.703-712, 2004.
- FERRARI, A. A.; FRANÇA, E. J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A. Surface contamination effects on leaf chemical composition in the Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2006. In print.
- FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; GANDOLFI, S. Mata de Santa Genebra, SP, Brazil: Can mineral cycling in urban forestry fragment reveal anthropogenic activities? Biomonitoring of Atmospheric Pollution with Emphasis on Trace Elements Biomap II, **IAEA Tecdoc**, v. 1338, p. 308-316, 2003.
- FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F.S. Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1-2, p. 21-26, 2002.

- GOLLEY, F.B.; MCGINNIS, J.G.; CLEMENTS, R.G.; CHILD, G.I.; DUEVER, M.J. **Ciclagem de minerais em um ecossistema de floresta tropical úmida**. São Paulo: EDUSP, 1978. 256p.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Florida: Boca Raton, 1984. 315p.
- MARKERT, B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.45-61, 1995.
- MORAES, R.M.; DELITTI, W.B.C.; VUONO, Y.S. Litterfall and litter nutrient content in two Brazilian Tropical Forests. **Revista Brasileira de Botânica**, v.22, n.1, p.1-15, 1999.
- OVERWATER, R.M.W. The physics of big sample instrumental neutron activation analysis. Ph.D. dissertation, TU Delft: Delft University Press. 1994. 177p.
- PAULA, S.A.; LEMOS FILHO, J.P. Dinâmica do dossel em mata semidecídua no perímetro urbano de Belo Horizonte, MG. **Revista Brasileira de Botânica**, v.24, n.4, p.545-551, 2001.
- SALAMANCA, E.F.; RAUBUCH, M.; JOERGENSEN, R.G. Microbial reaction of secondary tropical forest soils to the addition of leaf litter. **Applied Soil Ecology**, v.31, p.53-61, 2006.
- SANTOS, S.L.; VÁLIO, I.F.M. Litter accumulation and its effect on seedling recruitment in a Southeast Brazilian Tropical Forest. **Revista Brasileira de Botânica**, v.25, n.1, p.89-92, 2002.
- SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT Guide for personal computers**. 6 ed. Cary: SAS Institute, 1996. 1028p.
- WOOD, T.E.; LAWRENCE, D.; CLARK D.A. Variation in leaf litter nutrients of a Costa Rican rain forest is related to precipitation. **Biogeochemistry**, v.73, p.417-437, 2005.
- WYTTEBACH, A.; TOBLER, L. Effect of surface contamination on results of plant analysis. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.29, n.7&8, p.809-823, 1998.
- WYTTEBACH, A.; TOBLER, L. Soil contamination in plant samples and in botanical reference materials: signature, quantification and consequences. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.254, n.1, p.165-174, 2002.
- XU, X.; ENOKI, T.; HIRATA, E.; TOKASHIKI, Y. Pattern and chemical composition of fine litterfall in a subtropical forest in northern Okinawa Island, Japan. **Basic and Applied Ecology**, v.4, p.229-237, 2003.



11 BIOACUMULAÇÃO

11.1 Considerações iniciais

O processo de bioacumulação resulta em concentrações mais elevadas de substâncias químicas nos tecidos vivos em comparação com aquelas do meio de crescimento (Sijm & Hermens, 2000). Esse enriquecimento desempenha uma estratégia fundamental desenvolvida ao longo do processo evolutivo, constituindo uma vantagem seletiva entre espécies em competição por recursos limitados (Beek et al., 2000). Os efeitos fisiológicos dessa acumulação podem ser reversíveis, transitórios, quando são ativados os sistemas de desintoxicação dos organismos, agudos e crônicos, ou, até mesmo, inofensivos. Contudo, a maior parte dos efeitos ecotoxicológicos da bioacumulação são desconhecidos para indivíduos, população, espécies nem ecossistemas. Estreitamente relacionada a esse conceito, está a biomagnificação, que é o processo de acumulação de substâncias nos níveis tróficos mais elevados da cadeia alimentar via ingestão de alimentos (Beek et al., 2000). O primeiro caso envolvendo o fenômeno de biomagnificação envolveu o pesticida organoclorado DDT, em que sua presença resultou na diminuição da espessura de ovos de aves e morte dos indivíduos (Beek et al., 2000).

As substâncias químicas de interesse dos estudos de bioacumulação envolvem moléculas orgânicas tóxicas como pesticidas (Beek et al., 2000; Sijm & Hermens, 2000) ou elementos químicos (Luoma & Rainbow, 2005), principalmente nutrientes (Vogt et al., 1995), traços (Shtangeeva et al., 2001; Chua, 1998; Hao, 1997; Wyttenbach et al., 1998; Ichihashi et al., 1992; Yoshida et al., 2004; Koyama et al., 1987; Shtangeeva et al., 2004; Shtangeeva et al., 2005; Wyttenbach et al., 1995) e tóxicos (Reimann et al., 2001; Schröder & Pesch, 2004;

He et al., 2004; Breaulmann et al., 2002). Entretanto, nem sempre o elemento químico bioacumulado é tóxico (Luoma & Rainbow, 2005).

O processo de bioacumulação e seus efeitos para o ecossistema são complexos, pois envolvem diversos mecanismos de exposição e condições ambientais de biodisponibilidade (Luoma & Rainbow, 2005). De acordo com Luoma & Rainbow (2005), a interação dos dois fatores acima com a especificidade do elemento químico e as características intrínsecas da espécie aumenta a complexidade do processo de bioacumulação. A diversidade de espécies a serem estudadas também deve ser considerada nesse tipo de estudo (Vogt et al., 1995), já que em um ecossistema florestal tropical como a Mata Atlântica cerca de 200 espécies arbóreas podem ser encontradas em parcelas de 10 ha (Rodrigues, 2004). Entretanto, o estudo de espécies acumuladoras pode ser associado à dominância, pois aquelas mais abundantes podem ter desenvolvido habilidades adaptativas de concentração de elementos químicos nos seus tecidos (Vogt et al., 1995). Com essas características, direciona-se a pesquisa do processo de bioacumulação no ecossistema a partir das espécies dominantes.

Espécies vegetais são grandes incorporadoras de energia e matéria nos ecossistemas, sendo as herbáceas de crescimento rápido reconhecidas como bioacumuladoras (Reimann et al., 2001) em comparação com as demais espécies de portes mais elevados. Contudo, nas florestas tropicais, as espécies arbóreas são responsáveis pela movimentação de elementos químicos no ecossistema, absorvendo-os do solo e da atmosfera e incorporando-os no sistema por meio da produção de serrapilheira. As espécies arbóreas representam assim os maiores compartimentos do ecossistema em termos de ciclagem mineral, sendo bastante interessantes para estudos de bioacumulação de elementos químicos.

Todavia, à complexidade inerente desses estudos em ecossistemas naturais somam-se as variabilidades espacial, temporal e interespecies do processo de bioacumulação (Luoma & Rainbow, 2005). Alguns autores associam o processo de bioacumulação à variabilidade do solo reconhecidamente heterogêneo (Ichihashi et al., 1992), embora a concentração de lantanídeos presentes em plantas, por exemplo, possa ser independente das concentrações observadas no solo (Markert, 1987). A variabilidade de outras fontes de elementos químicos como a

atmosfera a partir de precipitações seca e úmida também é elevada. Este fator é extremamente importante para os estudos de biomonitoração do impacto de poluição atmosférica. A bioacumulação pode variar grandemente entre espécies, cujas concentrações são determinadas não somente pelas características do ambiente (solo e atmosfera), mas também por características inerentes das plantas (Koyama et al., 1987; Stern, 1995; Luoma & Rainbow, 2005). Da mesma forma, o conhecimento das variações sazonais das concentrações de elementos químicos em plantas também é relevante para o processo de bioacumulação (Shtangeeva, 1994).

O estudo envolvendo bioacumulação de elementos químicos deve envolver protocolos rigorosos de amostragem e análise. Além disso, os resultados das concentrações de elementos químicos devem ser avaliados com devido cuidado para evitar conclusões precipitadas sobre os efeitos e aplicações ambientais do processo de bioacumulação (Mertens et al., 2005; Reimann et al., 2001). Por outro lado, esse conhecimento resulta em diversas aplicações na área das Ciências da Vida, iniciando-se pela biomagnificação de elementos químicos na cadeia alimentar (Wiseman et al., 2002). Sua aplicação na biomonitoração de poluição atmosférica é demonstrada, na qual organismos bioacumuladores são alternativas interessantes à monitoração instrumental (Markert, 1993). Organismos biomonitores são constantemente empregados para a biomonitoração de ambientes aquáticos (Chua, 1998; Almeida et al., 2006) e ecossistemas terrestres (Koyama et al., 1987; Shtangeeva et al., 2001; Wyttenbach et al., 1998; Schröder & Pesch, 2004; Yoshida et al., 2004; Reimann et al., 2001; Breulmann et al., 2002; Madejón et al., 2004; França et al., 2002; França et al., 2003; França et al., 2004; França et al., 2005; Elias et al., 2006; Madejón et al., 2006). Igualmente é comum a utilização de bioacumuladores na indicação da qualidade do solo quanto à presença de elementos tóxicos. Sua aplicação na fitorremediação de solos poluídos (Madejón et al., 2004; Madejón et al., 2005; Pérez-de-Mora et al., 2006) vem sendo discutida, uma vez que as variabilidades espacial, temporal e interespecies podem não ser levadas em consideração nesses estudos (Mertens et al., 2005). No contexto ecológico, a acumulação de elementos químicos nas folhas das espécies pode alterar significativamente a composição da serrapilheira produzida, alterando a distribuição das

espécies no sub-bosque florestal. Em alguns casos, esse tipo de alelopatia pode estar relacionado com a associação de espécies vegetais, em que uma das espécies altera a composição química da serrapilheira (França et al., 2002; França et al., 2003).

Considerando as diferentes aplicações, um dos aspectos da pesquisa envolvendo organismos bioacumuladores engloba a qualidade dos resultados gerados. A amostragem, manipulação das amostras, contaminação ou perda durante o tratamento de amostras e análise química interferem na determinação de elementos químicos em matrizes biológicas (Koyama et al., 1987; Markert, 1995; Hamilton, 1995). Nesse contexto, a contaminação da superfície das folhas também afeta a determinação de elementos químicos em matrizes biológicas conforme está descrito no Capítulo 6 Contaminação da superfície de folhas.

De acordo com o desenvolvimento dos capítulos anteriores relativos à amostragem, à contaminação da superfície de folhas e à determinação de elementos químicos nos compartimentos do ecossistema, o estudo de bioacumulação foi realizado utilizando as concentrações encontradas nas espécies mais abundantes da parcela permanente do PECB. Para isso, foram estimados os fatores de bioacumulação folha-solo (FBFS) para as espécies vegetais de modo a identificar as espécies bioacumuladoras da parcela permanente.

11.2 Metodologia

11.2.1 Amostragem

Os resultados das concentrações dos elementos químicos nos compartimentos folha (Capítulo 8) e solo na profundidade 0-10 cm (Capítulo 9) foram utilizados para o cálculo dos FBFS. As principais características das espécies arbóreas estudadas estão na Tabela 11.1. Detalhamento da amostragem dos compartimentos pode ser encontrado nos respectivos capítulos.

Tabela 11.1 - Características dos indivíduos selecionados das espécies vegetais mais abundantes para amostragem de folhas e solos na parcela permanente do PECP

Espécie	Família	Abreviatura	Número indivíduos	Altura (m)*		PAP (cm)*	
				Média	DP	Média	DP
<i>Alsophila sternbergii</i>	Cyatheaceae	Aste	9	3,4	1,7	30	4
<i>Bathysa australis</i>	Rubiaceae	Baus	10	9	3	58	18
<i>Calycorectes australis</i>	Myrtaceae	Caus	9	7	4	31	19
<i>Chrysophyllum innornatum</i>	Sapotaceae	Cinn	8	6	3	29	10
<i>Chrysophyllum viride</i>	Sapotaceae	Cvir	10	12	4	108	62
<i>Coussarea contracta</i>	Rubiaceae	Ccon	4	4,8	1,0	27	1,3
<i>Endlicheria paniculata</i>	Lauraceae	Epan	11	7	3	28	15
<i>Eugenia cuprea</i>	Myrtaceae	Ecup	10	4,3	1,3	21	5
<i>Eugenia melanogyna</i>	Myrtaceae	Emna	10	9	3	52	25
<i>Eugenia mosenii</i>	Myrtaceae	Emii	9	8	2	52	21
<i>Eugenia xiriricana</i>	Myrtaceae	Exir	1	15		37	
<i>Euterpe edulis</i>	Arecaceae	Eedu	18	5	3	32	9
<i>Garcinia gardneriana</i>	Clusiaceae	Ggar	10	6,0	1,2	29	10
<i>Gomidesia flagellaris</i>	Myrtaceae	Gfla	9	4,6	1,2	27	6
<i>Guapira opposita</i>	Nyctaginaceae	Gopp	9	4	3	30	23
<i>Hyeronima alchorneoides</i>	Euphorbiaceae	Halc	10	12	4	155	116
<i>Marlierea suaveolens</i>	Myrtaceae	Msua	10	7	2	28	13
<i>Marlierea tomentosa</i>	Myrtaceae	Mtom	7	8	6	22	5
<i>Myrceugenia myrcioides</i>	Myrtaceae	Mmyr	1	6		25	
<i>Nectandra membranacea</i>	Lauraceae	Nmem	1	8		75	
<i>Neomitranthes glomerata</i>	Myrtaceae	Nglo	10	7	2	36	13
<i>Rudgea jasminoides</i>	Rubiaceae	Rjas	16	5,5	1,3	32	8
<i>Tetrastylidium grandifolium</i>	Olacaceae	Tgra	9	10	3	51	20
<i>Virola bicuhyba</i>	Myristicaceae	Vbic	11	10	6	70	46

PAP = perímetro à altura do peito

DP = desvio padrão

11.2.2 Determinação de elementos químicos

A determinação de elementos químicos nos compartimentos folha e solo seguiu o procedimento rotineiro do Laboratório de Radioisótopos para a análise por ativação neutrônica instrumental – INAA, estando detalhada nos respectivos capítulos. Resumidamente, após a preparação das amostras, porções-teste foram transferidas para cápsulas de polietileno de elevada pureza fabricadas especialmente para irradiação com nêutrons. Fragmentos de 10 mg de uma liga de Ni-Cr (França et al., 2003b) foram intercalados entre as cápsulas para monitoração do fluxo de nêutrons durante a irradiação. As amostras foram irradiadas no Reator de Pesquisas IEA-R1m do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/SP. A detecção da radioatividade induzida realizou-se por meio de detectores de germânio hiperpuro fabricados pela Ortec. Após a análise dos espectros de radiação gama, foram calculadas as concentrações dos elementos químicos nas amostras e nos materiais de referência certificados por método paramétrico k_0 (Bacchi et al., 2000) a partir do pacote computacional Quantu (Bacchi & Fernandes, 2003). De acordo com o Capítulo 6 Contaminação da superfície de folhas, as concentrações dos elementos foram corrigidas a partir do elemento traçador Th, ou seja, as concentrações encontradas nas folhas tiveram a influência de partículas de terra minimizada.

11.2.3 Fator de bioacumulação folha-solo (FBFS)

A definição de FBFS adotada nesse trabalho leva em consideração a concentração de elementos químicos nas folhas (C_b) e no solo (C_{solo}) de acordo com a Equação (1). Os resultados das concentrações totais do solo na profundidade de 0-10 cm sob a projeção das copas das árvores foram utilizados nos cálculos.

$$FBFS_{solo} = \frac{C_b}{C_{solo}} = \frac{k_{a,solo}}{k_e} \quad (1)$$

na qual,

C_b = concentração nas folhas das árvores avaliadas (mg kg^{-1})

C_{solo} = concentração no solo sob a projeção das copas das árvores (mg kg^{-1})

$k_{a,solo}$ = constante de absorção ($\text{kg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$)

k_e = constante de eliminação (dia^{-1})

Em ecossistemas naturais não poluídos, é de se esperar que os valores de FBFS sejam constantes para os elementos químicos avaliados (Luoma & Rainbow, 2005; Sijm & Hermens, 2000). Espera-se relação exponencial entre os valores de FBFS e as concentrações de elementos nutrientes no substrato, enquanto para elementos tóxicos e traços nenhuma relação é esperada (Vera Tome et al., 2005). O conceito de FBFS é similar aos fatores de transferência (FT) solo-folha utilizados para conhecer o ciclo bioquímico do ecossistema, ou seja, como as concentrações nas folhas e solos estão conectadas (Wyttenbach et al., 1995; Kabata-Pendias, 2004).

11.2.4 Análise estatística

Para a avaliação dos FBFS, o teste de Shapiro-Wilk foi utilizado para verificar a normalidade dos dados seguindo-se da transformação logartímica no caso de não aceitação da hipótese nula da distribuição gaussianiana dos dados. A análise fatorial, método da máxima verossimilhança com rotação varimax (vide Capítulo 7 Análise fatorial), foi utilizada para o agrupamento de elementos químicos correlacionados em fatores. Os valores dos fatores foram empregados para a comparação entre os resultados de FBFS das espécies arbóreas a partir do teste t para dados não pareados.

11.3 Resultados e discussão

11.3.1 Fatores de bioacumulação folha-solo

Os resultados dos fatores de FBFS são apresentados na Tabela 11.2. As diferenças entre os fatores médios e as respectivas medianas indicam ausência de normalidade dos dados, provavelmente relacionadas com a presença de fatores de bioacumulação mais elevados. Para sódio, essa diferenciação foi mais pronunciada para as diversas plantas analisadas, apontando para diversas fontes do elemento para as plantas e diferentes necessidades fisiológicas mesmo para indivíduos da mesma espécie. As variabilidades espacial e temporal da concentração de elementos químicos de uma mesma espécie podem estar grandemente associadas ao aumento da disponibilidade local e/ou característica intrínseca do indivíduo (Koyama et al., 1987; Shtangeeva, 1994; Vogt et al., 1995; Luoma & Rainbow, 2005). Para fins ilustrativos, a Figura 11.1 ilustra a distribuição espacial das árvores amostradas na parcela permanente. A distribuição dos indivíduos amostrados é agrupada para *Guapira opposita* (Gopp), o que provavelmente contribuiu para o baixo coeficiente de variação de FBFS de Na (cerca de 18%).

Tabela 11.2 - Concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos encontradas na serrapilheira de florestas tropicais e subtropicais. DP = desvio padrão. CV% = coeficiente de variação

(continua)

Esp		Ba	Br	Ce	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sc	Sm	Sr	Zn
Aste	Média	0,019	1,093	0,846	0,058	0,200	0,005	0,771	0,474	0,661	0,817	0,045	0,357	0,194	1,026
	Mediana	0,019	1,096	0,588	0,043	0,203	0,005	0,676	0,407	0,614	0,777	0,050	0,364	0,206	1,028
	DP	0,006	0,471	0,450	0,041	0,104	0,002	0,269	0,276	0,317	0,314	0,028	0,227	0,063	0,178
	CV%	34	43	53	70	52	39	35	58	48	38	61	63	32	17
Baus	Média	0,018	0,256	0,004	0,048	0,033	0,006	0,660	0,003	0,600	0,484	0,009	0,007	0,412	0,999
	Mediana	0,014	0,229	0,003	0,042	0,031	0,005	0,523	0,002	0,477	0,475	0,008	0,006	0,431	0,961
	DP	0,014	0,147	0,003	0,035	0,015	0,003	0,373	0,001	0,402	0,210	0,006	0,004	0,179	0,285
	CV%	77	58	72	73	44	46	56	38	67	43	60	60	43	29
Caus	Média	0,016	0,223	0,004	0,043	0,038	0,003	0,575	0,003	0,897	0,553	0,003	0,006	0,527	0,638
	Mediana	0,016	0,155	0,002	0,039	0,032	0,003	0,542	0,002	0,877	0,584	0,003	0,002	0,514	0,636
	DP	0,007	0,167	0,004	0,018	0,019	0,001	0,180	0,004	0,658	0,165	0,002	0,012	0,191	0,161
	CV%	43	75	114	43	48	39	31	133	73	30	54	202	36	25
Ccon	Média	0,047	0,085	0,002	0,050	0,029	0,002	0,332	0,001	0,855	0,313	0,016	0,003	1,998	0,979
	Mediana	0,044	0,076	0,002	0,046	0,026	0,002	0,363	0,001	0,496	0,274	0,013	0,002	2,118	0,918
	DP	0,025	0,024	0,001	0,015	0,017	0,001	0,123	0,001	0,636	0,113	0,008	0,002	0,763	0,243
	CV%	54	29	65	30	57	25	37	76	74	36	50	63	38	25
Cinn	Média	0,043	1,402	0,012	0,021	0,031	0,004	0,291	0,031	0,088	0,216	0,004	0,038	0,683	0,257
	Mediana	0,028	1,011	0,011	0,015	0,021	0,003	0,312	0,007	0,055	0,213	0,003	0,011	0,576	0,240
	DP	0,037	1,019	0,010	0,021	0,019	0,002	0,083	0,052	0,083	0,092	0,002	0,064	0,308	0,085
	CV%	85	73	85	100	62	48	29	171	94	43	55	169	45	33
Cvir	Média	0,036	0,551	0,011	0,027	0,022	0,004	0,489	0,009	0,149	0,357	0,003	0,008	0,647	0,398
	Mediana	0,031	0,631	0,009	0,020	0,021	0,003	0,384	0,007	0,104	0,296	0,003	0,006	0,614	0,356
	DP	0,017	0,154	0,009	0,013	0,009	0,004	0,167	0,008	0,083	0,122	0,001	0,012	0,210	0,084
	CV%	47	28	84	50	42	88	34	93	56	34	44	148	33	21
Ecup	Média	0,025	1,264	0,008	0,052	0,026	0,005	0,268	0,005	0,407	0,216	0,007	0,008	0,695	0,578
	Mediana	0,020	1,088	0,006	0,037	0,023	0,005	0,263	0,004	0,246	0,179	0,007	0,005	0,602	0,542
	DP	0,011	0,481	0,006	0,049	0,012	0,001	0,091	0,003	0,405	0,096	0,002	0,006	0,297	0,153
	CV%	45	38	73	93	45	25	34	62	99	44	27	83	43	27
Eedu	Média	0,004	0,313	0,007	0,035	0,051	0,005	0,299	0,005	0,692	0,242	0,007	0,008	0,098	1,514
	Mediana	0,003	0,317	0,003	0,012	0,050	0,004	0,249	0,002	0,501	0,234	0,005	0,006	0,090	1,330
	DP	0,003	0,110	0,009	0,092	0,023	0,004	0,142	0,008	0,659	0,063	0,006	0,008	0,055	0,566
	CV%	77	35	127	263	45	73	47	150	95	26	87	99	56	37
Emii	Média	0,014	1,070	0,120	0,026	0,067	0,003	0,452	0,085	1,300	0,408	0,009	0,133	0,269	0,463
	Mediana	0,014	1,004	0,117	0,020	0,056	0,003	0,459	0,063	1,003	0,375	0,007	0,079	0,259	0,448
	DP	0,005	0,608	0,061	0,024	0,028	0,001	0,164	0,072	0,869	0,160	0,005	0,140	0,097	0,074
	CV%	37	57	51	89	42	17	36	84	67	39	57	105	36	16
Emna	Média	0,028	2,152	0,051	0,016	0,081	0,004	0,410	0,026	1,633	0,382	0,037	0,125	0,656	0,359
	Mediana	0,020	2,263	0,043	0,013	0,071	0,003	0,402	0,022	1,451	0,360	0,024	0,083	0,587	0,321
	DP	0,017	0,737	0,030	0,007	0,042	0,001	0,121	0,017	1,105	0,136	0,027	0,116	0,227	0,093
	CV%	60	34	59	48	52	36	29	65	68	36	75	93	35	26

Tabela 11.2 - Concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos encontradas na serrapilheira de florestas tropicais e subtropicais

(conclusão)															
Esp		Ba	Br	Ce	Co	Cs	Fe	K	La	Na	Rb	Sc	Sm	Sr	Zn
Epan	Média	0,009	0,269	0,003	0,044	0,043	0,004	0,488	0,003	0,964	0,419	0,006	0,004	0,338	1,540
	Mediana	0,006	0,243	0,003	0,041	0,031	0,004	0,418	0,003	0,737	0,346	0,006	0,004	0,274	1,485
	DP	0,007	0,081	0,002	0,037	0,029	0,001	0,244	0,002	0,626	0,182	0,002	0,001	0,187	0,674
	CV%	78	30	61	85	67	27	50	53	65	44	40	30	55	44
Gfla	Média	0,015	0,691	0,003	0,059	0,042	0,004	0,323	0,002	0,563	0,276	0,005	0,002	0,380	0,347
	Mediana	0,014	0,664	0,002	0,058	0,041	0,003	0,309	0,002	0,501	0,279	0,004	0,002	0,396	0,345
	DP	0,006	0,224	0,003	0,023	0,015	0,001	0,093	0,001	0,281	0,077	0,001	0,001	0,097	0,110
	CV%	42	32	102	40	35	26	29	56	50	28	27	36	26	32
Ggar	Média	0,032	0,234	0,002	0,901	0,031	0,002	0,434	0,002	1,173	0,320	0,002	0,002	0,934	1,502
	Mediana	0,025	0,214	0,002	0,833	0,031	0,002	0,309	0,001	0,719	0,256	0,002	0,001	0,732	1,440
	DP	0,018	0,098	0,001	0,403	0,008	0,001	0,285	0,001	0,936	0,178	0,001	0,002	0,633	0,333
	CV%	58	42	49	45	26	35	66	52	80	56	35	95	68	22
Gopp	Média	0,021	1,053	0,003	0,041	0,045	0,003	0,843	0,002	4,380	0,765	0,004	0,003	0,999	0,820
	Mediana	0,024	1,125	0,002	0,036	0,042	0,003	0,851	0,002	4,446	0,706	0,004	0,003	1,021	0,773
	DP	0,008	0,343	0,002	0,021	0,016	0,001	0,189	0,001	0,774	0,203	0,002	0,001	0,203	0,303
	CV%	36	33	79	51	35	26	22	54	18	27	45	44	20	37
Halc	Média	0,023	0,359	0,002	0,134	0,021	0,004	0,614	0,002	0,625	0,321	0,003	0,003	0,409	0,668
	Mediana	0,018	0,335	0,001	0,115	0,019	0,003	0,376	0,001	0,268	0,303	0,003	0,002	0,335	0,686
	DP	0,018	0,137	0,001	0,079	0,010	0,003	0,536	0,001	0,767	0,166	0,002	0,002	0,243	0,231
	CV%	78	38	70	59	49	75	87	51	123	52	57	59	59	35
Msua	Média	0,011	0,245	0,005	0,047	0,018	0,003	0,333	0,004	1,237	0,187	0,003	0,008	0,373	0,360
	Mediana	0,010	0,234	0,004	0,040	0,015	0,003	0,195	0,003	1,130	0,141	0,003	0,003	0,337	0,344
	DP	0,004	0,077	0,005	0,014	0,008	0,001	0,241	0,006	0,558	0,104	0,001	0,016	0,106	0,126
	CV%	40	32	90	30	47	21	72	137	45	55	32	204	28	35
Mtom	Média	0,011	0,309	0,003	0,064	0,035	0,003	0,251	0,003	1,049	0,207	0,005	0,005	0,249	0,641
	Mediana	0,010	0,307	0,003	0,065	0,028	0,003	0,228	0,002	0,701	0,197	0,004	0,004	0,221	0,558
	DP	0,004	0,103	0,002	0,018	0,023	0,001	0,097	0,002	0,736	0,093	0,004	0,002	0,166	0,184
	CV%	42	33	54	28	67	34	39	54	70	45	90	53	67	29
Nglom	Média	0,013	0,184	0,003	0,015	0,031	0,003	0,368	0,002	0,293	0,342	0,003	0,002	0,488	0,414
	Mediana	0,010	0,161	0,003	0,014	0,029	0,002	0,345	0,002	0,287	0,346	0,003	0,002	0,422	0,389
	DP	0,009	0,088	0,001	0,004	0,012	0,003	0,129	0,001	0,154	0,077	0,001	0,001	0,245	0,104
	CV%	68	48	39	25	40	96	35	33	53	23	37	35	50	25
Rjas	Média	0,024	1,482	0,006	0,024	0,037	0,004	0,474	0,004	1,206	0,402	0,012	0,006	1,174	0,743
	Mediana	0,020	1,358	0,005	0,020	0,028	0,003	0,451	0,003	1,200	0,379	0,010	0,005	0,947	0,685
	DP	0,018	1,125	0,004	0,022	0,024	0,004	0,123	0,004	0,575	0,110	0,007	0,005	0,661	0,339
	CV%	72	76	67	92	65	96	26	96	48	27	56	79	56	46
Tgra	Média	0,018	0,883	0,002	0,013	0,038	0,004	0,530	0,002	1,830	0,344	0,005	0,003	0,340	0,582
	Mediana	0,016	0,853	0,002	0,012	0,034	0,004	0,450	0,002	1,331	0,350	0,005	0,003	0,301	0,562
	DP	0,009	0,317	0,001	0,008	0,018	0,001	0,241	0,001	1,367	0,089	0,002	0,002	0,156	0,211
	CV%	49	36	50	63	48	28	46	46	75	26	46	53	46	36
Vbic	Média	0,014	0,113	0,002	0,044	0,023	0,003	0,771	0,001	0,650	0,520	0,003	0,002	0,526	0,695
	Mediana	0,013	0,082	0,002	0,037	0,021	0,003	0,576	0,001	0,298	0,440	0,002	0,002	0,532	0,617
	DP	0,006	0,082	0,001	0,026	0,012	0,001	0,473	0,001	0,666	0,205	0,002	0,001	0,283	0,280
	CV%	45	73	68	58	53	39	61	52	102	39	75	46	54	40

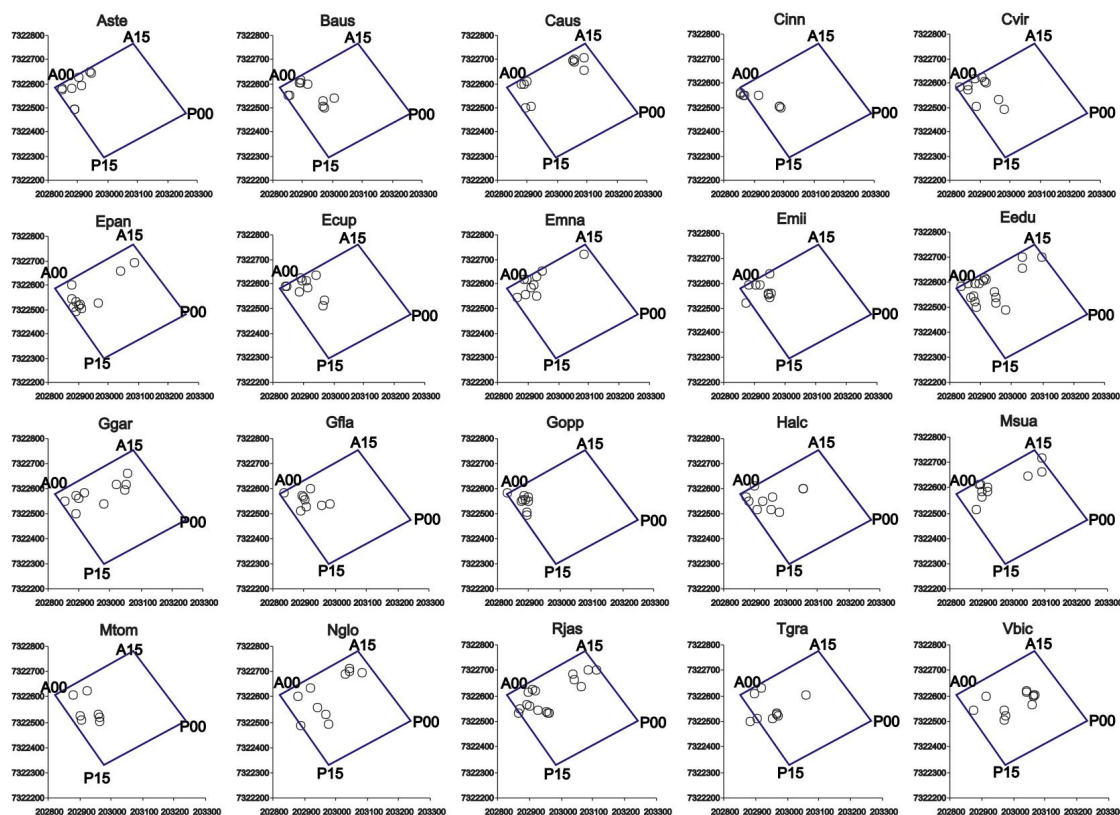
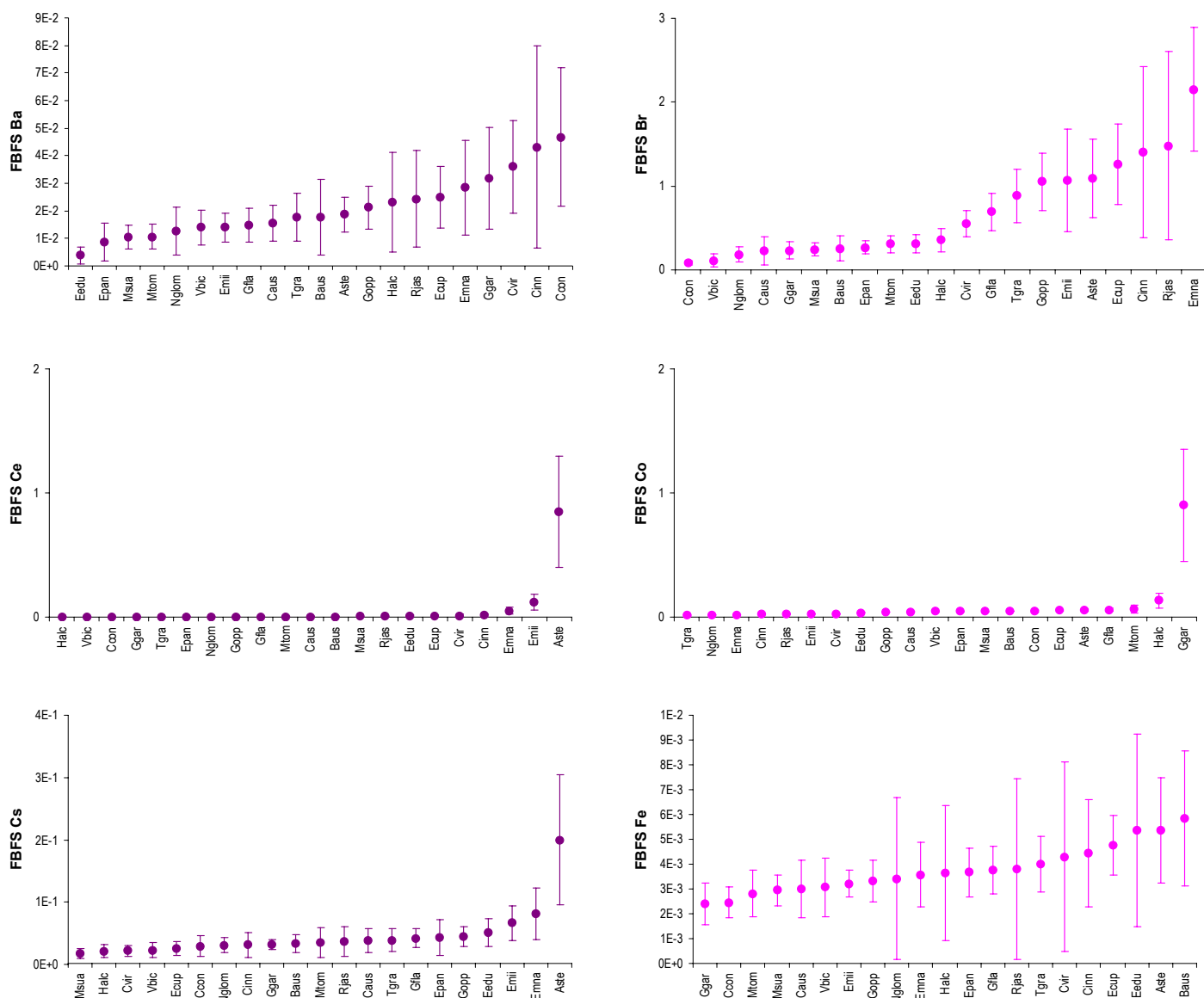


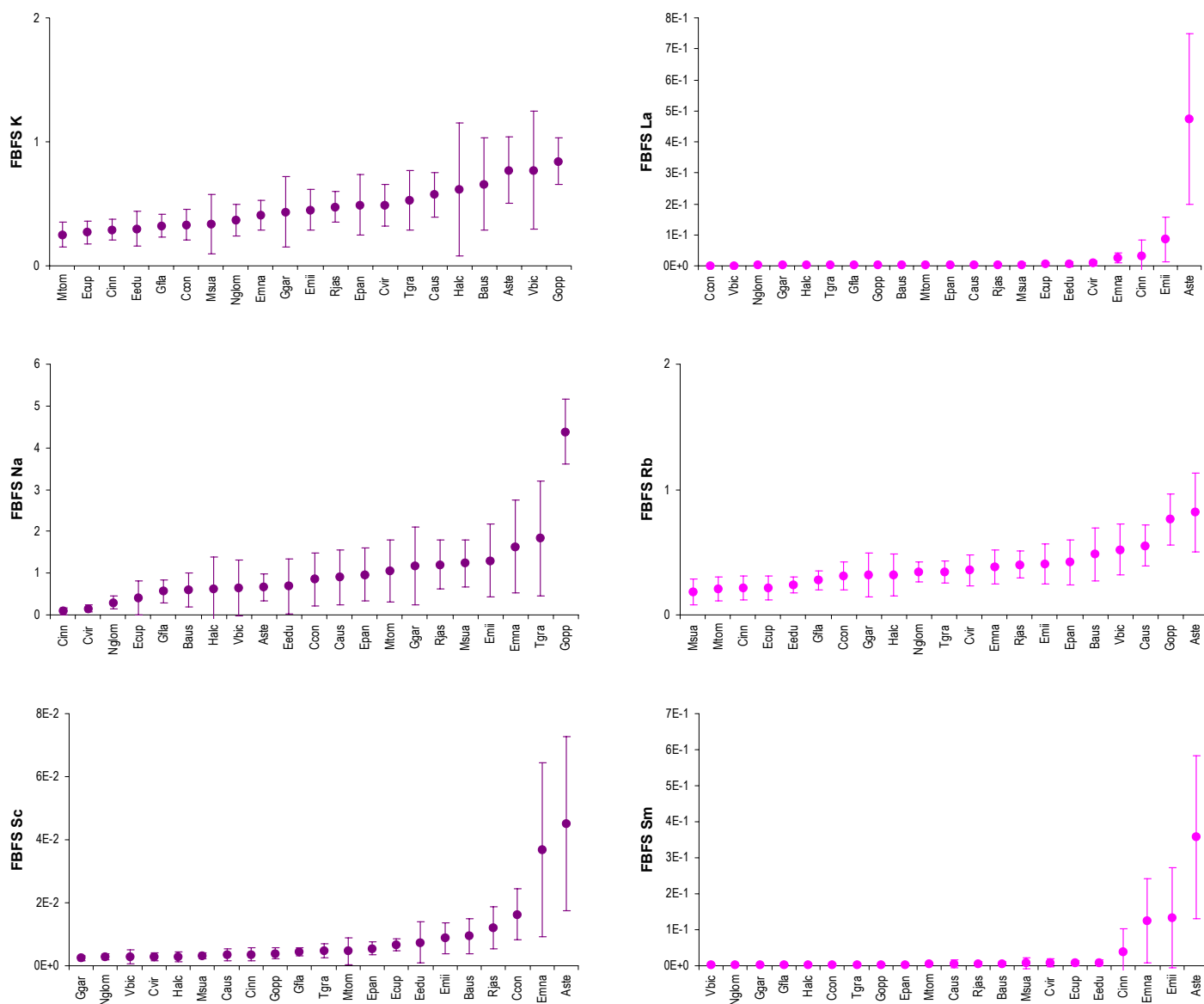
Figura 11.1 - Distribuição dos indivíduos das espécies arbóreas mais abundantes da parcela permanente. As indicações A00, A15, P00 e P15 mostram os limites da parcela permanente. Aste = *Alsophilla sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Caus = *Calycorectes australis*, Cinn = *Chrysophyllum innornatum*, Cvir = *Chrysophyllum viride*, Ecup = *Eugenia cuprea*, Eedu = *Euterpe edulis*, Emii = *Eugenia mosenii*, Emna = *Eugenia melanogyna*, Epan = *Endlicheria paniculata*, Gfla = *Gomidesia flagellaris*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Msua = *Marlierea suaveolens*, Mtom = *Marlierea tomentosa*, Nglo = *Neomitranthes glomerata*, Rjas = *Rudgea jasminoides*, Tgra = *Tetrastylidium grandifolium*, Vbic = *Virola bicuhyba*

Os valores médios de FBFS foram ordenados de acordo com as espécies vegetais (Figura 11.2). A contribuição das variabilidades espacial e temporal para os valores observados é demonstrada pelas barras de erro, que representam o desvio-padrão calculado. Mesmo com essas diferenças, espécies com elevados valores de FBFS diferenciados foram relacionadas como bioacumuladoras na Tabela 11.3. Ao considerar o grau de preservação da área de estudo, além da grande distância de fontes de poluição, é possível que o potencial de bioacumulação das espécies seja ainda mais pronunciado em regiões mais modificadas do Estado de São Paulo.



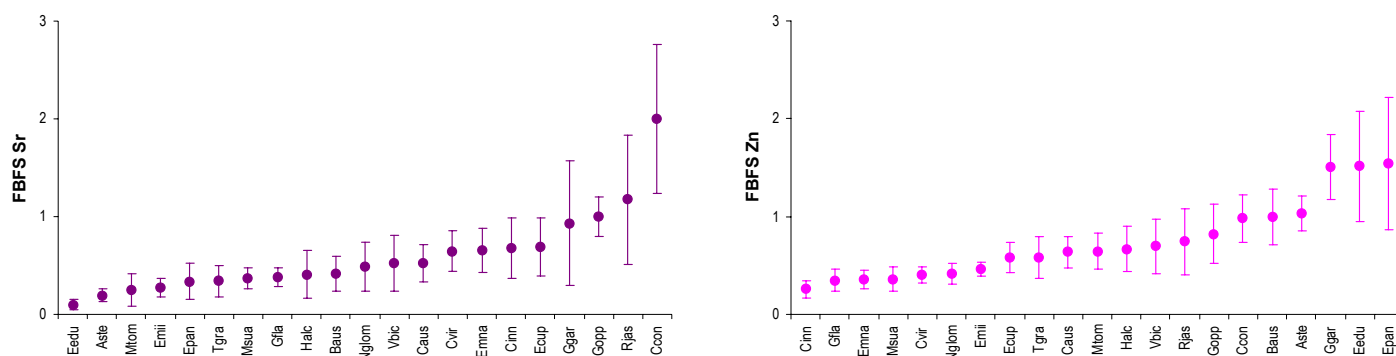
(continua)

Figura 11.2 - Fatores de bioacumulação folha-solo de elementos químicos calculados para as espécies arbóreas da parcela permanente. As barras de erro referem-se ao desvio padrão. Aste = *Alsophilla sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Caus = *Calycorectes australis*, Cinn = *Chrysophyllum innornatum*, Cvir = *Chrysophyllum viride*, Ecup = *Eugenia cuprea*, Eedu = *Euterpe edulis*, Emii = *Eugenia mosenii*, Emna = *Eugenia melanogyna*, Epan = *Endlicheria paniculata*, Gfla = *Gomidesia flagellaris*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Msua = *Marlierea suaveolens*, Mtom = *Marlierea tomentosa*, Nglo = *Neomitranthes glomerata*, Rjas = *Rudgea jasminoides*, Tgra = *Tetrastylidium grandifolium*, Vbic = *Virola bicuhyba*



(continuação)

Figura 11.2 - Fatores de bioacumulação folha-solo de elementos químicos calculados para as espécies arbóreas da parcela permanente. As barras de erro referem-se ao desvio padrão. Aste = *Alsophilla sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Caus = *Calycorectes australis*, Cinn = *Chrysophyllum inornatum*, Cvir = *Chrysophyllum viride*, Ecup = *Eugenia cuprea*, Eedu = *Euterpe edulis*, Emii = *Eugenia mosenii*, Emna = *Eugenia melanogyna*, Epan = *Endlicheria paniculata*, Gfla = *Gomidesia flagellaris*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Msua = *Marlierea suaveolens*, Mitom = *Marlierea tomentosa*, Nglo = *Neomitranthes glomerata*, Rjas = *Rudgea jasminoides*, Tgra = *Tetrastylidium grandifolium*, Vbic = *Virola bicuhyba*



(conclusão)

Figura 11.2 - Fatores de bioacumulação folha-solo de elementos químicos calculados para as espécies arbóreas da parcela permanente. As barras de erro referem-se ao desvio padrão. Aste = *Alsophilla sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Caus = *Calycorectes australis*, Cinn = *Chrysophyllum innornatum*, Cvir = *Chrysophyllum viride*, Ecup = *Eugenia cuprea*, Eedu = *Euterpe edulis*, Emii = *Eugenia mosenii*, Emna = *Eugenia melanogyna*, Epan = *Endlicheria paniculata*, Gfla = *Gomidesia flagellaris*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Msua = *Marlierea suaveolens*, Mtom = *Marlierea tomentosa*, Nglo = *Neomitranthes glomerata*, Rjas = *Rudgea jasminoides*, Tgla = *Tetrastylidium grandifolium*, Vbic = *Virola bicuhyba*

Tabela 11.3 - Espécies potencialmente bioacumuladoras da Mata Atlântica

Elemento	Espécie	Elemento	Espécie
Ba	: <i>Coussarea contracta</i> <i>Chrysophyllum innornatum</i>	Na	: <i>Guapira opposita</i>
Br	: <i>Eugenia melanogyna</i> <i>Guapira opposita</i>	Rb	: <i>Guapira opposita</i> <i>Alsophilla sternbergii</i>
Ce	: <i>Alsophilla sternbergii</i> <i>Eugenia mosenii</i>	Sc	: <i>Alsophilla sternbergii</i> <i>Eugenia melanogyna</i>
Co	: <i>Garcinia gardneriana</i> <i>Hyeronima alchorneoides</i>	Sm	: <i>Alsophilla sternbergii</i>
Cs	: <i>Alsophilla sternbergii</i>	Sr	: <i>Coussarea contracta</i>
La	: <i>Alsophilla sternbergii</i>	Zn	: <i>Garcinia gardneriana</i> <i>Euterpe edulis</i> <i>Endlicheria paniculata</i>

Elementos nutrientes como Co, Fe, K, Na e Zn apresentaram valores de FBFS próximos a 1 para ao menos uma espécie arbórea. No caso de Co, a bioacumulação aconteceu para *Garcinia gardneriana* (família Clusiaceae) com valores de FBFS de $0,9 \pm 0,4$. Para *Hyeronima alchorneoides*, representante da família Euphorbiaceae reconhecidamente acumuladora de Co (Koyama et al., 1987), a acumulação foi

relativamente menor ($0,13 \pm 0,08$). Para o elemento Fe, a fração solúvel provavelmente é inferior às concentrações totais encontrados no solo utilizadas nos cálculos de FBFS. Considerando esse aspecto, acredita-se que *Alsophila sternbergii*, *Bathysa australis* e *Euterpe edulis* possam acumular Fe nas suas folhas. Nos solos de baixa concentração de K como é o caso da Floresta Estacional Semidecidual em Campinas, SP, fatores de bioacumulação em torno de 12 foram obtidos (França et al., 2003a). As espécies investigadas tiveram valores próximos a 1 para *Guapira opposita*, *Virola bicuhyba*, *Alsophila sternbergii*, *Bathysa australis* e *Hyeronima alchorneoides*. Essa divergência dos dois tipos florestais se deve à alta concentração de K nos solos da Mata Atlântica. Para Rb, da mesma família do K, os maiores valores de FBFS foram encontrados para as espécies *Alsophila sternbergii* e *Guapira opposita*. Essa última espécie apresentou fator médio de acumulação de Na de $4,4 \pm 0,8$, demonstrando sua grande capacidade de concentração do elemento nas folhas. Zinco foi acumulado pelas espécies *Endlicheria paniculata*, *Euterpe edulis* e *Garcinia gardneriana*.

Com a deposição de ^{137}Cs , há interesse na distribuição desse radionuclídeo e seu isótopo estável (^{134}Cs) em ecossistemas florestais (Wytttenbach et al., 1995; Yoshida et al., 2004) para a avaliação do equilíbrio entre essas espécies químicas. A bioacumulação de Cs por *Alsophila sternbergii* foi da ordem de $0,20 \pm 0,10$. Valor de FBFS máximo para Cs encontrado por Wytttenbach et al. (1995) foi 0,24 em acículas de *Picea abies* com concentrações elevadas do elemento no solo (84 mg kg^{-1}). Para pteridófitas, os fatores obtidos por Yoshida et al. (2004) foram 1,17 e 0,66 na região diretamente atingida pelo acidente em Chernobyl. No caso da Floresta Estacional Semidecidual, a espécie *Pachystroma longifolium* apresentou fator de bioacumulação estimado em 0,18 (França et al., 2003a). As espécies *Alsophila sternbergii* e *Pachystroma longifolium* demonstraram capacidade de acumulação elevada de Cs. Ambas as espécies também apresentaram a bioacumulação de elementos terras raras, cuja associação com radionuclídeos da série dos Actinídeos já foi identificada por Koyama et al. (1987).

Em se tratando de Ce, La, Sc e Sm (elementos terras raras), os fatores de bioacumulação mais pronunciados foram encontradas para as espécies *Alsophila sternbergii*, *Eugenia melanogyna* e *Eugenia mosenii*. A acumulação de lantanídeos é

comum para pteridófitas (Wytttenbach et al., 1998) como *Alsophila sternbergii*. Contudo, como as espécies do gênero *Eugenia*, *Pachystroma longifolium* (França et al., 2002) e *Solanum lycocarpum* (Maria et al., 2001). A acumulação de Sc não é comumente encontrada devido à baixa absorção do elemento pelas plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Wytttenbach et al., 1994). Todavia, considerável absorção foi notada para *Alsophila sternbergii* e *Eugenia melanogyna* de acordo com os fatores de bioacumulação encontrados (Tabela 11.2). A absorção ativa de Sc por plantas foi estudada por Shtangeeva et al. (2004).

11.3.2 Análise multivariada dos fatores de bioacumulação

Os diversos elementos químicos estudados são sabidamente correlacionados de acordo com os resultados apresentados nos Capítulos 7 Análise fatorial e 8 Compartimento Folha. A análise fatorial por componentes principais com rotação varimax foi aplicada aos valores de FBFS para averiguar a extensão das correlações entre elementos químicos no estudo de bioacumulação. Os resultados dessa análise estão apresentados na Tabela 11.3. A distribuição dos elementos químicos nos fatores foi levemente alterada em comparação com os resultados da análise fatorial pela técnica de Monte Carlo (Capítulo 7 Análise fatorial). Nos resultados de FBFS, a correlação entre Co e Zn em um dos fatores foi mais explícita (0,82 para Co; 0,75 para Zn).

Tabela 11.3 - Resultados da análise fatorial por componentes principais (rotação varimax) aplicada aos valores de FBFS. Comunalidade relativa à porção da variância explicada dentro de cada fator

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Comunalidade
Ba	0,12	0,11	0,91	0,00	0,04	0,87
Br	0,47	0,06	0,27	0,37	-0,44	0,62
Ce	0,91	-0,03	0,03	0,03	-0,08	0,84
Co	-0,07	-0,13	0,33	-0,09	0,82	0,81
Cs	0,55	0,38	-0,36	0,04	0,05	0,59
Fe	0,14	-0,08	-0,05	0,88	0,06	0,81
K	-0,06	0,87	0,19	-0,10	0,01	0,81
La	0,94	-0,07	0,03	0,12	-0,08	0,90
Na	-0,01	0,66	0,13	0,16	0,01	0,49
Rb	0,06	0,93	0,02	-0,15	0,05	0,89
Sc	0,62	0,07	0,07	0,65	-0,03	0,81
Sm	0,91	-0,04	0,01	0,19	-0,13	0,88
Sr	-0,09	0,26	0,89	0,01	0,02	0,86
Zn	-0,13	0,32	-0,23	0,26	0,75	0,80

A distribuição dos valores dos fatores pode ser avaliada por meio dos gráficos de dispersão da Figura 11.3. A averiguação de diferenças significativas em nível de 95% de confiança entre as combinações multivariadas dos valores de FBFS foi realizada a partir do teste t para dados não pareados (Tabelas 11.4, 11.5, 11.6, 11.7 e 11.8).

Do ponto de vista multivariado, as espécies *Alsophila sternbergii* (Fator 1 – Tabela 11.4), *Guapira opposita* (Fator 2 – Tabela 11.5), *Euterpe edulis* (Fator 3 – Tabela 11.6) e *Garcinia gardneriana* (Fator 5 – Tabela 11.8) apresentaram maiores valores dos fatores de bioacumulação em nível de 95% de confiança. O Fator 4 associado a Br, Fe, Na, Sc, Sm e Zn não indicou diferenças significativas para nenhuma das espécies estudadas (Tabela 11.7).

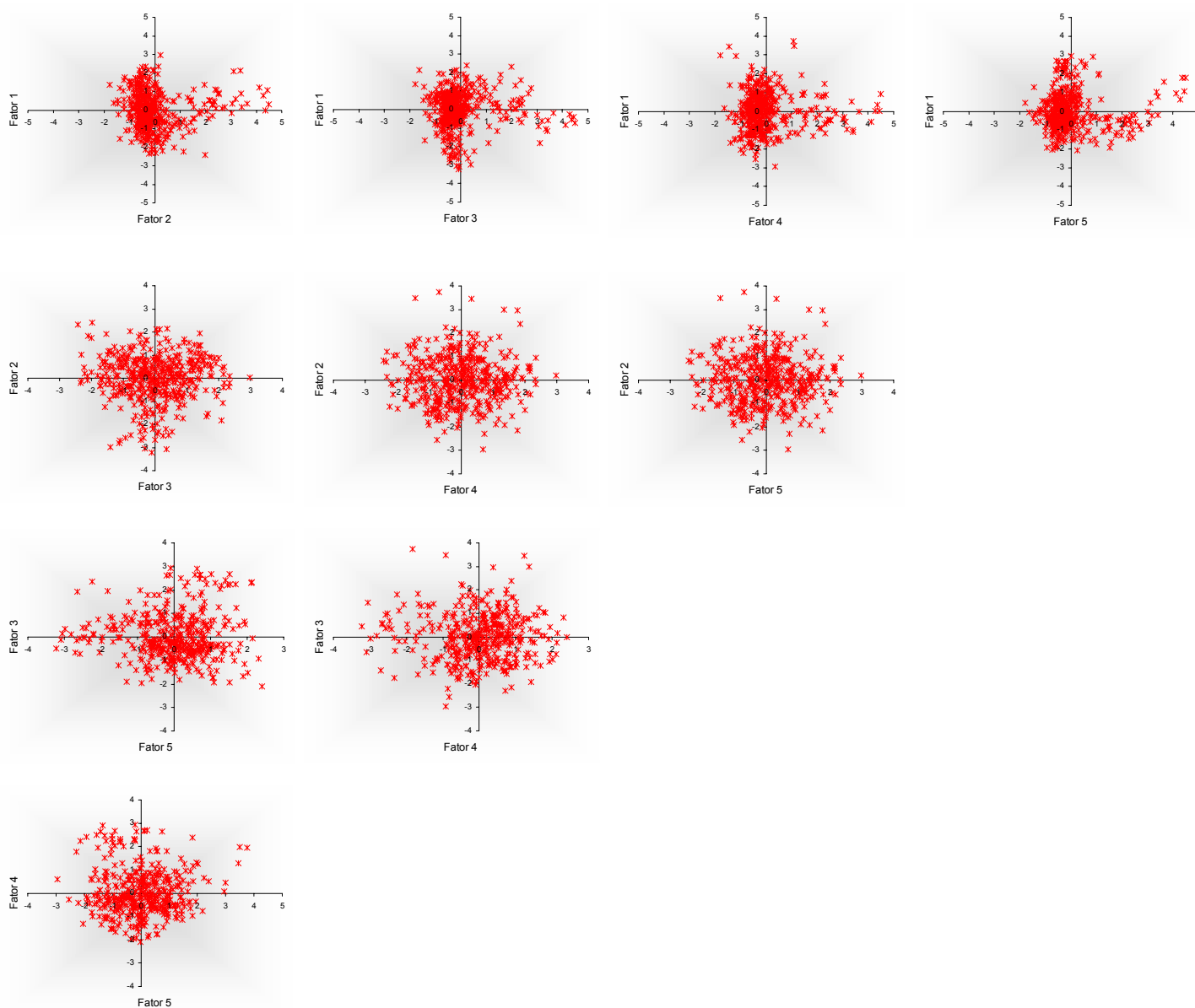


Figura 11.3 - Gráficos dos valores dos fatores obtidos pela análise fatorial aplicados aos resultados do fatores de bioacumulação folha-solo de elementos químicos

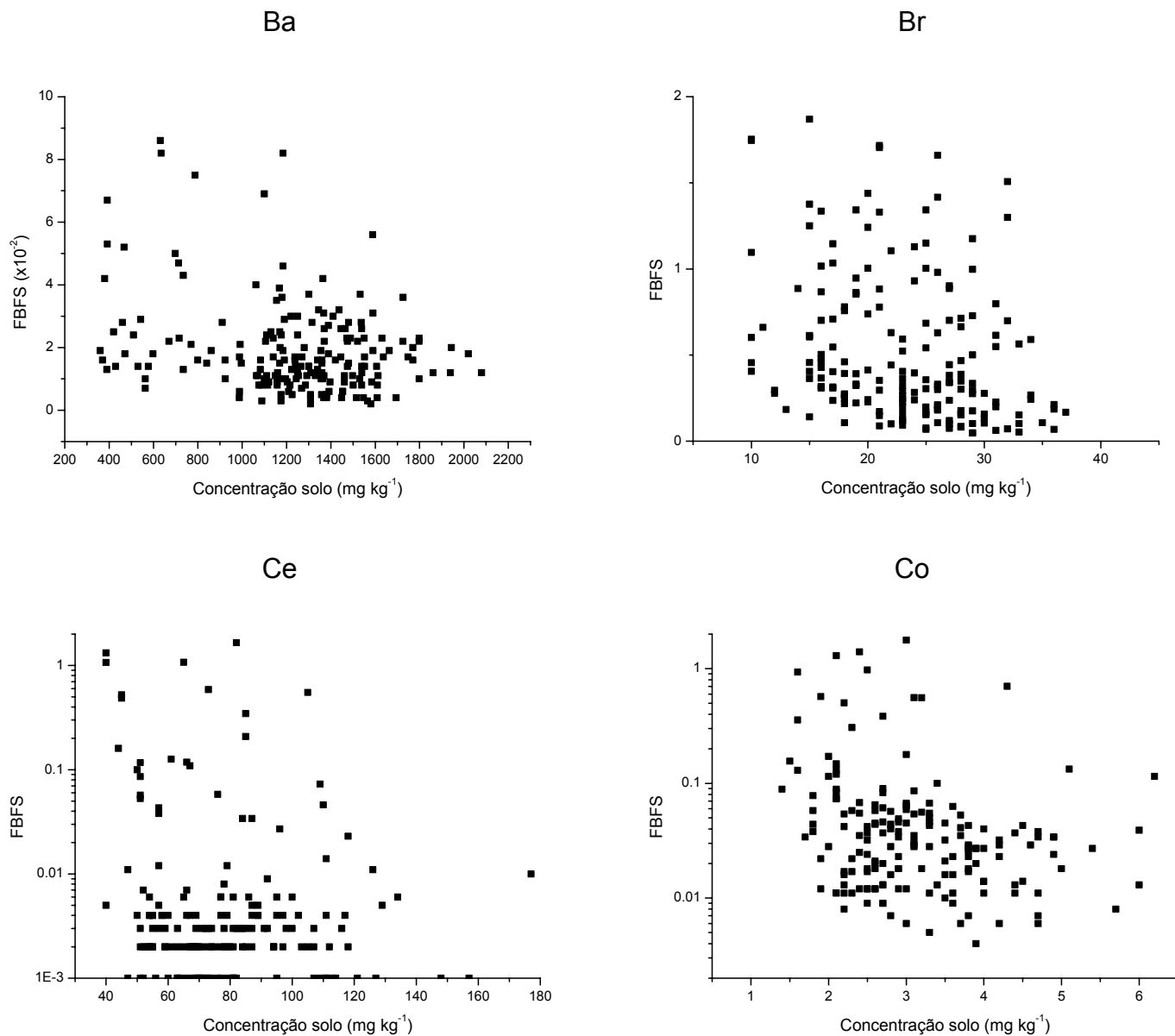
Tabela 11.8 - Probabilidades calculadas do teste t para médias não pareadas dos valores do fator 5. O fator 5 está principalmente relacionado com Co e Zn. Aste = *Alsophilla sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Caus = *Calycorectes australis*, Cinn = *Chrysophyllum innornatum*, Cvir = *Chrysophyllum viride*, Ecup = *Eugenia cuprea*, Eedu = *Euterpe edulis*, Emii = *Eugenia mosenii*, Emna = *Eugenia melanogyna*, Epan = *Endlicheria paniculata*, Gfla = *Gomidesia flagellaris*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Msua = *Marlierea suaveolens*, Mtom = *Marlierea tomentosa*, Nglo = *Neomitranthes glomerata*, Rjas = *Rudgea jasminoides*, Tgla = *Tetrastylidium grandifolium*, Vbic = *Viola bicuhyba*

	Aste	Baus	Caus	Ccon	Cinn	Cvir	Ecup	Eedu	Emii	Emna	Epan	Gfla	Ggar	Gopp	Halc	Msua	Mtom	Nglo	Rjas	Tgra	Vbic
Aste	1	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Baus		1	0,06	0,23	0,00	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	0,61	0,00	0,00	0,00	0,81	0,00	0,41	0,00	0,00	0,00	0,07
Caus			1	0,03	0,00	0,00	0,01	0,43	0,01	0,00	0,06	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	0,74
Ccon				1	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,04
Cinn					1	0,03	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,03	0,17	0,58	0,00
Cvir						1	0,03	0,00	0,06	0,01	0,00	0,87	0,00	0,40	0,00	0,24	0,00	0,90	0,27	0,00	0,00
Ecup							1	0,00	0,72	0,00	0,00	0,02	0,00	0,25	0,00	0,22	0,00	0,02	0,01	0,00	0,00
Eedu								1	0,00	0,00	0,22	0,00	0,00	0,00	0,43	0,00	0,89	0,00	0,00	0,00	0,55
Emii									1	0,00	0,00	0,04	0,00	0,37	0,00	0,36	0,00	0,04	0,01	0,00	0,00
Emna										1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,32	0,58	0,00
Epan											1	0,00	0,00	0,00	0,48	0,00	0,26	0,00	0,00	0,00	0,07
Gfla												1	0,00	0,44	0,00	0,24	0,00	0,76	0,19	0,00	0,00
Ggar													1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Gopp														1	0,00	0,85	0,00	0,33	0,08	0,00	0,00
Halc															1	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,08
Msua																1	0,00	0,18	0,04	0,00	0,00
Mtom																	1	0,00	0,00	0,00	0,43
Nglo																		1	0,31	0,00	0,00
Rjas																			1	0,18	0,00
Tgra																				1	0,00
Vbic																					1

11.3.3 Influência do substrato

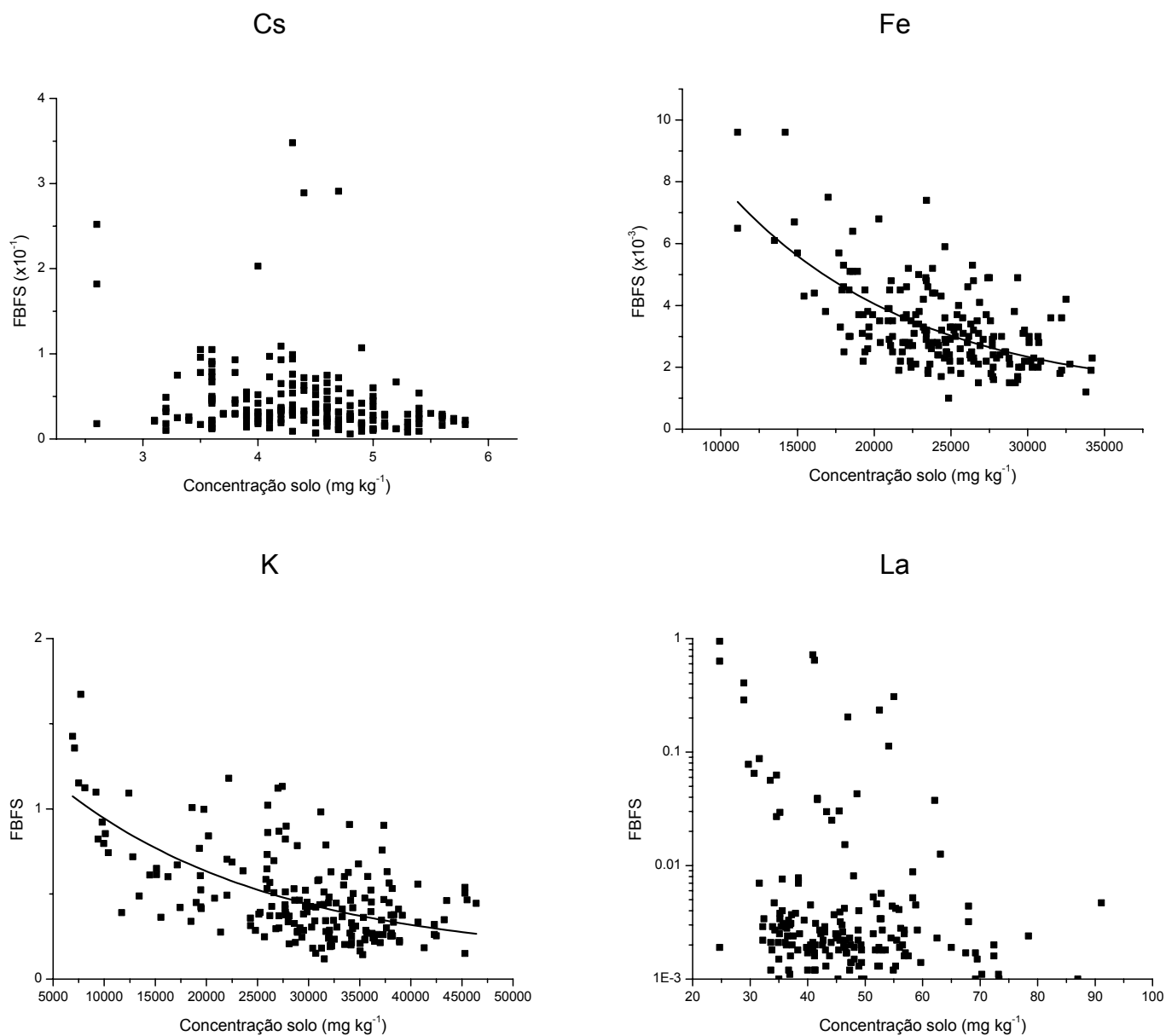
De acordo com as considerações realizadas por Vera Tome et al. (2004), a quantidade do elemento acumulada pela planta é reflexo da concentração disponível no substrato, seguindo um modelo exponencial. A Figura 11.4 mostra esse tipo de relação para os nutrientes Fe, K, Na, Sr e Zn (Figura 11.4). Estrôncio é semelhante quimicamente a Ca, o que provavelmente reflete a concentração do respectivo nutriente no ecossistema. Contudo, para elementos traços não se tem modelo definido, como é observado para na Figura 11.4. Para alguns elementos como Ce, Co, La e Sm, apenas a escala logarítmica possibilitou melhor visualização dos pontos amostrais, mostrando a ausência do modelo exponencial. A relação entre substrato e FBFS parece existir para Ce, La e Sm quando se analisa os fatores de bioacumulação superiores associados às

espécies bioacumuladoras. Na Figura 11.4, considerando os pontos mais distantes, há a formação de uma reta relativa à transformação logarítmica do modelo exponencial.



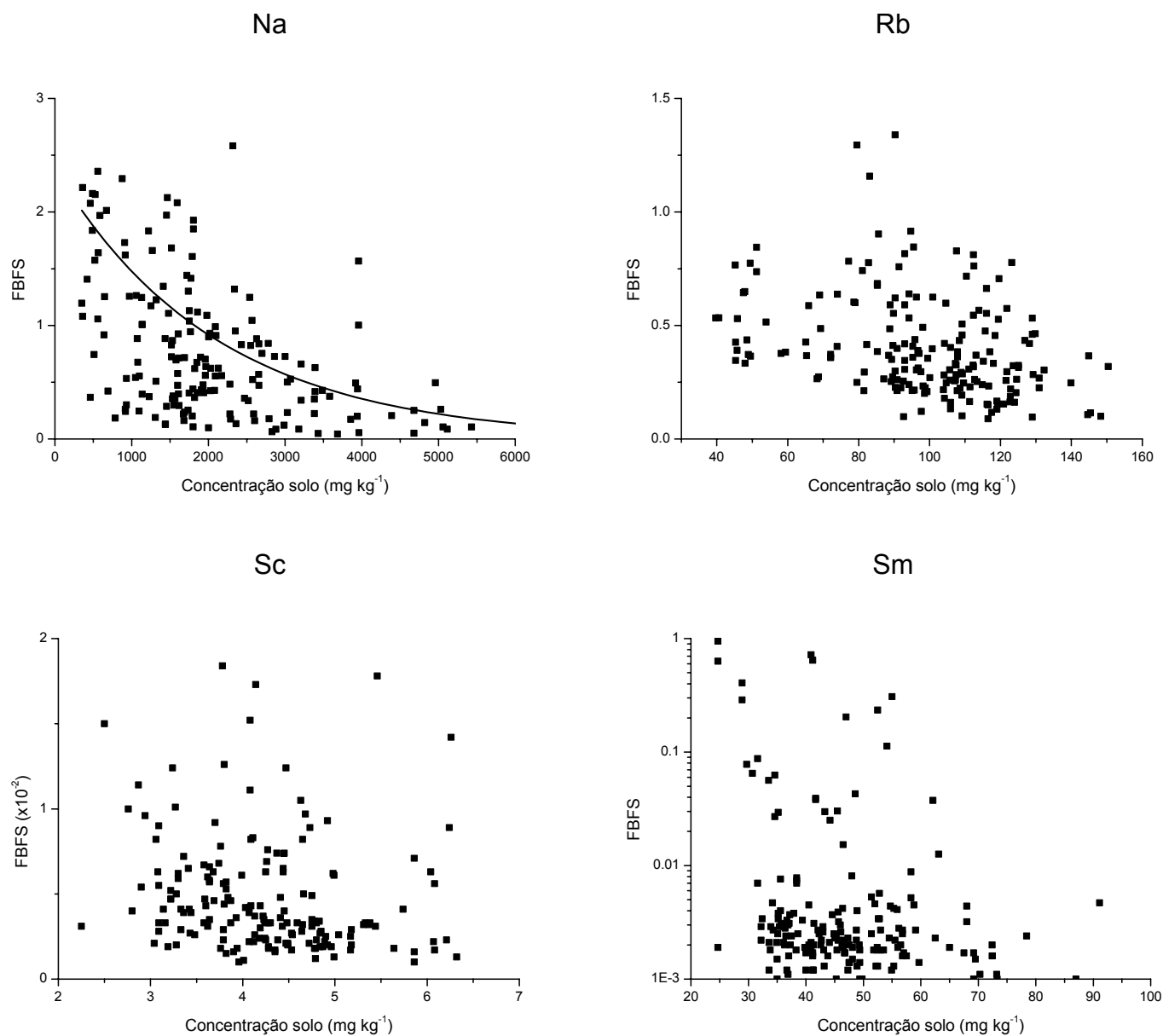
(continua)

Figura 11.4 - Fatores de bioacumulação folha-solo (FBFS) relacionados com as concentrações totais dos elementos obtidos nos solos da camada de 0-10 cm



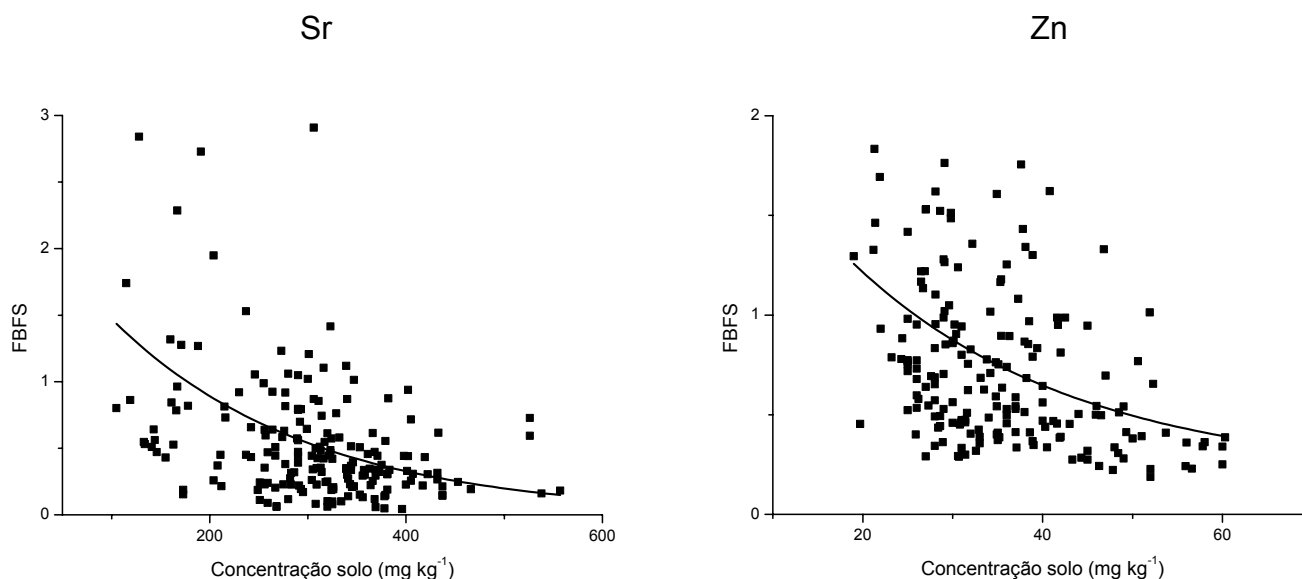
(continuação)

Figura 11.4 - Fatores de bioacumulação folha-solo (FBFS) relacionados com as concentrações totais dos elementos obtidos nos solos da camada de 0-10 cm



(continuação)

Figura 11.4 - Fatores de bioacumulação folha-solo (FBFS) relacionados com as concentrações totais dos elementos obtidos nos solos da camada de 0-10 cm

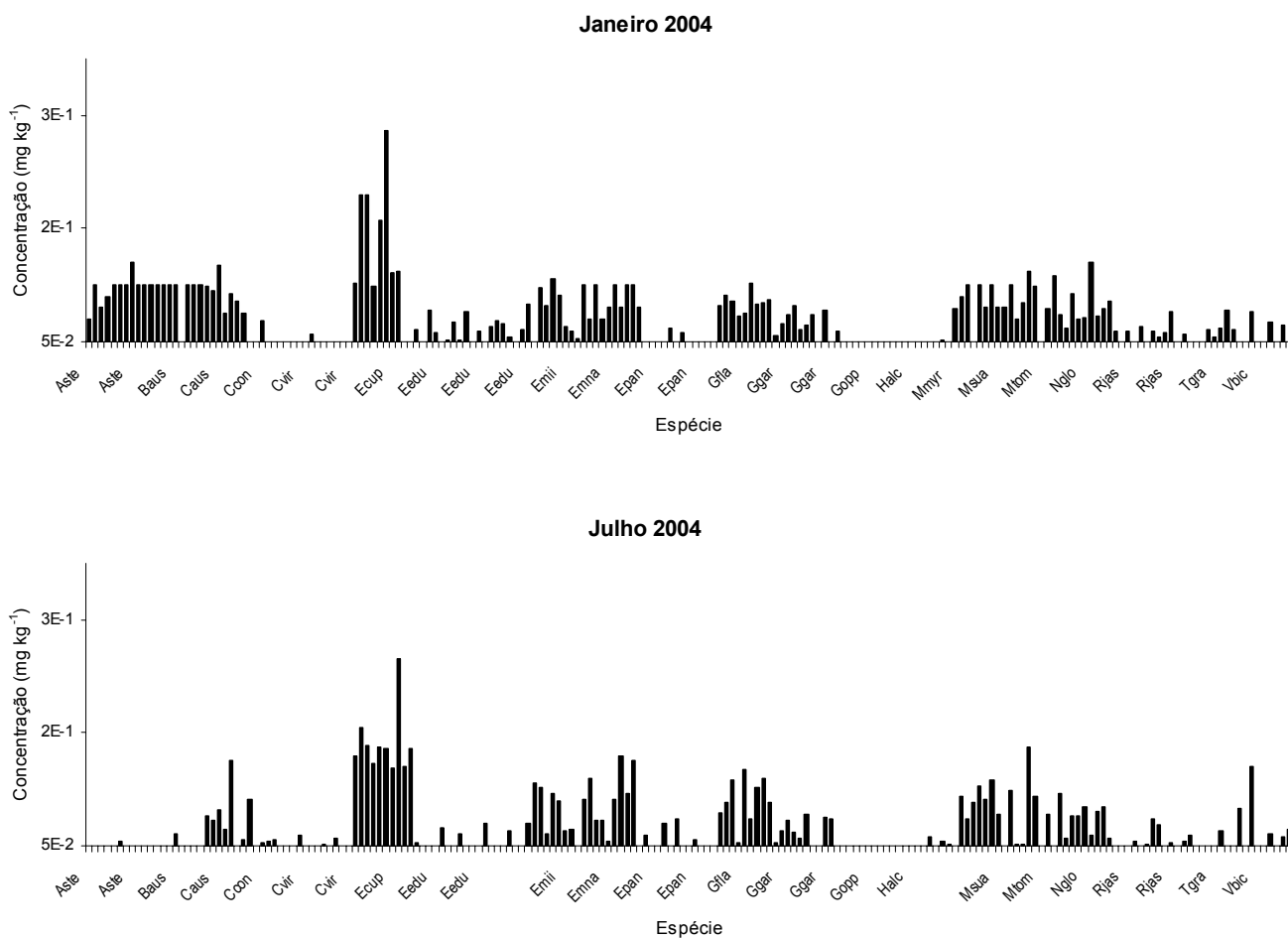


(conclusão)

Figura 11.4 - Fatores de bioacumulação folha-solo (FBFS) relacionados com as concentrações totais dos elementos obtidos nos solos da camada de 0-10 cm

11.3.4 Bioacumulação de mercúrio e selênio

Com a impossibilidade de determinação de mercúrio e selênio nas amostras de solos por INAA, não foram possíveis os cálculos de FBFS para esses elementos. As concentrações totais desses elementos no solo provavelmente não ultrapassam 1,4 e 5 mg kg⁻¹, respectivamente. Considerando o aspecto de prováveis bioacumuladores apresentarem concentrações mais elevadas do que as demais espécies da parcela permanente, *Eugenia cuprea* pode ser considerada acumuladora de Hg (Figura 11.5) e Se (Figura 11.6). Mercúrio é um elemento reconhecidamente problemático por ser facilmente transportado pela atmosfera, podendo ser acumulado no ecossistema. Para selênio, o limiar entre essencialidade e toxicidade é estreito, o que potencializa prováveis impactos ambientais. *Tetrastylidium grandifolium* também apresentou quantidade apreciável de Se em suas folhas.



(continua)

Figura 11.5 - Concentrações de Hg obtidas nas folhas das espécies estudadas. Aste = *Alsophilla sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Caus = *Calycorectes australis*, Ccon = *Coussarea contracta*, Cinn = *Chrysophyllum innornatum*, Cvir = *Chrysophyllum viride*, Ecup = *Eugenia cuprea*, Eedu = *Euterpe edulis*, Emii = *Eugenia mosenii*, Emna = *Eugenia melanogyna*, Epan = *Endlicheria paniculata*, Gfla = *Gomidesia flagellaris*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Msua = *Marlierea suaveolens*, Mtom = *Marlierea tomentosa*, Nglo = *Neomitranthes glomerata*, Rjas = *Rudgea jasminoides*, Tgra = *Tetrastylidium grandifolium*, Vbic = *Virola bicuhyba*

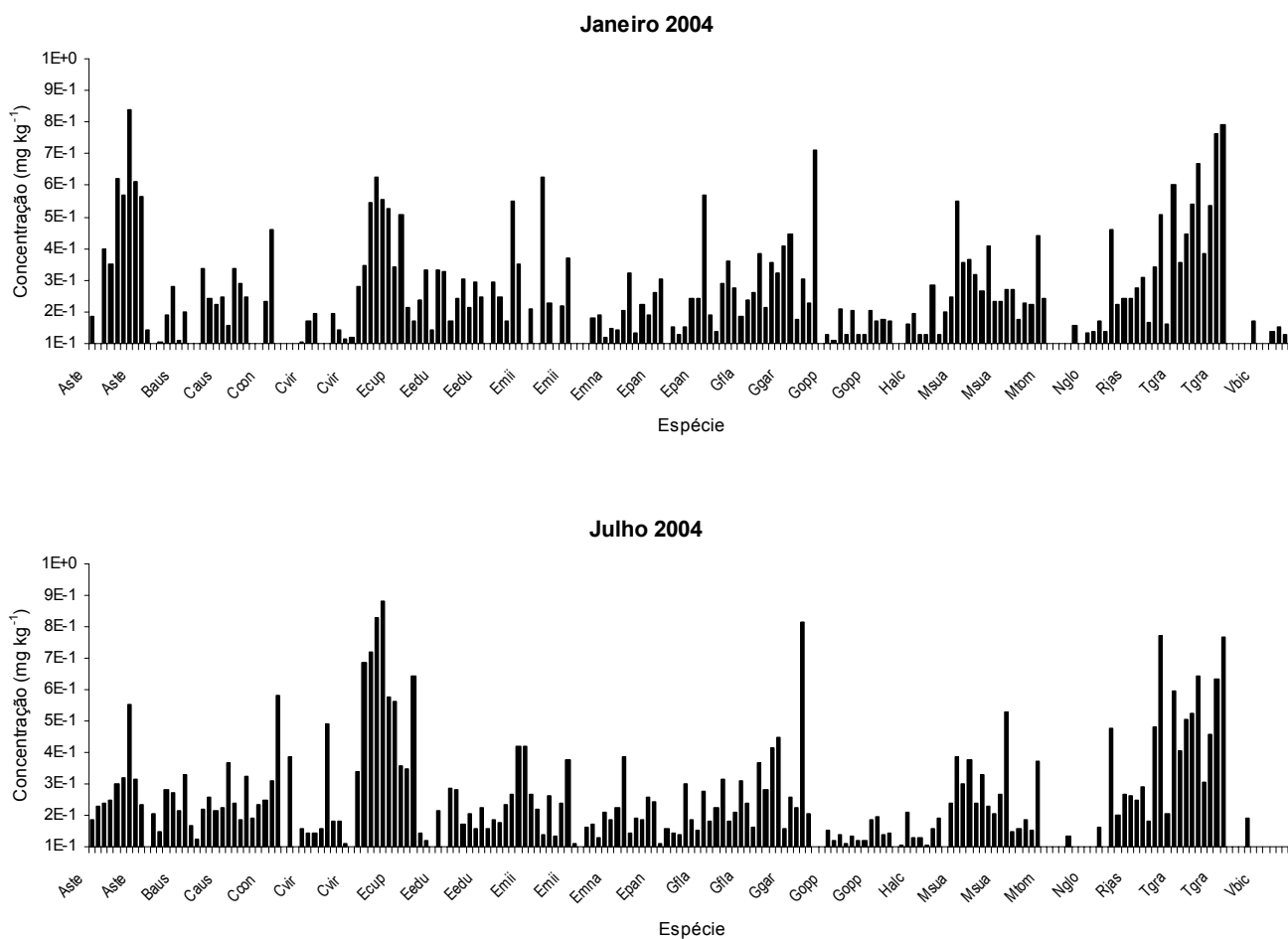


Figura 11.6 - Concentrações de Se obtidas nas folhas das espécies estudadas. Aste = *Alsophilla sternbergii*, Baus = *Bathysa australis*, Caus = *Calycorectes australis*, Ccon = *Coussarea contracta*, Cinn = *Chrysophyllum innornatum*, Cvir = *Chrysophyllum viride*, Ecup = *Eugenia cuprea*, Eedu = *Euterpe edulis*, Emii = *Eugenia mosenii*, Emna = *Eugenia melanogyna*, Epan = *Endlicheria paniculata*, Gfla = *Gomidesia flagellaris*, Ggar = *Garcinia gardneriana*, Gopp = *Guapira opposita*, Halc = *Hyeronima alchorneoides*, Msua = *Marlierea suaveolens*, Mtom = *Marlierea tomentosa*, Nglo = *Neomitranthes glomerata*, Rjas = *Rudgea jasminoides*, Tgla = *Tetrastylidium grandifolium*, Vbic = *Virola bicuhyba*

11.4 Conclusões

Espécies arbóreas nativas foram identificadas como bioacumuladoras de elementos químicos na Mata Atlântica, nas quais os valores de FBFS foram consideravelmente superiores para cada elemento químico avaliado. Do ponto de vista multivariado, *Alsophila sternbergii*, *Euterpe edulis*, *Garcinia gardneriana* e *Guapira opposita* mostraram valores de FBFS significativamente superiores em nível de 95 de confiança. Para Hg e Se, *Eugenia cuprea* mostrou concentrações superiores em suas folhas.

11.5 Referências bibliográficas

- ALMEIDA, C.M.R.; MUCHA, A.P.; VASCONCELOS, T.S.D. Comparison of the role of the sea club-rush *Scirpus maritimus* and the sea rush *Juncus maritimus* in terms of concentration, speciation and bioaccumulation of metals in the estuarine sediment. **Environmental Pollution**, v.142, p.151-159, 2006.
- BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; OLIVEIRA, H. A Brazilian experience on k_0 -standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, n.1, p.217-222, 2000.
- BACCHI, M. A.; FERNANDES, E. A. N. Quantu – design and development of a software package dedicated to k_0 -standardized NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.3, p.577-582, 2003.
- BEEK, B.; BÖHLING, S.; BRUCKMANN, U.; FRANKE, C.; JÖHNCKE, U.; STUDINGER, G. The assessment of bioaccumulation. In: BEEK, B. (ed.). **The Handbook of Environmental Chemistry**, v.2, Part I. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. p.235-276.
- BREULMANN, G.; MARKERT, B.; WECKERT, V.; HERPIN, U.; YONEDA, R.; OGINO, K. Heavy metals in emergent trees and pioneers from tropical forest with special reference to forest fires and local pollution sources in Sarawak, Malaysia. **The Science of the Total Environment**, v.285, p.107-115, 2002.
- CHUA, H. Bio-accumulation of environmental residues of rare earth elements in aquatic flora *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms in Guangdong Province of China. **The Science of the Total Environment**, v.214, p.79-85, 1998.

- ELIAS, C.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; FRANÇA, E. J.; BACCHI, M. A. Seleção de epífitas acumuladoras de elementos químicos na Mata Atlântica. **Biota Neotropica**, v.6, n.1, 2006. Disponível em <<http://www.biotaneotropica.org.br/v6n1/pt/abstract?article+bn02106012006>>.
- FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F.S. Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1-2, p. 21-26, 2002.
- FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; GANDOLFI, S. Mata de Santa Genebra, SP, Brazil: Can mineral cycling in urban forestry fragment reveal anthropogenic activities? Biomonitoring of Atmospheric Pollution with Emphasis on Trace Elements Biomap II, **IAEA Tecdoc**, v. 1338, p. 308-316, 2003a.
- FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.49, p.579-592, 2004.
- FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; VERBURG, T.G. Inorganic chemical composition of native trees of the Atlantic Forest. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.102, p.349-357, 2005.
- HAO, S.; XIAORONG, W.; QIN, W.; HUATING, W.; LIANSHENG, W. The effects of chemical species on bioaccumulation of rare earth elements in wheat grown in nutrient solution. **Chemosphere**, v.35, n.8, p.1699-1707, 1997.
- HAMILTON, E.I. State of the art of trace element determinations in plant matrices; Determination of the chemical elements in plant matrices, an overview. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.3-14, 1995.
- HE, P.P.; LV, X.Z.; WANG, G.Y. Effects of Se and Zn supplementation on the antagonism against Pb and Cd in vegetables. **Environment International**, v.30, p.167-112, 2004.
- ICHIHASHI, H.; MORITA, H.; TATSUKAWA, R. Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils. **Environmental Pollution**, v.76, p.157-162, 1992.
- KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. **Geoderma**, v.122, p.143-149, 2004.
- KOYAMA, M.; SHIRAKAWA, M.; TAKADA, J.; KATAYAMA, Y.; MATSUBARA, T. Trace elements in land plants: concentration ranges and accumulators of rare earths, Ba, Ra, Mn, Fe, Co and heavy halogens. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.112, n.2, p.489-506, 1987.

- LUOMA, S.N.; RAINBOW, P.S. Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. **Environmental Science & Technology**, v.39, n.7, p.1921-1931, 2005.
- MADEJÓN, P.; MARAÑÓN, T.; MURILLO, J.M. Biomonitoring of trace elements in the leaves and fruits of wild olive and holm oak trees. **Science of the Total Environment**, v.355, p.187-203, 2006.
- MADEJÓN, P.; MARAÑÓN, T.; MURILLO, J.M.; ROBINSON, B. In defense of plants as biomonitors of soil quality. **Environmental Pollution**, v.xx, p.1-3, 2005. In print.
- MADEJÓN, P.; MARAÑÓN, T.; MURILLO, J.M.; ROBINSON, B. White poplar (*Populus alba*) as a biomonitor of trace elements in contaminated riparian forests. **Environmental Pollution**, v.132, p.145-155, 2004.
- MARIA, Sh.P.; FIGUEIREDO, A.M.G.; CECCANTINI, Gr. Determination of the contents and distribution characteristics of rare earth elements in *Solanum lycocarpum* from tropical ecosystems in Brazil by INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.244, n.2, p.303-306, 2000.
- MARKERT, B.; The pattern of distribuion of lanthanide elements in soils and plants. **Phytochemistry**, v.26, p.3167-3170, 1987.
- MARKERT, B. **Plants as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment**. Weinheim: VCH, 1993. 645p.
- MARKERT, B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.45-61, 1995.
- MERTENS, J.; LUYSSAERT, S.; VERHEYEN, K. Use and abuse of trace metal concentrations in plant tissue for biomonitoring and phytoextraction. **Environmental Pollution**, v.138, p.1-4, 2005.
- PÉREZ-DE-MORA, A.; MADEJÓN, E.; BURGOS, P.; CABRERA, F. Trace element availability and plant growth in a mine-spill-contaminated soil under assisted natural remediation II. Plants. **Science of the Total Enviroment**, v.xx, p.xxx-xxx, 2006. In print.
- REIMANN, C.; KOLLER, F.; KASHULINA, G.; NISKAVAARA, H.; ENGLMAIER. Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants. **Environmental Pollution**, v.115, n.2, p.239-252, 2001.

RODRIGUES, R.R. **III Relatório científico do projeto “Diversidade, Dinâmica e Conservação em Florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de Parcelas Permanentes”**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2004. 327p.

SCHRÖDER, W.; PESCH, R. Integrative monitoring analysis aiming at the detection of spatial and temporal trends of metal accumulation in mosses. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.49, p.23-38, 2004.

SHTANGEEVA, I.; AYRAULT, S.; JAIN, J. Scandium bioaccumulation and its effect on uptake of macro- and trace elements during initial phases of plant growth. **Soil Science and Plant Nutrition**, v.50, n.6, p.877-884, 2004.

SHTANGEEVA, I.V. Variation of the elemental composition of plants and soils. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.177, n.2, p.381-391, 1994.

SHTANGEEVA, I.V.; VOURINEN, A.; RIETZ, B.; CHRISTIANSEN, G.; CARLSON, L. Decontamination of polluted urban soils by plants. Our possibilities to enhance the uptake of heavy metals. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.249, n.2, p.369-374, 2001.

SIJM, D.T.H.M.; HERMENS, J.L.M. Internal effect concentration: link between bioaccumulation and ecotoxicity for organic chemicals. In: BEEK, B. (ed.). **The Handbook of Environmental Chemistry**, v.2, Part I. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2000. p.167-199.

STERNER, R.W. Elemental stoichiometry of species in ecosystems. In: JONES, C.G.; LAWTON, J.H. (eds.) **Linking species & ecosystems**. New York: Chapman & Hall, 1995. p.240-252.

VERA TOME, F.; BLANCO RODRÍGUEZ, M.P.; LOZANO, J.C. Soil-to-plant transfer factor for natural radionuclides and stable elements in a Mediterranean area. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.65, p.161-175, 2003.

VOGT, K.A.; VOGT, D.J.; ASBJORNSEN, H.; DAHLGREN, R.A. Roots, nutrients, and their relationship to spatial patterns. **Plant and Soil**, v.168-169, p.113-123, 1995.

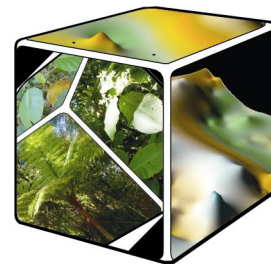
WISEMAN, A.; RIDGWAY, T.; GOLDFARB, P.S.; WOODS, L. Are food and environmental toxicants 'overdetected' by bioassay? **Trends in Biotechnology**, v.20, n.1, p.13-15, 2002.

WYTTEBACH, A.; FURRER, V.; SCHLEPPI, P.; TOBLER, L. Rare earth elements in soil and in soil-grown plants. **Plant and Soil**, v.199, p.267-273, 1998.

WYTTENBACH, A.; FURRER, V.; TOBLER, L. The concentration ratios plant to soil for the stable elements Cs, Rb and K. **The Science of the Total Environment**, v.173/174, p.361-367, 1995.

WYTTENBACH, A.; TOBLER, L. Soil contamination in plant samples and in botanical reference materials: signature, quantification and consequences. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.254, n.1, p.165-174, 2002.

YOSHIDA, S.; MURAMATSU, Y.; DVORNIK, A.M.; ZHUCHENKO, T.A.; LINKOV, I. Equilibrium of radiocesium with stable cesium within the biological cycle of contaminated forest ecosystems. **Journal of Enviornmental Radioactivity**, v.75, p.301-313, 2004.



12 BIOMONITORAÇÃO

12.1 Considerações iniciais

Os componentes biológicos de um ecossistema podem acumular elementos químicos, especialmente traços e tóxicos, devido à característica de adaptabilidade às variações químicas do ambiente (Capítulo 11. Bioacumulação). Assim, podem ser utilizados como bioindicadores para informar a qualidade do ambiente ou como biomonitores para quantificar esse atributo (Markert, 1991). Empregam-se como bioindicadores ou biomonitores líquens (Rossbach et al., 1999; Bennett & Wetmore, 2000; Coccaro et al., 2000; Jalkanen et al., 2000; Freitas et al., 2001; Saiki et al., 2001; Bargagli et al., 2002; Garty et al., 2003), briófitas (Steinnes, 1995; Samecka-Cymerman & Kempers, 1999; Genoni et al., 2000; Jalkanen et al., 2000; Bargagli et al., 2002; Figueira et al., 2002; Grodzinska et al., 2003) e plantas superiores (Markert, 1993). Líquens e briófitas são grupos de organismos amplamente utilizados nas pesquisas sobre a poluição atmosférica principalmente devido ao sistema radicular pouco desenvolvido com adaptação do organismo para absorção direta dos elementos químicos da atmosfera (Wolterbeek, 2002). Contudo, seu crescimento pode ser inexistente em áreas com níveis elevados de poluição, sendo necessário o emprego de plantas superiores (Reimann et al., 2001).

De acordo com Markert (1993), a aplicabilidade das plantas superiores como biomonitores está relacionada com:

- morfologia, fisiologia e ecologia, por serem bem conhecidas;
- facilidade de identificação das espécies;
- facilidade de cultivo e reprodução;

- grande relevância ecológica por serem interceptoras de elementos químicos em ecossistemas florestais, especialmente espécies arbóreas,
- tolerância à toxicidade dos elementos químicos pela maior parte das espécies.

Considerando as vantagens acima, folhas (Fernandez-Turiel et al., 2001; França et al., 2002; Haugland et al., 2002; França et al., 2003a, Brekken & Steinnes, 2004; França et al., 2004; Madejón et al., 2004; França et al., 2005; Madejón et al., 2006; Elias et al., 2006), caules (Fernandez-Turiel et al., 2001; Ko et al., 2003), córtexes (Pacheco et al., 2001; Harju et al., 2002; Haugland et al., 2002), raízes (Mertens et al., 2005) e frutos (Madejón et al., 2006) de plantas vêm sendo empregados nos estudos de monitoração ambiental. As potencialidades adicionais do uso de plantas como biomonitores estão relacionadas com a avaliação da qualidade do solo, em que a acumulação de um elemento químico nas plantas reflete sua disponibilidade no solo, permitindo inferências sobre os potenciais efeitos danosos de tal disponibilidade (Madejón et al., 2004; Madejón et al., 2006). Contudo, um dos principais problemas no emprego de plantas para a monitoração ambiental é a existência de inúmeros processos que podem influenciar a composição química dos vegetais (Reimann et al., 2001; Mertens et al., 2005). De fato, a aplicação de biomonitores pode ser limitada pelos seguintes fatores (Mertens et al., 2005):

- (1) a biodisponibilidade e absorção de elementos químicos é dependente da variedade e da espécie de planta;
- (2) uma planta não pode responder a diversos elementos químicos simultaneamente;
- (3) as concentrações nas folhas também são diretamente relacionadas com a época de coleta, o estágio de desenvolvimento e outros fatores ambientais;
- (4) há dificuldade de coleta devido à altura das árvores,
- (5) as raízes podem ativamente evitar os locais com alta concentração de elementos químicos no solo.

Esses tipos de limitação são relevantes quando se pretende basear a biomonitoração na correlação entre as composições químicas das plantas e dos solos. Mertens et al. (2006) consideram que um biomonitor não deve apenas reproduzir a informação já contida nas análises de solo, todavia devem também fornecer conhecimento adicional sobre a qualidade ambiental. Isso acontece quando se avaliam as plantas no contexto de sua funcionalidade no ecossistema, aprimorando a interpretação dos resultados das análises químicas. Desse modo, a composição química de plantas ou de suas partes devem ser relacionadas com as características ecofisiológicas relativas à produtividade biológica e à funcionalidade da planta e do elemento químico (Mertens et al., 2006).

Pela necessidade de conhecimento da influência antrópica sobre os ecossistemas e do estabelecimento de padrões de referência para estudos de impacto ambiental, o uso de bioindicadores vem se tornando cada vez mais necessário em ecossistemas brasileiros (Oliveira et al., 1997; Saiki et al., 1997; Coccaro et al., 2000; Maria et al., 2000; Pacheco et al., 2001; França et al., 2002; França et al. 2003a; França et al., 2004; França et al., 2005; Elias et al., 2006). As técnicas analíticas multielementares são importantes ferramentas para esse tipo de estudo (Wolterbeek, 2002), principalmente pelo fato de possibilitar a caracterização abrangente dos compartimentos estudados envolvendo elementos químicos essenciais, traços e tóxicos. Dentre as técnicas multielementares, a análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) possui nível metrológico com exatidão adequada a análises ambientais, favorecendo a comparabilidade de resultados (Bode et al., 2000; Bacchi et al., 2000; Bleise & Smodis, 2004). Além disso, prescinde de tratamento químico das amostras, responsável por grande parte da incerteza analítica, e possui aplicabilidade comprovada em estudos que envolvem matrizes biológicas complexas (Oliveira et al., 1997; Saiki et al., 1997; Naidu et al., 1999; Coccaro et al., 2000; Furukawa et al., 2000; França et al., 2003a; França et al., 2004; França et al., 2005; França et al., 2006).

Diante da multielementariedade das técnicas analíticas empregadas nos estudos de biomonitoração, a aplicação de análises estatísticas como a análise fatorial nos dados de concentração de elementos químicos é recomendada, pois possibilita a

definição da composição química das fontes e a determinação da contribuição de cada fonte ao nível de poluição total (Alpert & Hopke, 1980; Hopke, 1988; Kuik et al., 1993; Reis, 2001). As correlações entre elementos químicos com os fatores resultantes dessa análise são indicativas de possíveis fontes de elementos químicos para os biomonitores tais como combustão de óleo (Ni e V), as emissões de indústria de fundição de Zn (Zn e Cd), terra aderida à superfície das folhas (Th, Sc, Al, Cr, Fe e Cs), incinerações de resíduos e emissões de indústrias metalúrgicas (Cd, Co, Cs, Sc, As, Sb e Se), emissões de combustão de carvão (Br, Fe, Sc, Cs, V e La) e a influência marinha (Br, Cl e Na) conforme detalhado em Sloof (1993) e Reis (2001). Contudo, existem divergências na qualificação dessas fontes a partir da composição química, já que, por exemplo, a caracterização de resíduos de combustão de carvão de uma usina brasileira não demonstrou quantidades apreciáveis do elemento Br (Pires & Querol, 2004).

A maior parte dos estudos envolvendo biomonitores tem sido conduzida em áreas industrializadas e urbanas e há poucos em áreas naturais remotas. Como resultado, a informação sobre a composição “natural” (do inglês *background*) de elementos químicos ainda é escassa (Bergamaschi et al., 2004). Esse conhecimento é essencial para a avaliação da qualidade e de qualquer tipo de poluição ambiental, assim como possibilita revertê-lo para a conservação do ecossistema (Liu et al., 1997). Informação básica para o estudo da ciclagem de elementos químicos incluindo poluentes em plantas pode também ser obtido (Capítulo 14. Ciclagem de elementos químicos).

A determinação química multielementar por INAA em folhas de espécies nativas permite a biomonitoração na Mata Atlântica, levando em consideração a contaminação da superfície de folhas e a qualidade do procedimento analítico. Algumas espécies arbóreas proporcionaram maior sensibilidade de detecção de impactos quando selecionadas com base no conhecimento do processo de bioacumulação de elementos químicos nos compartimentos (Capítulo 11. Bioacumulação). A identificação de espécies nativas bioindicadoras facilitou a monitoração da unidade de conservação com relação ao fluxo de elementos químicos. Assim, avaliações periódicas foram realizadas com plantas sensíveis às flutuações na disponibilidade dos elementos. Esse estudo é facilitado na Parcela Permanente do Parque Estadual Carlos Botelho a partir do Projeto

Temático “Diversidade, dinâmica e conservação em florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de parcelas permanentes”, cujas etapas de caracterização ambiental referente à fitossociologia e ao mapeamento ultradetalhado do solo foram fundamentais para o sucesso da biomonitoração dos elementos químicos na parcela.

Esse capítulo tem como objetivo principal relatar o desenvolvimento da biomonitoração de elementos químicos na Mata Atlântica, empregando espécies arbóreas nativas, incluindo as bioacumuladoras (Capítulo 11. Bioacumulação). A determinação de As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, Hg, K, La, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Yb e Zn foi realizada por INAA nos compartimentos solos e folhas das espécies mais abundantes provenientes de 200 árvores pertencentes a 20 espécies arbóreas nativas em diferentes períodos. As informações obtidas foram disponibilizadas eletronicamente por meio do banco de dados e-Edulis, que mostrou-se o meio apropriado para a divulgação dos resultados para a comunidade científica (Capítulo 5 Banco de dados eletrônico e-Edulis).

12.2 Metodologia

A relação das espécies arbóreas estudadas está na Tabela 12.1. Detalhamento da amostragem dos compartimentos pode ser encontrado nos respectivos capítulos (8. Compartimento Solo e 9. Compartimento Folha) em três períodos: março de 2003, janeiro e julho de 2004. Os galhos foram retirados com auxílio de tesoura de alto-poda dos terços inferior e médio das copas das árvores até totalizar aproximadamente 500 g (massa úmida). Durante a coleta das folhas, foram coletadas amostras de solos (aproximadamente 100 g) na profundidade de 0-10 cm sob a projeção da copas das árvores com auxílio de sonda.

As amostras foram secas em estufa até peso constante nas temperaturas de 60 °C e 100 °C para folhas e solos, respectivamente. A granulidade foi reduzida em moinho de rotor para as amostras de folhas, enquanto que, para o solo, o equipamento de disco orbital foi mais apropriado.

Tabela 12.1 - Espécies arbóreas para amostragem de folhas

(continua)

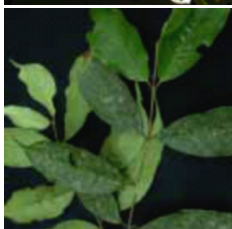
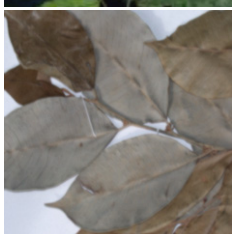
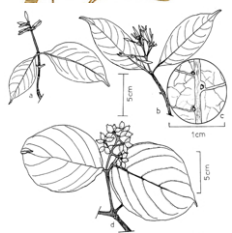
Espécie	Família	Abreviatura	Número indivíduos	Ilustração
<i>Alsophila sternbergii</i>	Cyathecaceae	Aste	9	
<i>Bathysa australis</i>	Rubiaceae	Baus	10	
<i>Calycorectes australis</i>	Myrtaceae	Caus	9	
<i>Chrysophyllum innornatum</i>	Sapotaceae	Cinn	8	
<i>Chrysophyllum viride</i>	Sapotaceae	Cvir	10	
<i>Coussarea contracta</i>	Rubiaceae	Ccon	4	
<i>Endlicheria paniculata</i>	Lauraceae	Epan	10	

Tabela 12.1 - Espécies arbóreas para amostragem de folhas

(continuação)

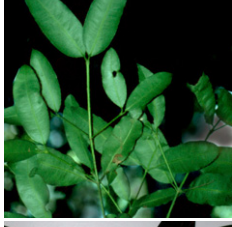
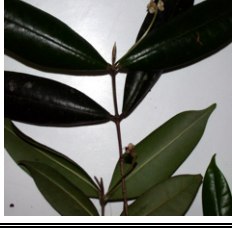
Espécie	Família	Abreviatura	Número indivíduos	Ilustração
<i>Eugenia cuprea</i>	Myrtaceae	Ecup	10	
<i>Eugenia melanogyna</i>	Myrtaceae	Emna	10	
<i>Eugenia mosenii</i>	Myrtaceae	Emii	9	
<i>Eugenia xiriricana</i>	Myrtaceae	Exir	1	
<i>Euterpe edulis</i>	Arecaceae	Eedu	18	
<i>Garcinia gardneriana</i>	Clusiaceae	Ggar	10	
<i>Gomidesia flagellaris</i>	Myrtaceae	Gfla	9	

Tabela 12.1 - Espécies arbóreas para amostragem de folhas

(continuação)

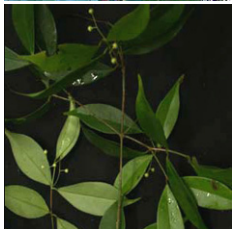
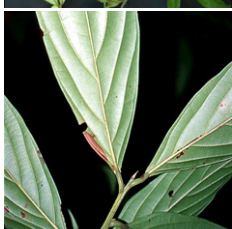
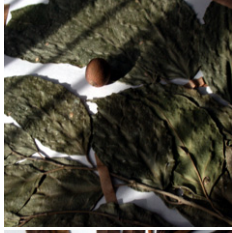
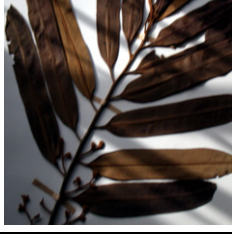
Espécie	Família	Abreviatura	Número indivíduos	Ilustração
<i>Guapira opposita</i>	Nyrtaginaceae	Gopp	10	
<i>Hyeronima alchorneoides</i>	Euphorbiaceae	Halc	10	
<i>Marlierea suaveolens</i>	Myrtaceae	Msua	10	
<i>Marlierea tomentosa</i>	Myrtaceae	Mtom	7	
<i>Myrceugenia myrcioides</i>	Myrtaceae	Mmyr	1	
<i>Nectandra membranaceae</i>	Lauraceae	Nmem	1	
<i>Neomitranthes glomerata</i>	Myrtaceae	Nglo	10	

Tabela 12.1 - Espécies arbóreas para amostragem de folhas

(conclusão)				
Espécie	Família	Abreviatura	Número indivíduos	Ilustração
<i>Rudgea jasminoides</i>	Rubiaceae	Rjas	16	
<i>Tetrastylidium grandifolium</i>	Olacaceae	Tgra	9	
<i>Virola bicuhyba</i>	Myristicaceae	Vbic	11	

Seguindo o procedimento do Laboratório de Radioisótopos para a análise por ativação neutrônica instrumental – INAA, porções-teste foram transferidas para cápsulas de polietileno de elevada pureza fabricadas especialmente para irradiação com nêutrons. Para monitoração do fluxo de nêutrons, fragmentos de 10 mg de uma liga de Ni-Cr (França et al., 2003b) foram intercalados entre as cápsulas contendo as porções-teste de amostras e materiais de referência certificados. As amostras foram irradiadas no Reator de Pesquisas IEA-R1m do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/SP). A detecção da radioatividade induzida realizou-se por meio de detectores de germânio hiperpuro fabricados pela Ortec. Após a análise dos espectros de radiação gama, as concentrações dos elementos químicos foram calculadas por método paramétrico k_0 (Bacchi et al., 2000) a partir do pacote computacional Quantu (Bacchi & Fernandes, 2003). Parte das amostras já encapsuladas foi analisada novamente no Reactor Institute of Delft - RID, Delft University of Technology – TUDelft para a determinação de Cl e Mn. Para a monitoração do fluxo de nêutrons, cápsulas contendo 2 mg de Zn foram intercaladas entre as amostras. A irradiação foi realizada

nas facilidades BP3 (*pool-side pneumatic facility*) em um fluxo de nêutrons térmicos de $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durante quinze minutos. A radioatividade induzida foi medida utilizando espectrometria gama de alta resolução com detector de Ge tipo poço Ortec (eficiência relativa de 15%). Posteriormente à interpretação dos espectros de radiação gama (Blaauw, 1993), as concentrações de Cl e Mn e suas respectivas incertezas analíticas foram obtidas.

A análise fatorial por técnica de Monte Carlo (descrita no Capítulo 7. Análise fatorial) foi utilizada para a verificação das principais fontes de elementos químicos para as folhas das plantas. Mapas das concentrações de elementos químicos foram obtidos a partir do programa de computador Surfer utilizando a técnica de interpolação *kriging*.

12.3 Resultados e discussão

12.3.1 Resolução das fontes de elementos químicos para as plantas

Os resultados da análise fatorial por técnica de Monte Carlo – MCTTFA apresentados na Tabela 12.2 apontam para seis fontes principais de elementos químicos para as plantas. De acordo com o elemento-piloto, ou seja, de maior correlação no fator, juntamente com os demais elementos significativamente correlacionados, os elementos das famílias IA e IIA assim como Br e Sc foram distribuídos nos fatores 1 e 2. A correlação de Ba, Br, Cs, Fe e Sc com o fator 3 indicam a contaminação da superfície de folhas com terra. Cobalto foi quase exclusivamente relacionado com o fator 4 com pequena correlação de Ba, Br, K, Sc e Zn, que pode estar relacionado com emissões antropogênicas devido à presença de Zn nesse fator. O fator 5 representou Na, Br, Ca, Cs e Sc, elementos provavelmente conectados ao oceano devido à prevalência de ventos oceânicos na parcela permanente (Rodrigues, 2005). O fator 6 indica uma fonte comum de Ca, Cs, Fe, Sr e Zn. Zinco na atmosfera está presente em poeira, chuva e provavelmente partículas provenientes de poluição (combustão de óleo). Ocasionalmente, zinco pode estar combinado com cálcio durante precipitação úmida (Wedepohl, 1970).

Tabela 12.2 - Contribuições médias (%) para ocorrência total dos elementos químicos calculadas pela análise factorial por técnica Monte Carlo. Detalhes podem ser consultados no Capítulo 7. Análise factorial

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6	Total
Ba	51,6*	0,45	2,66+	1,42+	0	0,22	56,4
Br	34,9*	22,8*	8,25*	1,66*	10,0*	0	77,7
Ca	32,7*	8,35*	0,11	0	0,5+	3,89+	45,6
Co	0	0,23	0,02	82,2P	0	0	82,4
Cs	0	19,7*	4,05+	0,04	4,98*	18,3*	47,1
Fe	0	1,57	24,1*	0	0	55,3*	81,0
K	3,14+	53,7P	0,81	0,31*	0,04	0,01	58,0
Na	10,3*	59,9*	0,01	0	11,4P	12,3*	93,8
Rb	1,51	56,9*	0,78	0,15	0,45	1,42	61,2
Sc	28,3*	0	49,9P	1,67*	5,61*	2,43	88,1
Sr	56,7P	9,94+	0,04	0,01	0,18	6,26*	73,1
Zn	0,06	0	0,05	5,31*	0,1	88,0P	93,5

P = elemento piloto (o mais representativo elemento na matriz de correlação)

+ = erro de 5%; * = erro de 1%

A Figura 12.1 compara a distribuição dos elementos químicos nos fatores calculados para as folhas das árvores e das epífitas (Elias, 2005). Esse estudo foi necessário devido às diversas fontes de elementos químicos possíveis para as folhas das árvores (Reimann et al., 2001). Epífitas são organismos reconhecidamente adequados para a biomonitoração de poluição atmosférica devido à absorção direta de elementos químicos da atmosfera (Elias et al., 2006). A semelhança das cargas fatoriais entre folhas das árvores e das epífitas indica para fontes atmosféricas dos elementos químicos como acontece para Ba, Br, Co, K, Rb, Sr e Zn (Figura 12.1). As correlações Ba-Sr e K-Rb foram regularmente observadas nas folhas de cada espécie arbórea avaliada (Capítulo 8 Compartimento Folha), o que corrobora a afirmação de fontes similares desses elementos para as plantas. As fontes de Na apresentam-se bastante diferenciadas (Figura 12.1) entre epífitas e árvores, provavelmente devido à absorção ativa de Na das espécies arbóreas a partir do solo.

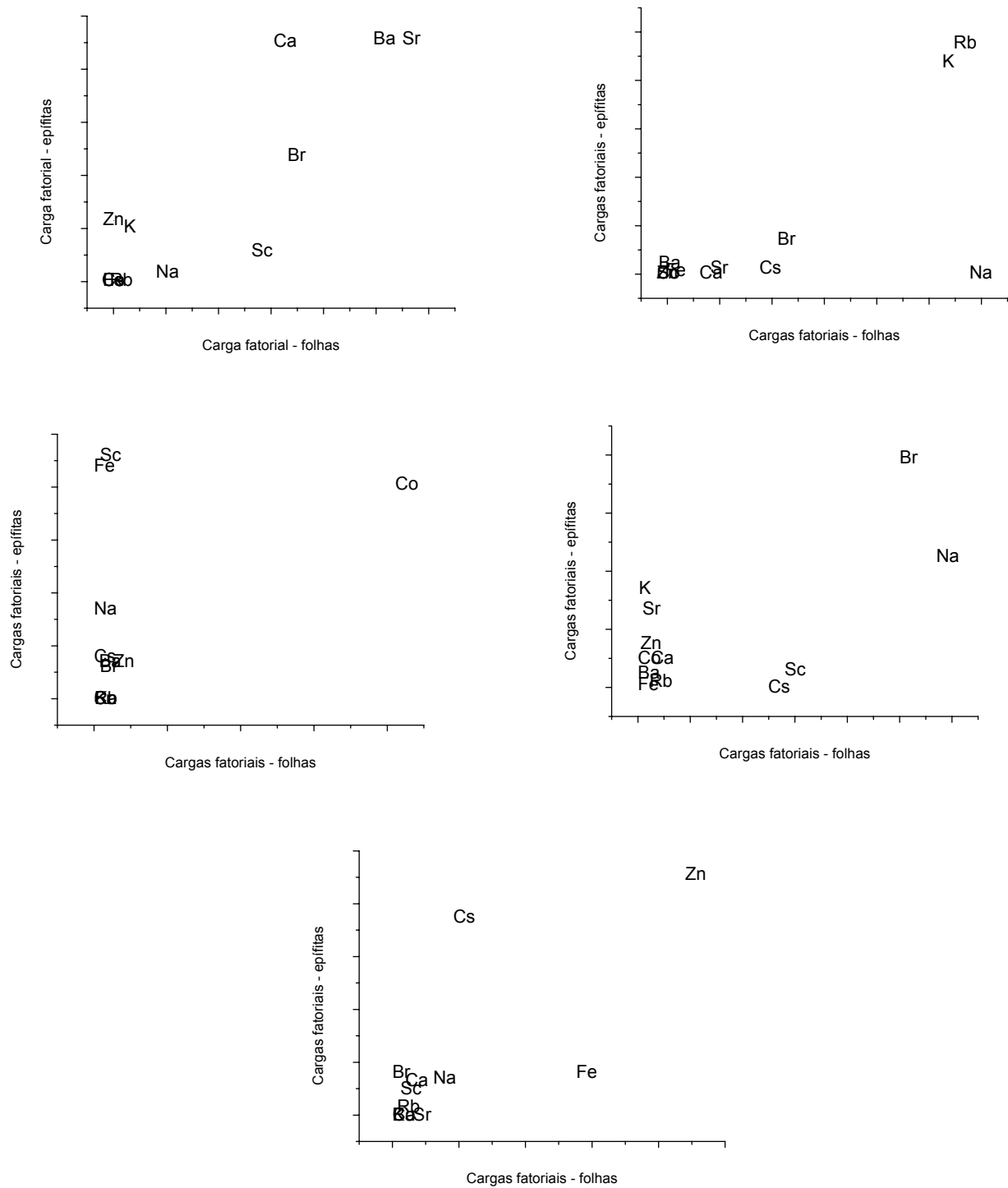


Figura 12.1 - Comparação das cargas fatoriais obtidas para as concentrações de elementos químicos em folhas de epifitas e das espécies arbóreas

12.3.2 Elementos químicos

A avaliação das folhas como biomonitoras foi realizada a partir do conhecimento de sua funcionalidade no ecossistema, pois as espécies estudadas representam as mais abundantes das parcelas permanentes do PECB. Também foram apresentados os resultados dos demais compartimentos avaliados para fins comparativos. Detalhes da análise do compartimento Epífita podem ser obtidos em Elias et al. (2006). A discussão foi direcionada de acordo com os resultados da resolução das fontes de elementos químicos (item 12.3.1) obtida pela MCTTFA.

Ba, Ca e Sr

As concentrações médias dos elementos químicos nos compartimentos podem ser visualizadas na Tabela 12.2. Diferentemente do que ocorre em outros ecossistemas tropicais (Breulmann et al., 2004; França et al., 2003a), a concentração de Ba no compartimento folha da Mata Atlântica é elevada. Informação sobre a distribuição de Ba e Sr em ecossistemas tropicais é considerada escassa (Pitchel et al., 2000), principalmente relacionando-se diversas variáveis como relevo e espécies vegetais. A interação desses fatores pode ser visualizada nas Figuras 12.2 a 12.4, nas quais foram mapeadas as concentrações de Ba, Ca e Sr. Todavia, as áreas não abrangidas pelos pontos amostrais devem ser desconsideradas (Figuras 12.2 a 12.4). Os picos das concentrações de elementos químicos são referentes às espécies bioacumuladoras. A similaridade observada entre Ca, elemento essencial, e Sr foi constantemente observada nas folhas das espécies, enquanto que, entre Ba e Ca, a relação alterou-se dependendo da espécie avaliada (Capítulo 8. Compartimento folha).

Tabela 12.2 - Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas nos compartimentos da parcela permanente do PECB. CV% = coeficiente de variação. $n > \text{quantil}$ = número de amostras cujas concentrações foram maiores que o quantil 75%. Os resultados estão referenciados nos Capítulos 8 Compartimento folha, 9 Compartimento solo e 10 Compartimento serrapilheira

Descrição	Folha				Solo		Serrapilheira	Epífita*
	Mar/03	Jan/04	Jul/04	Nov/04	0-10 cm	10-30 cm	Ago-Set/04	Jul/04
Ba								
amostras	98	188	190	19	188	91	6	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	2,2E+1	1,9E+1	1,9E+1	1,2E+2	1,3E+3	1,4E+3	1,0E+2	1,6E+1
média	2,7E+1	2,6E+1	2,5E+1	1,4E+2	1,3E+3	1,3E+3	1,1E+2	1,7E+1
CV%	101	102	101	72	31	34	50	59
min	4,0E+0	2,9E+0	2,9E+0	4,2E+1	3,6E+2	3,7E+2	4,9E+1	4,9E+0
max	1,7E+2	3,3E+2	2,8E+2	4,7E+2	2,2E+3	2,2E+3	2,2E+2	5,2E+1
quantil 75%	3,1E+1	2,8E+1	3,2E+1	1,7E+2	1,5E+3	1,5E+3	1,1E+2	1,9E+1
$n > \text{quantil}$	25	47	47	5	25	25	2	12
Ca								
amostras	98	188	190	19	-	-	6	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	7,4E+3	7,3E+3	7,4E+3	7,7E+3	1,0E+4	1,0E+4	9,1E+3	3,9E+3
média	8,0E+3	8,0E+3	8,0E+3	9,8E+3	-	-	9,1E+3	4,5E+3
CV%	48	48	49	56	-	-	10	43
min	2,2E+3	2,1E+3	1,8E+3	4,3E+3	-	-	7,7E+3	1,5E+3
max	2,3E+4	2,1E+4	2,1E+4	2,7E+4	-	-	1,1E+4	8,1E+3
quantil 75%	9,9E+3	1,0E+4	1,0E+4	1,1E+4	-	-	9,1E+3	5,8E+3
$n > \text{quantil}$	25	47	48	5	-	-	4	13
Sr								
amostras	98	188	190	4	187	91	6	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	1,4E+2	1,1E+2	1,2E+2	1,0E+2	3,1E+2	3,2E+2	2,5E+2	8,6E+1
média	1,6E+2	1,2E+2	1,6E+2	1,1E+2	3,1E+2	3,2E+2	2,5E+2	9,8E+1
CV%	64	88	86	64	29	33	18	50
min	1,4E+1	1,5E+1	1,6E+1	3,6E+1	1,1E+2	1,2E+2	1,8E+2	2,8E+0
max	5,0E+2	8,9E+2	9,5E+2	1,8E+2	5,8E+2	6,5E+2	3,0E+2	2,2E+2
quantil 75%	2,2E+2	1,6E+2	1,9E+2	1,5E+2	3,7E+2	3,6E+2	2,8E+2	1,3E+2
$n > \text{quantil}$	25	47	47	1	23	23	2	12

* Fonte: Elias et al. (2006)

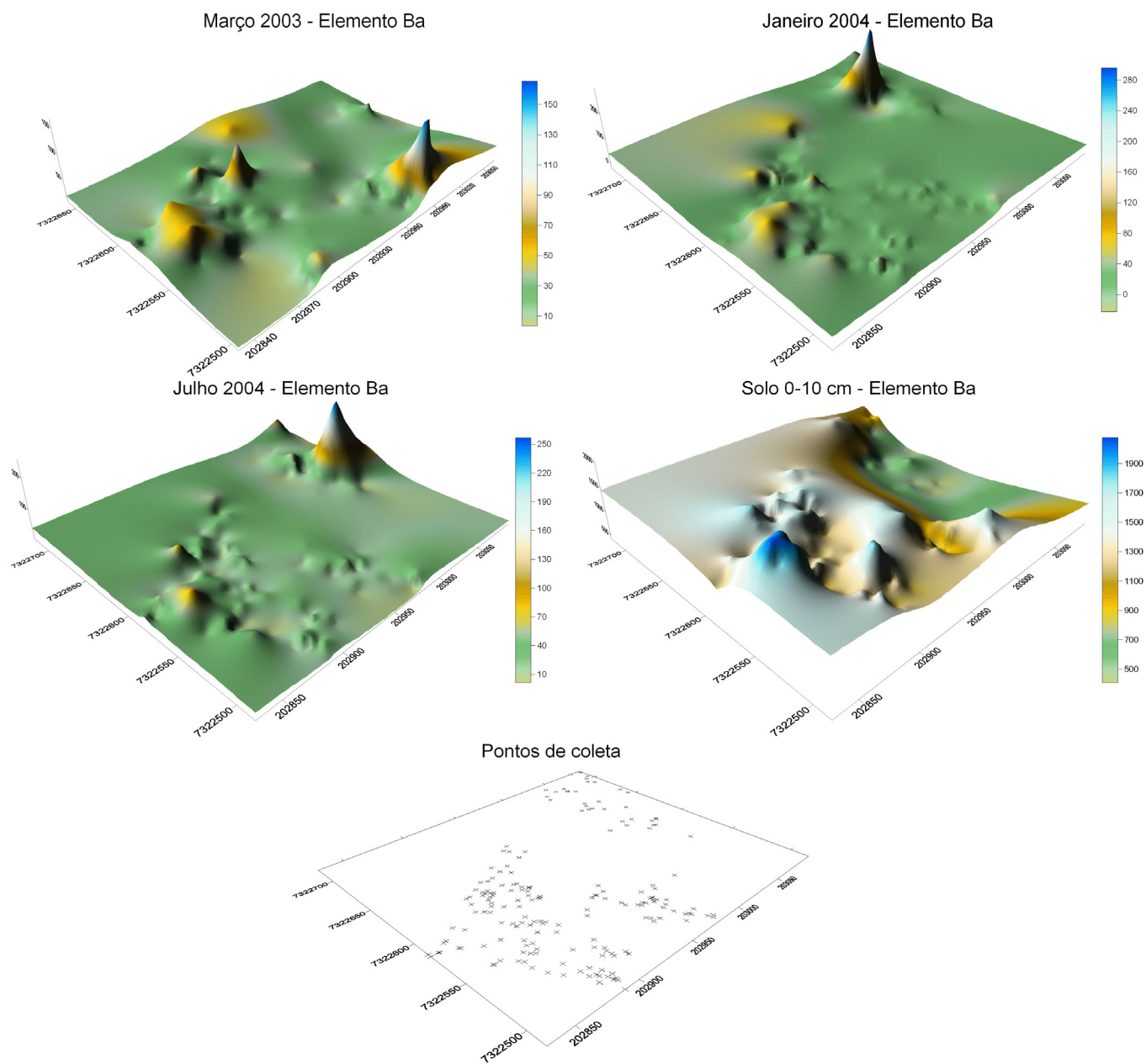


Figura 12.2 - Mapas das concentrações de Ba de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

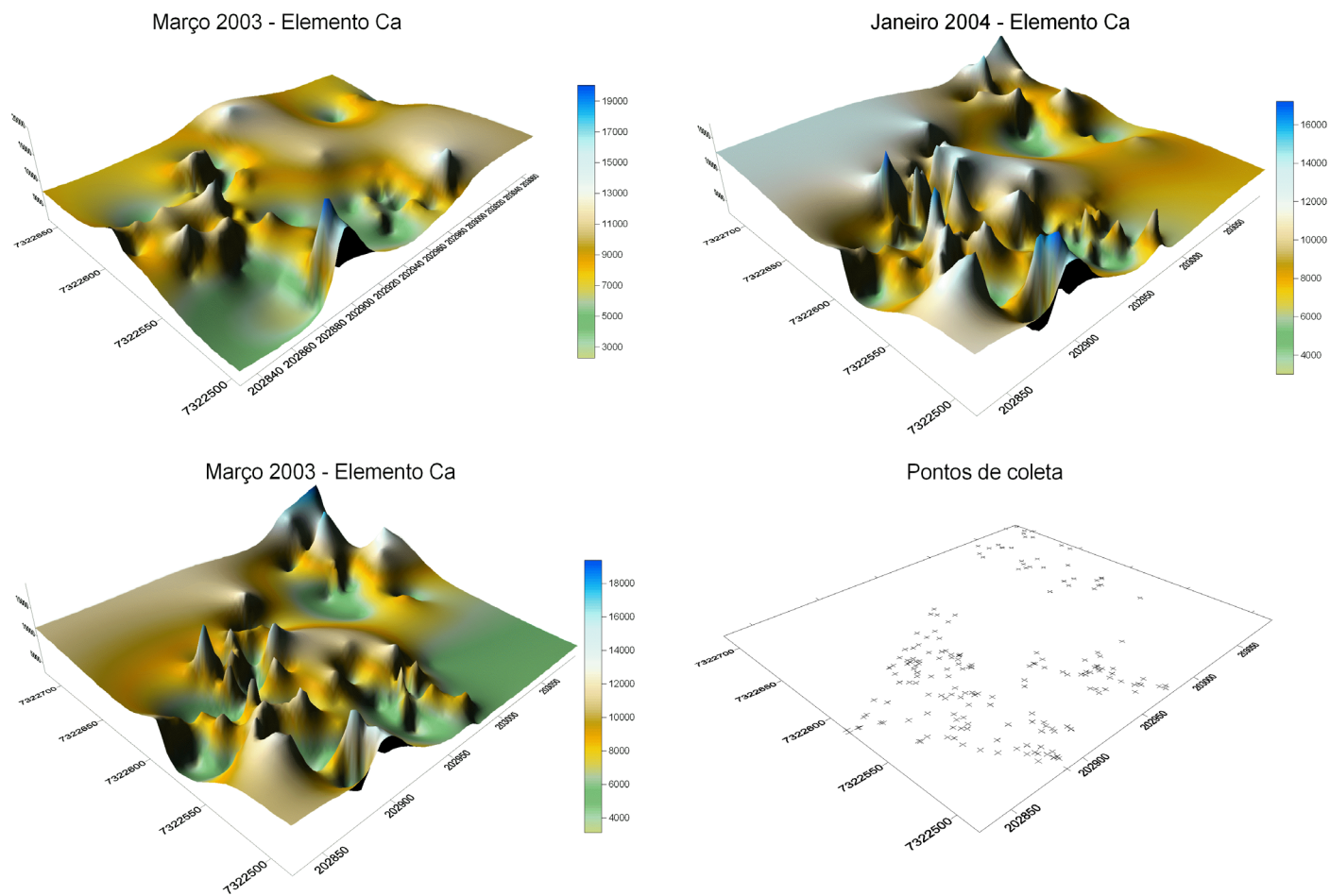


Figura 12.3 - Mapas das concentrações de Ca de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

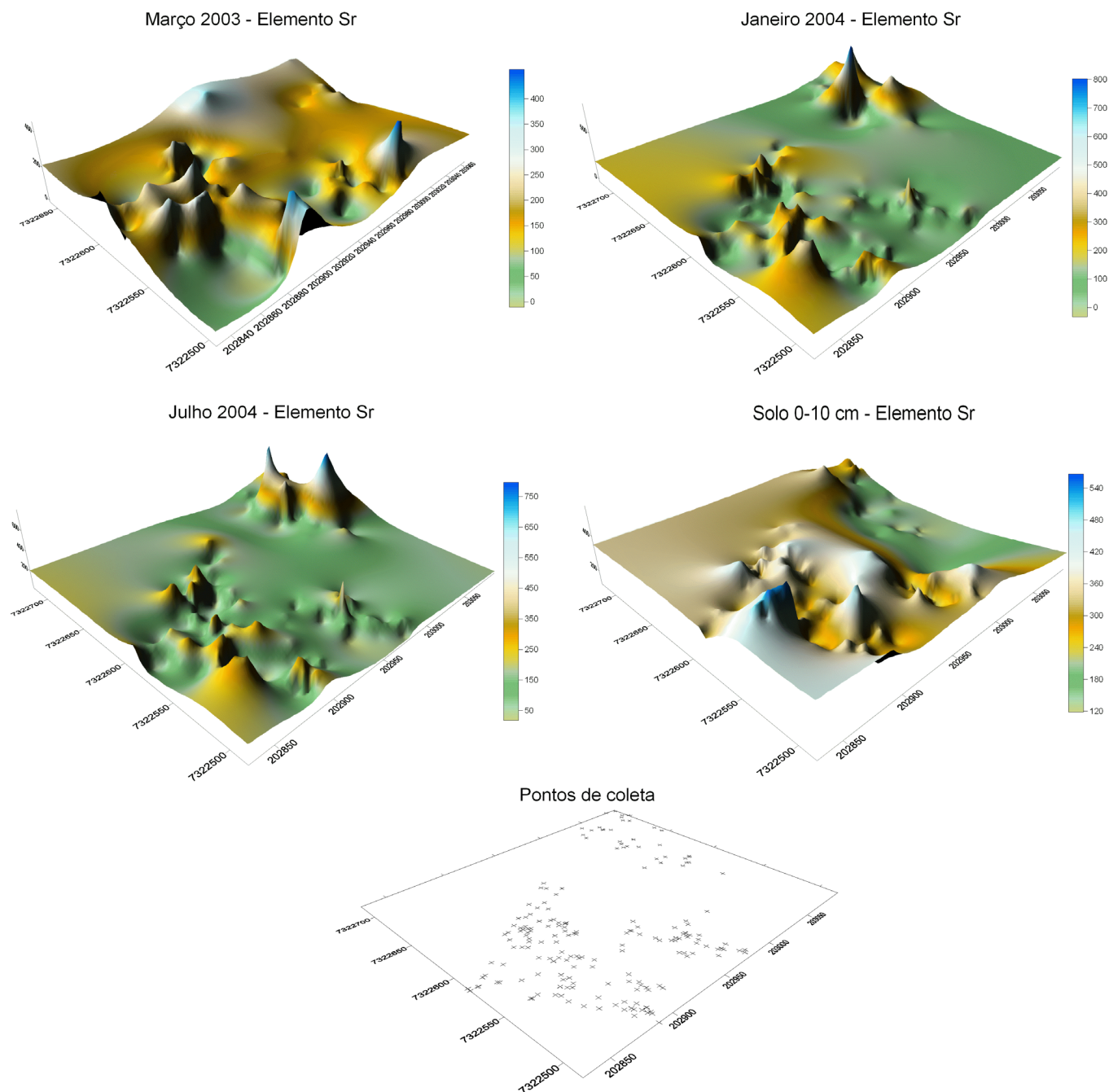


Figura 12.4 - Mapas das concentrações de Sr de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

Cs, K e Rb

As concentrações médias dos elementos químicos da Família IA para todos os compartimentos avaliados estão na Tabela 12.3. Concentrações de K de até 5,2% nas folhas foram compatíveis com aquelas obtidas em folhas de epífitas (até 4,5%).

Tabela 12.3 - Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas nos compartimentos da parcela permanente do PECB. CV% = coeficiente de variação. $n > \text{quantil}$ = número de amostras cujas concentrações foram maiores que o quantil 75%. Os resultados estão referenciados nos Capítulos 8 Compartimento folha, 9 Compartimento solo e 10 Compartimento serrapilheira

Descrição	Folha				Solo		Serrapilheira	Epífita*
	Mar/03	Jan/04	Jul/04	Nov/04	0-10 cm	10-30 cm	Ago-Set/04	Jul/04
Cs								
amostras	98	188	190	3	188	91	-	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	1,4E-1	1,6E-1	1,4E-1	2,8E-1	4,4E+0	4,7E+0	-	1,2E-1
média	1,6E-1	2,8E-1	1,9E-1	3,9E-1	4,4E+0	4,8E+0	-	1,3E-1
cv%	49	98	100	54	15	16	-	68
min	4,0E-2	3,9E-2	3,1E-2	2,5E-1	2,6E+0	2,5E+0	-	2,9E-2
max	3,9E-1	2,3E+0	1,5E+0	6,3E-1	5,8E+0	6,4E+0	-	4,8E-1
quantil 75%	2,0E-1	2,3E-1	2,3E-1	4,6E-1	4,9E+0	5,4E+0	-	1,5E-1
$n > \text{quantil}$	25	48	47	1	24	24	-	13
K								
amostras	98	188	190	19	188	91	6	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	1,0E+4	1,1E+4	1,1E+4	1,2E+4	3,1E+4	3,1E+4	4,0E+3	2,4E+4
média	1,2E+4	1,2E+4	1,3E+4	1,2E+4	3,0E+4	2,9E+4	3,9E+3	2,3E+4
cv%	54	44	51	49	31	35	14	38
min	3,0E+3	4,1E+3	3,7E+3	4,2E+3	6,9E+3	7,7E+3	3,2E+3	3,0E+3
max	4,0E+4	3,3E+4	5,2E+4	2,8E+4	4,9E+4	4,6E+4	4,5E+3	4,5E+4
quantil 75%	1,5E+4	1,4E+4	1,6E+4	1,5E+4	3,6E+4	3,5E+4	4,2E+3	2,9E+4
$n > \text{quantil}$	25	48	47	5	23	23	2	12
Rb								
amostras	98	188	190	19	188	91	6	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	2,9E+1	3,2E+1	3,2E+1	2,6E+1	1,0E+2	1,1E+2	1,3E+1	3,8E+1
média	3,6E+1	3,6E+1	3,8E+1	2,9E+1	1,0E+2	1,0E+2	1,3E+1	4,2E+1
cv%	61	45	56	54	27	29	24	47
min	9,4E+0	9,3E+0	9,2E+0	1,1E+1	4,0E+1	4,4E+1	9,1E+0	6,5E+0
max	1,3E+2	9,3E+1	1,3E+2	7,6E+1	2,0E+2	2,0E+2	1,9E+1	7,9E+1
quantil 75%	4,2E+1	4,5E+1	4,8E+1	3,4E+1	1,2E+2	1,2E+2	1,3E+1	5,1E+1
$n > \text{quantil}$	25	47	47	6	23	23	3	12

* Fonte: Elias et al. (2006)

Os mapas das concentrações de K e Rb das Figuras 12.6 e 12.7 indicam similaridade da distribuição desses elementos na parcela permanente, enquanto a distribuição de Cs foi diferenciada (Figura 12.5).

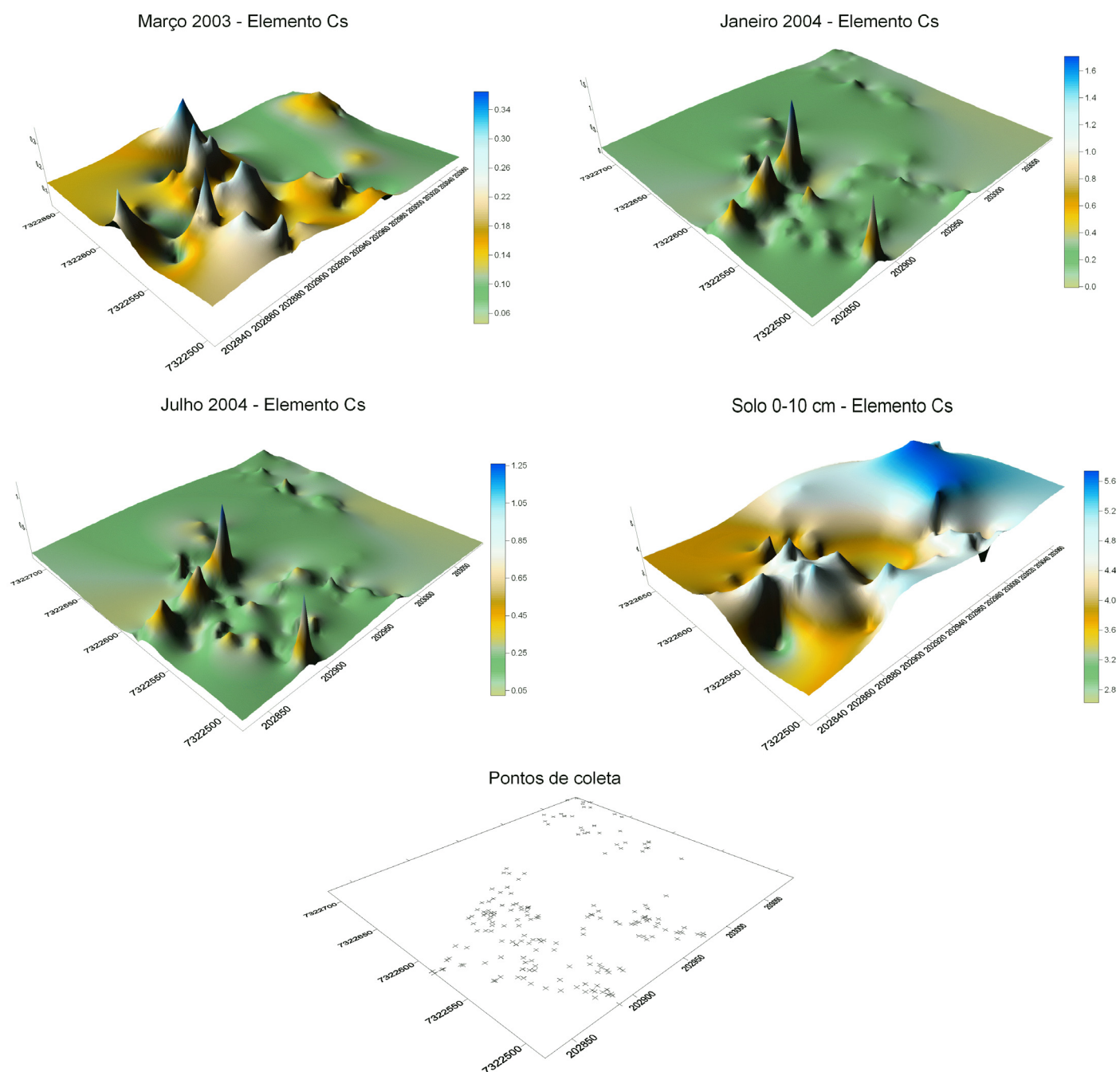


Figura 12.5 - Mapas das concentrações de Cs de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

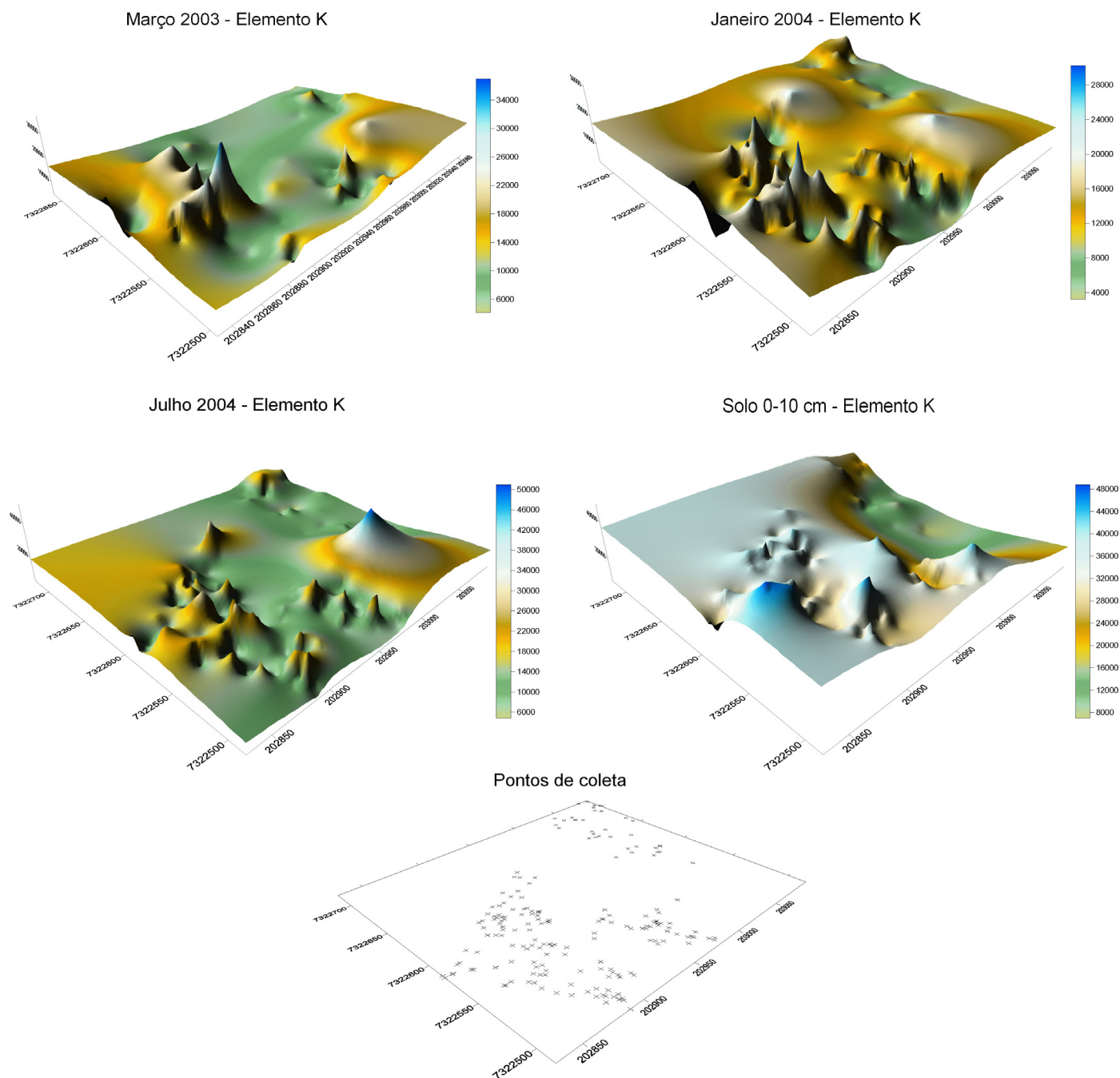


Figura 12.6 - Mapas das concentrações de K de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

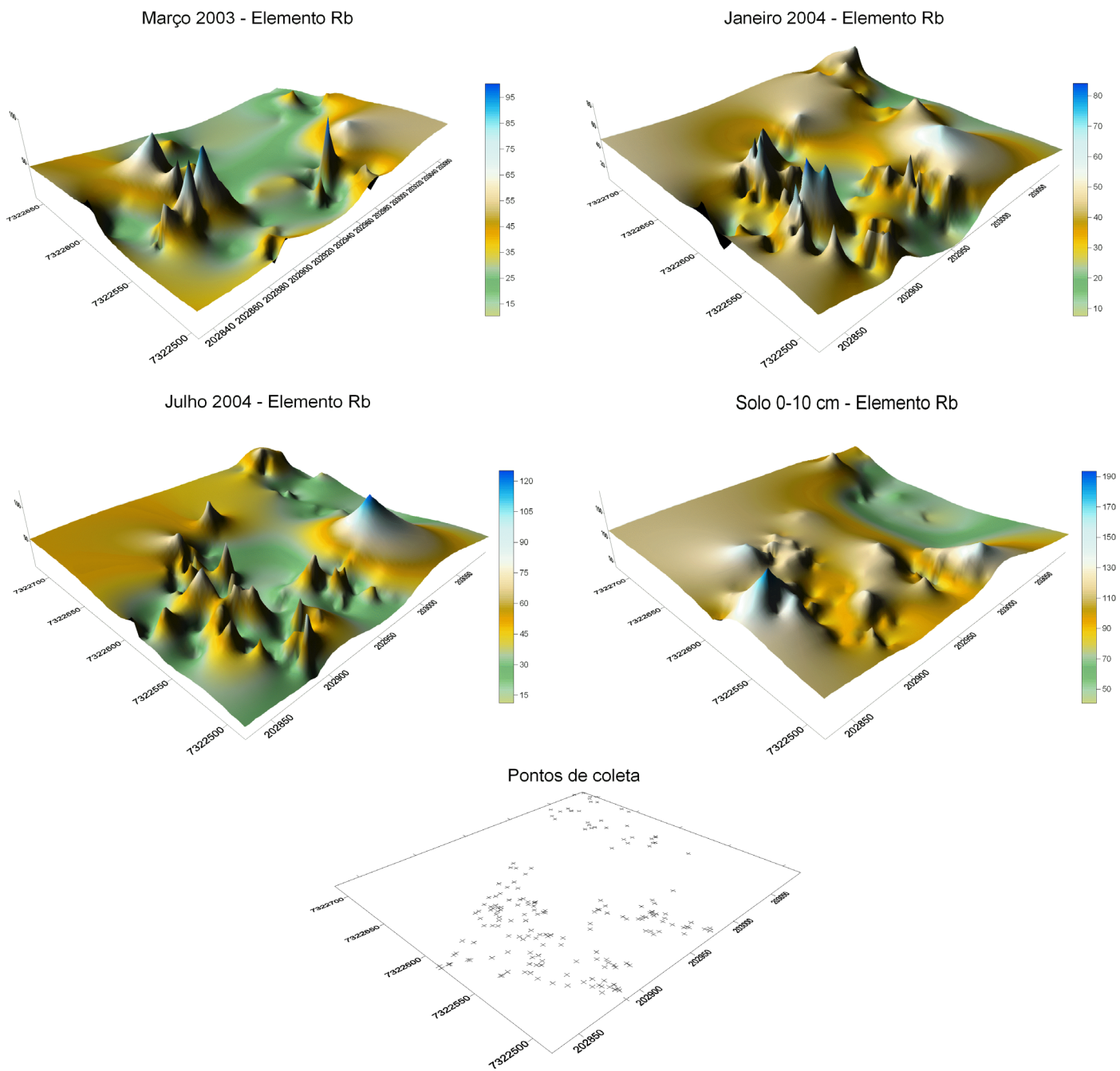


Figura 12.7 - Mapas das concentrações de Rb de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

Br, Cl e Na – Influência oceânica

As concentrações médias de Br e Na nos compartimentos estão apresentadas na Tabela 12.4. A influência oceânica pode ser responsável pelas concentrações elevadas desses elementos nos compartimentos vegetais. A distribuição de Br e Na na parcela permanente está nas Figuras 12.8 e 12.9. Houve tendência das concentrações de Br serem acumuladas na camada superficial do solo nas partes mais elevadas da parcela permanente (Figura 12.8), diferentemente de Na (Figura 12.9).

Tabela 12.4 - Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas nos compartimentos da parcela permanente do PECB. CV% = coeficiente de variação. n > quantil = número de amostras cujas concentrações foram maiores que o quantil 75%. Os resultados estão referenciados nos Capítulos 8 Compartimento folha, 9 Compartimento solo e 10 Compartimento serrapilheira

Descrição	Folha				Solo		Serrapilheira	Epífita*
	Mar/03	Jan/04	Jul/04	Nov/04	0-10 cm	10-30 cm	Ago-Set/04	Jul/04
Br								
amostras	98	188	190	19	188	91	6	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	9,7E+0	8,4E+0	8,2E+0	1,1E+1	2,3E+1	2,6E+1	6,6E+0	4,8E+0
média	1,2E+1	1,5E+1	1,3E+1	1,5E+1	2,3E+1	2,5E+1	6,6E+0	1,5E+1
cv%	79	91	103	91	28	34	19	40
min	1,2E+0	1,5E+0	1,4E+0	2,1E+0	8,5E+0	6,1E+0	5,3E+0	4,3E+0
max	4,6E+1	7,8E+1	9,0E+1	5,6E+1	3,8E+1	3,9E+1	8,7E+0	3,1E+1
quantil 75%	1,8E+1	2,0E+1	1,8E+1	1,7E+1	2,8E+1	3,2E+1	7,0E+0	1,9E+1
n > quantil	25	47	47	5	23	23	2	12
Na								
amostras	98	188	190	19	188	91	6	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	9,2E+2	1,4E+3	1,2E+3	1,4E+3	1,8E+3	1,8E+3	5,2E+2	4,9E+3
média	1,6E+3	1,8E+3	1,6E+3	1,7E+3	2,2E+3	2,2E+3	4,8E+2	4,9E+3
cv%	125	96	100	91	69	79	13	33
min	6,2E+1	1,0E+2	1,5E+2	1,2E+2	3,5E+2	3,4E+2	4,0E+2	7,7E+2
max	8,9E+3	9,8E+3	8,6E+3	6,8E+3	9,5E+3	8,7E+3	5,3E+2	9,0E+3
quantil 75%	1,7E+3	2,3E+3	2,0E+3	1,9E+3	2,6E+3	2,5E+3	5,3E+2	5,7E+3
n > quantil	25	47	47	5	23	23	2	13

* Fonte: Elias et al. (2006)

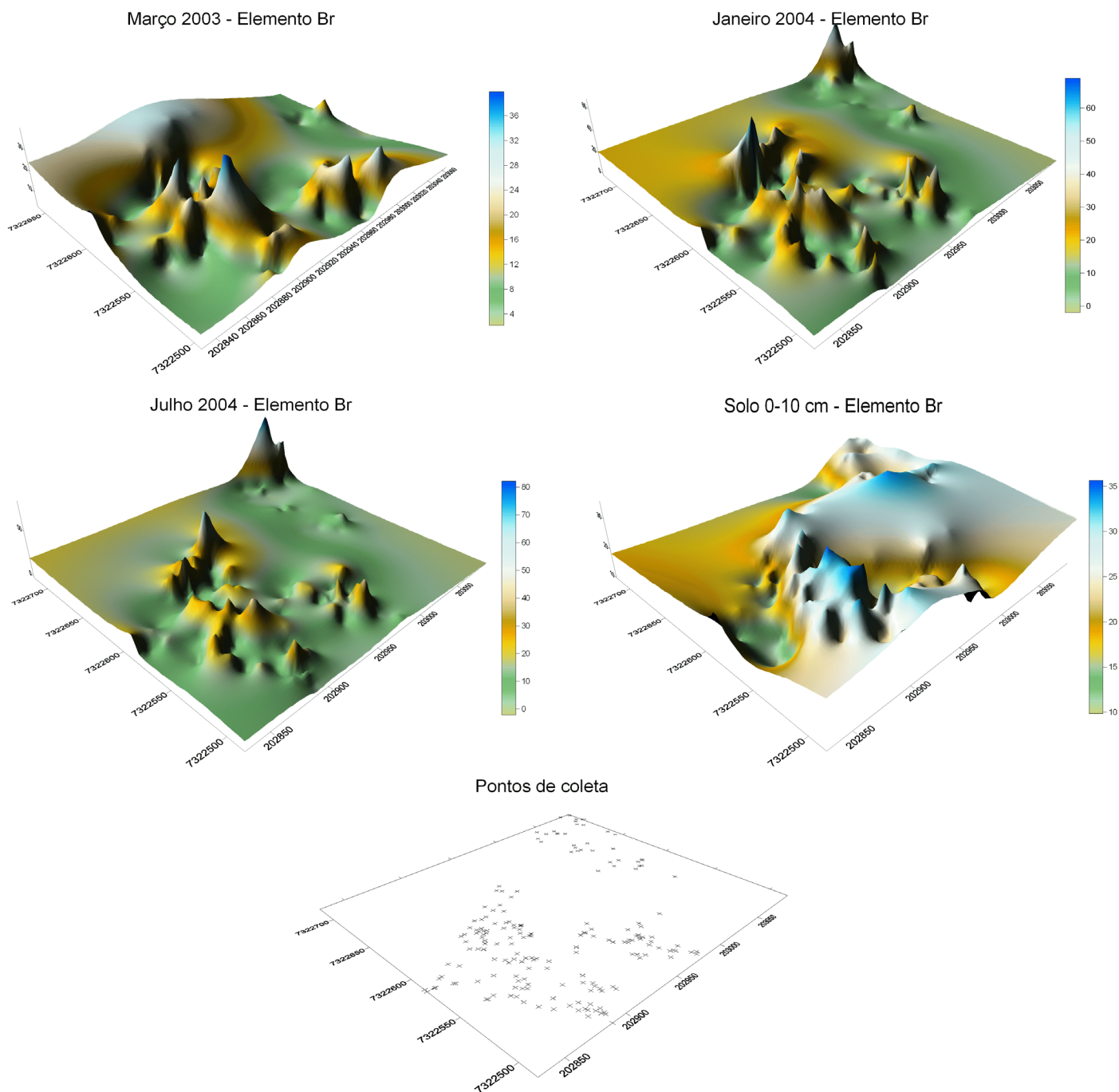


Figura 12.8 - Mapas das concentrações de Br de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

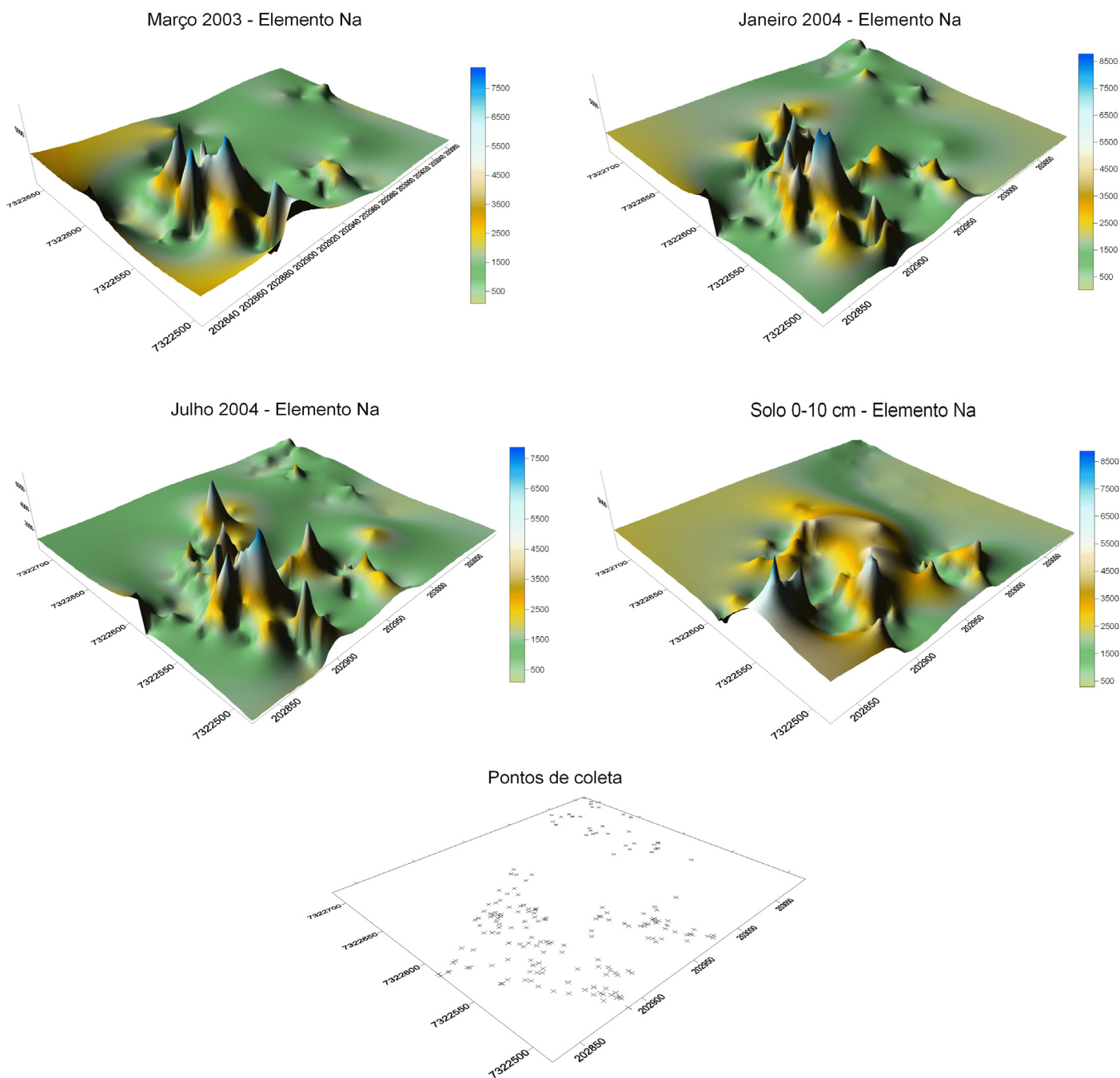


Figura 12.9 - Mapas das concentrações de Na de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

Além de fonte oceânica, Br pode ser relacionado com combustíveis fósseis e produtos fumegantes (García & Muñoz, 2002). A correlação desses elementos com Cl, elemento também de origem oceânica, pôde confirmar sua origem oceânica no caso de correlação positivas entre os elementos químicos. De acordo com a Figura 12.10, Br,

Na e Cl estão correlacionados, o que indica origem oceânica para os elementos químicos determinados nas folhas.

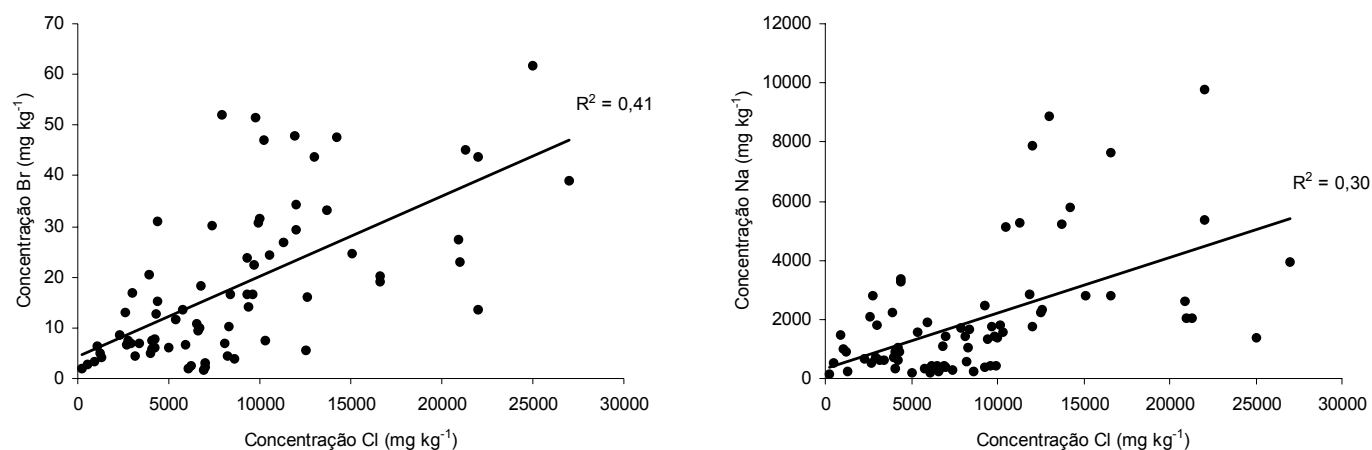


Figura 12.10 - Correlações entre Br, Cl e Na nas folhas das árvores

A distribuição de Cl na parcela permanente está na Figura 12.11, em que, como aconteceu para os demais elementos, picos de concentrações são observados na parcela, provavelmente associados com picos de acumulação de Na (Figura 12.9).

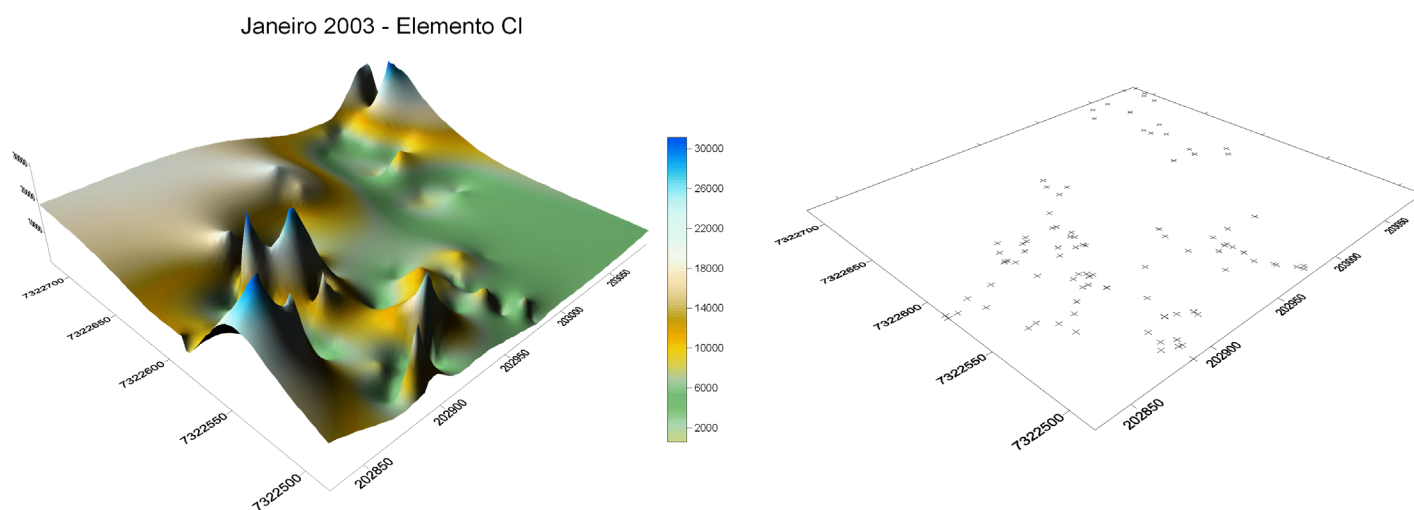


Figura 12.11 - Mapas das concentrações de Cl de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

Fe, Hf, Mn, Sc, Th e Zn

As concentrações médias de Fe, Sc e Zn obtidas nos compartimentos do ecossistema estão na Tabela 12.5. A correlação Fe e Sc, freqüentemente observada nas folhas das espécies, é indicativo da contaminação do material vegetal com partículas de terra (Capítulo 6. Contaminação da superfície das folhas). Zinco também esteve parcialmente correlacionado com esses elementos, o que indica a contribuição das partículas aderidas para sua concentração encontrada nas folhas. Os elementos Hf e Th também são indicadores da presença desse tipo de contaminação. A distribuição de Fe (Figura 12.12), Hf (Figura 12.13), Sc (Figura 12.14) e Th (Figura 12.15) foi considerada aleatória, ou seja, nem o relevo nem o fator espécie contribuiu para a distribuição desses elementos no ecossistema. Em se tratando da distribuição de Zn na parcela, as concentrações maiores foram observadas na região mais elevada da parcela permanente (Figura 12.16). De acordo com a Tabela 12.5, a atmosfera pode ser considerada fonte potencial de Zn para o ecossistema, pois as concentrações do elemento nas folhas das epífitas foram da ordem de 26 mg kg^{-1} (coeficiente de variação = 36%), enquanto as concentrações medianas de Zn nas folhas das árvores estiveram entre 21 a 23 mg kg^{-1} (coeficiente de variação na ordem de 60%).

Tabela 12.5 - Concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos encontradas nos compartimentos da parcela permanente do PECB. CV% = coeficiente de variação. n > quantil = número de amostras cujas concentrações foram maiores que o quantil 75%. Os resultados estão referenciados nos Capítulos 8 Compartimento folha, 9 Compartimento solo e 10 Compartimento serrapilheira

Descrição	Folha				Solo		Serrapilheira	Epífita*
	Mar/03	Jan/04	Jul/04	Nov/04	0-10 cm	10-30 cm	Ago-Set/04	Jul/04
Fe								
amostras	98	188	190	19	188	91	6	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	9,5E+1	1,1E+2	8,9E+1	1,6E+2	2,4E+4	2,7E+4	3,1E+2	1,2E+2
média	1,1E+2	1,9E+2	9,5E+1	1,8E+2	2,4E+4	2,7E+4	3,4E+2	1,4E+2
CV%	62	60	39	60	18	18	23	45
min	4,0E+1	4,2E+1	4,0E+1	5,6E+1	1,1E+4	1,4E+4	2,5E+2	5,7E+1
max	5,1E+2	6,2E+2	2,3E+2	4,9E+2	3,4E+4	3,7E+4	4,5E+2	3,8E+2
quantil 75%	1,2E+2	1,8E+2	1,1E+2	1,8E+2	2,7E+4	3,0E+4	4,0E+2	1,7E+2
n > quantil	27	48	50	6	23	23	2	12
Sc								
amostras	98	188	190	19	188	91	6	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	1,8E-2	2,7E-2	1,9E-2	4,5E-2	4,2E+0	4,9E+0	8,8E-2	7,7E-3
média	2,1E-2	9,0E-2	3,8E-2	6,8E-2	4,2E+0	4,9E+0	8,9E-2	9,9E-3
CV%	91	130	149	113	19	21	25	89
min	2,8E-3	3,5E-3	5,9E-3	1,7E-2	2,3E+0	2,0E+0	6,2E-2	2,6E-3
max	1,5E-1	9,2E-1	3,9E-1	3,0E-1	6,3E+0	7,2E+0	1,1E-1	5,3E-2
quantil 75%	2,5E-2	4,9E-2	3,6E-2	6,1E-2	4,7E+0	5,6E+0	1,1E-1	1,1E-2
n > quantil	25	47	47	5	23	23	2	12
Zn								
amostras	98	188	190	13	188	91	3	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	2,3E+1	2,3E+1	2,1E+1	5,0E+1	3,5E+1	3,5E+1	7,0E+1	2,6E+1
média	2,7E+1	3,4E+1	2,6E+1	5,5E+1	3,7E+1	3,9E+1	7,1E+1	2,7E+1
CV%	58	54	56	57	31	33	38	36
min	8,0E+0	7,9E+0	7,8E+0	2,1E+1	1,8E+1	2,1E+1	4,4E+1	1,0E+1
max	1,0E+2	1,2E+2	8,0E+1	1,0E+2	8,9E+1	7,2E+1	9,9E+1	5,6E+1
quantil 75%	3,3E+1	3,7E+1	3,2E+1	8,4E+1	4,2E+1	4,9E+1	8,4E+1	3,4E+1
n > quantil	25	47	47	4	24	24	1	12

* Fonte: Elias et al. (2006)

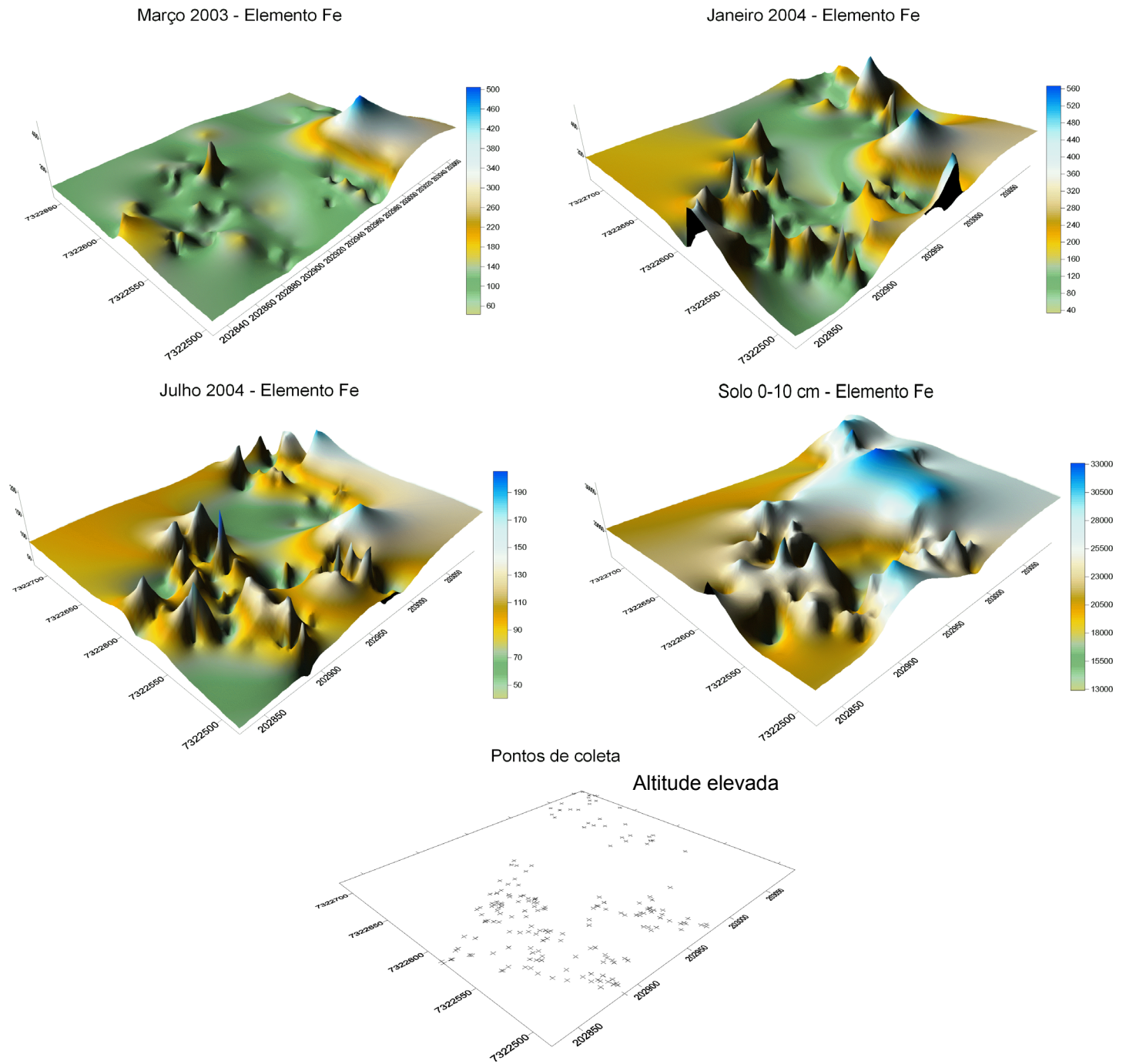


Figura 12.12 - Mapas das concentrações de Fe de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. Áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

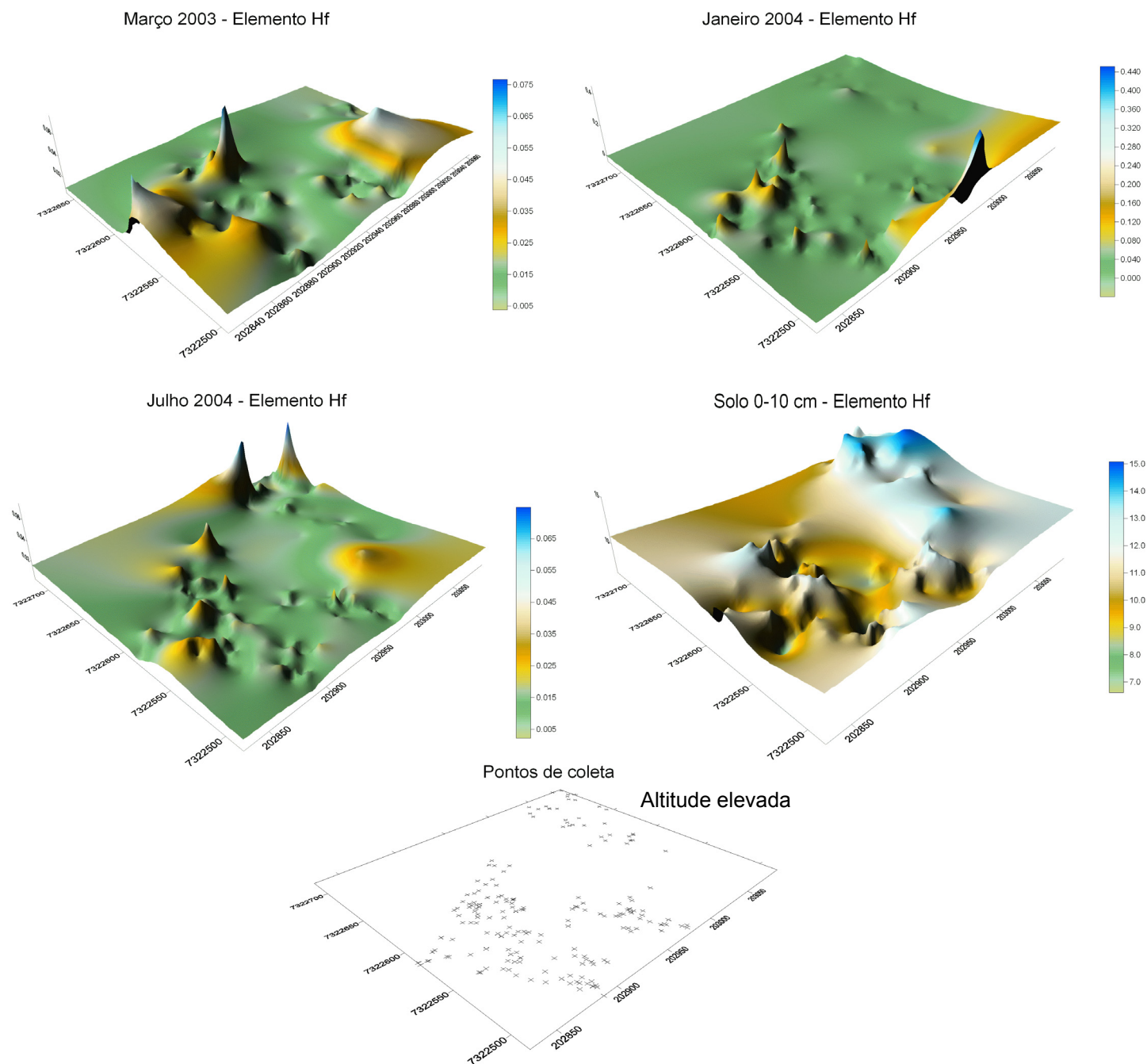


Figura 12.13 - Mapas das concentrações de Hf de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. Áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

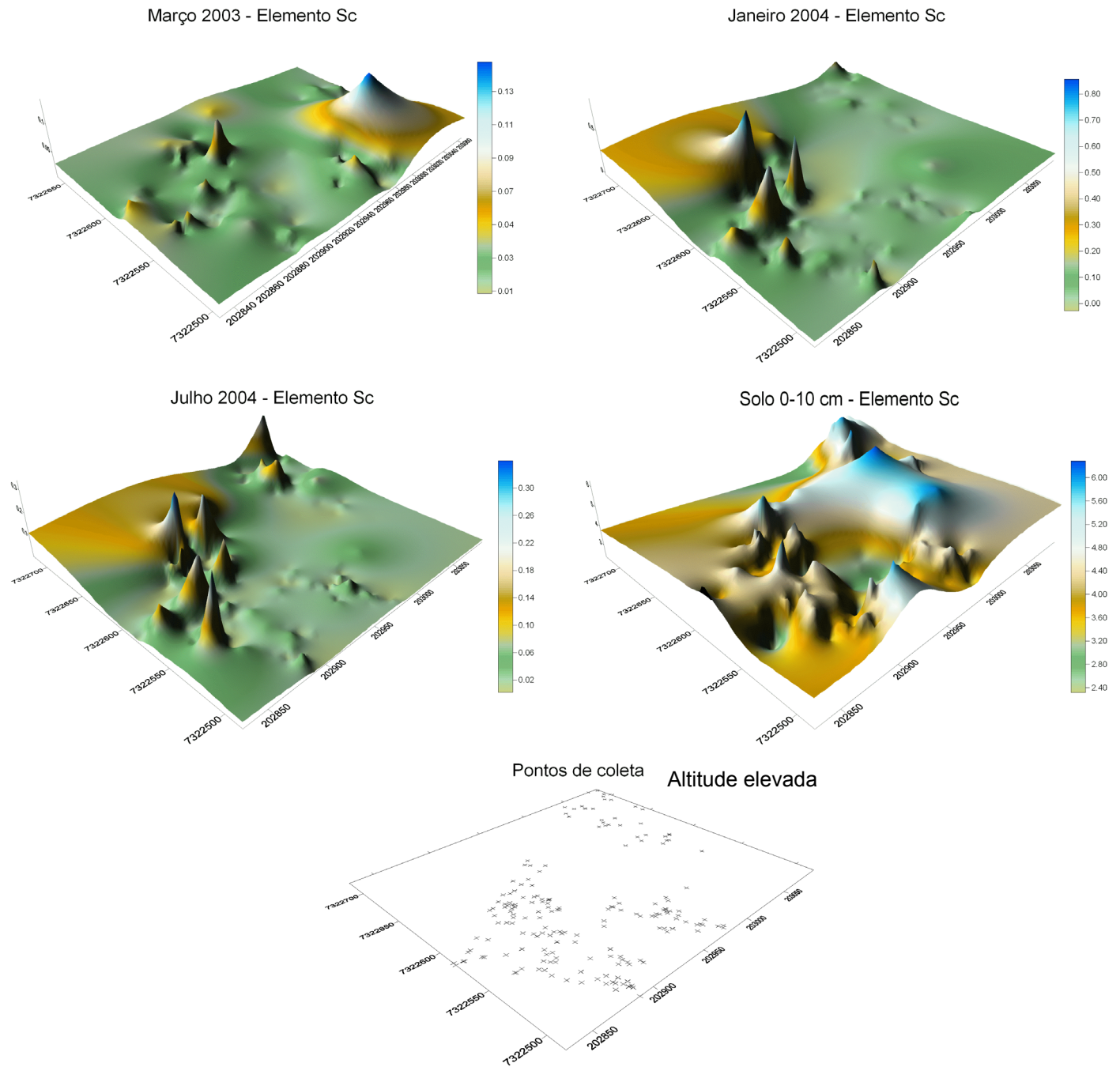


Figura 12.14 - Mapas das concentrações de Sc de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. Áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

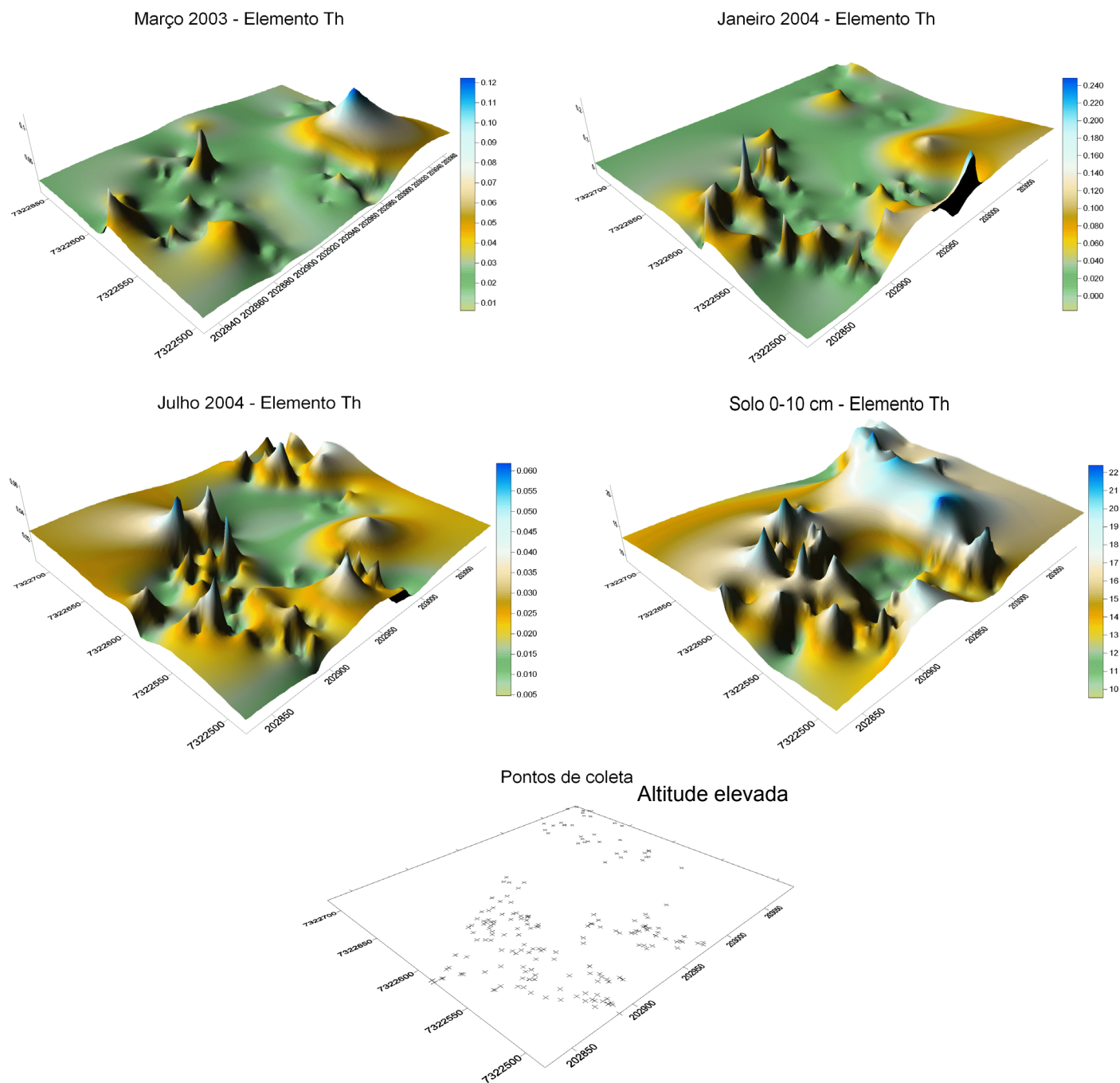


Figura 12.15 - Mapas das concentrações de Th de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. Áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

A Figura 12.17 mostra a distribuição de Mn na parcela permanente, na qual é demonstrada a presença de picos de espécies acumuladoras conforme encontrado para os demais elementos químicos. Esse elemento é facilmente absorvido pelas plantas (Mills & Jones, 1997), o que é comprovado por concentrações de até 1.000 mg kg^{-1} encontradas nas folhas das árvores.

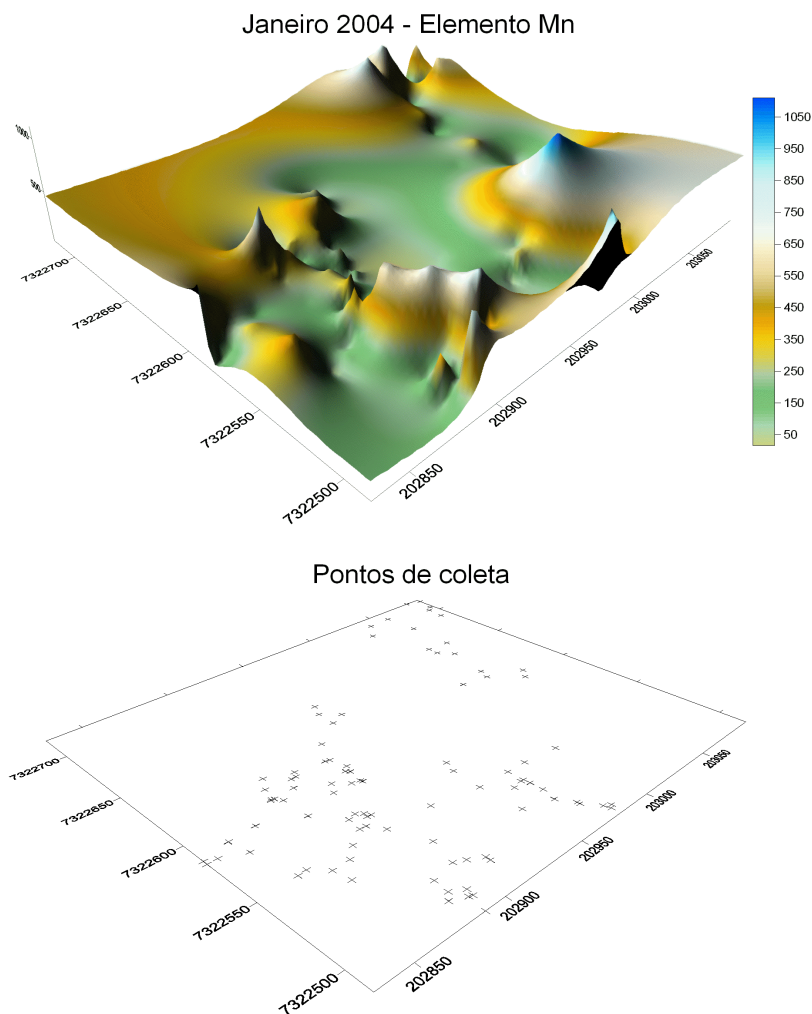


Figura 12.17 - Mapas das concentrações de Mn de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

Co

Observam-se concentrações elevadas de Co nas folhas da espécie *Garcinia gardneriana*, embora as concentrações medianas sejam semelhantes àsquelas observadas nas folhas das epífitas (Tabela 12.6). A distribuição do elemento, com exceção dos picos, é bastante homogênea na parcela permanente (Figura 12.18). A disponibilidade de cobalto quando associada com a de níquel (a concentração nas folhas foi abaixo do limite de detecção de 4 mg kg^{-1}) está relacionada com resíduos de de indústria metalúrgica (Opydo, 2001). De fato, a correlação encontrada entre Co e Zn pode ser indicativa da influência antrópica por emissões atmosféricas provenientes de indústria.

Tabela 12.6 - Concentrações (mg kg^{-1}) de Co encontradas nos compartimentos da parcela permanente do PECB. CV% = coeficiente de variação. n > quantil = número de amostras cujas concentrações foram maiores que o quantil 75%. Os resultados estão referenciados nos Capítulos 8 Compartimento folha, 9 Compartimento solo e 10 Compartimento serrapilheira

Descrição	Folha				Solo		Serrapilheira	Epífita*
	Mar/03	Jan/04	Jul/04	Nov/04	0-10 cm	10-30 cm	Ago-Set/04	Jul/04
amostras	95	188	190	19	188	91	5	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	1,2E-1	1,0E-1	9,9E-2	3,3E-1	3,0E+0	3,3E+0	3,5E-1	1,0E-1
média	4,2E-1	1,5E-1	2,5E-1	4,8E-1	3,2E+0	3,6E+0	3,1E-1	1,2E-1
cv%	253	401	244	116	40	39	28	81
min	1,4E-2	1,7E-2	1,3E-2	1,8E-1	1,4E+0	1,6E+0	1,8E-1	1,7E-2
max	7,6E+0	5,0E+0	5,3E+0	2,7E+0	1,3E+1	7,4E+0	4,1E-1	6,9E-1
quantil 75%	2,5E-1	1,9E-1	1,7E-1	4,3E-1	3,8E+0	4,6E+0	3,7E-1	1,5E-1
n > quantil	24	47	49	5	23	23	2	12

* Fonte: Elias et al. (2006)

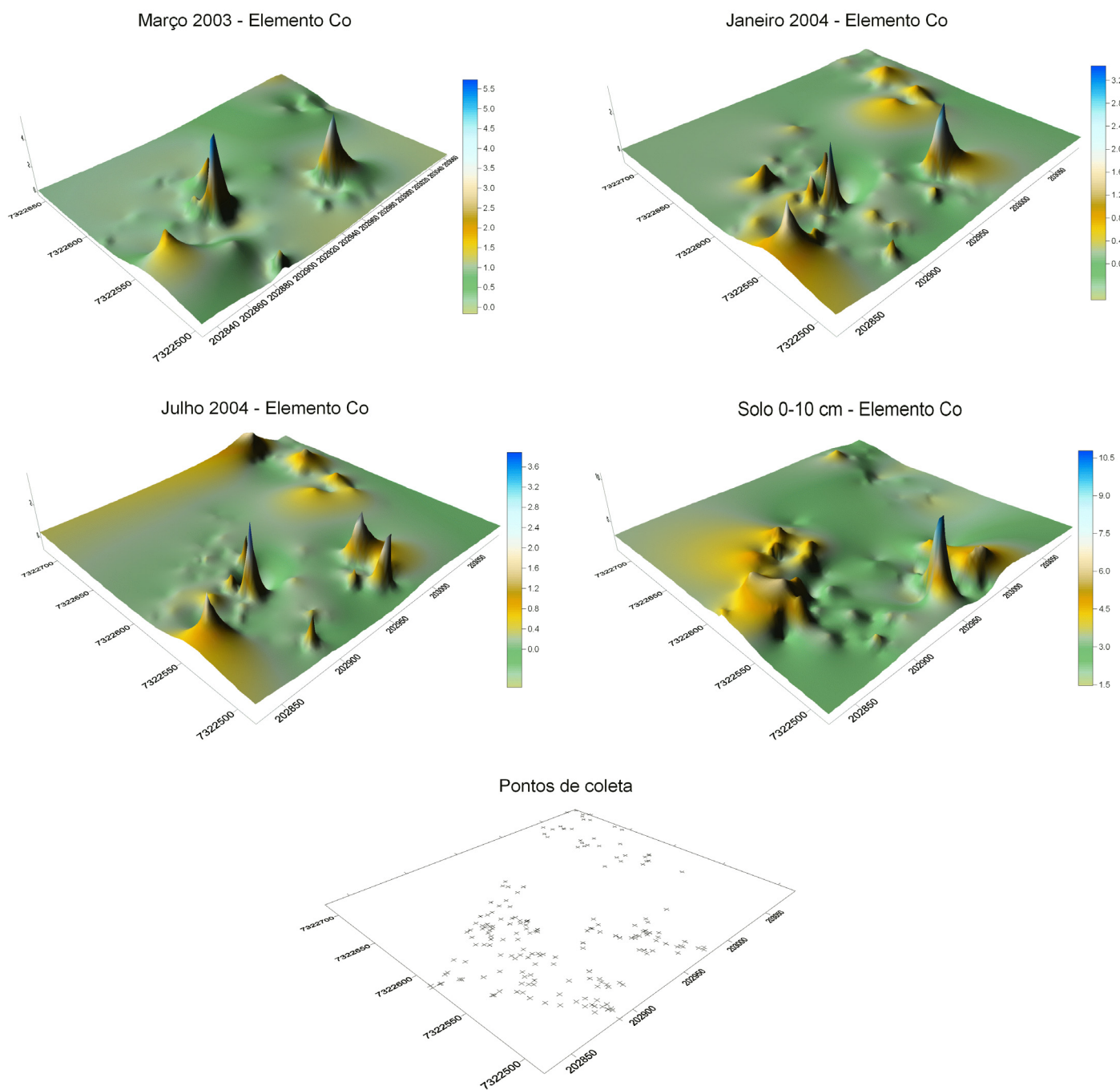


Figura 12.18 - Mapas das concentrações de Co de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. Áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

Ce, La e Sm

As concentrações encontradas nos compartimentos da parcela permanente para Ce, La e Sm estão na Tabela 12.7. Esses elementos juntamente com os demais lantanídeos, Sc e Y formam o grupo conhecido como elementos terras-raras, cuja

emprego na indústria tem aumentado sua disponibilidade para o ambiente (Hedrick, 1995). Apesar da correlação com Sc ser indicativo da contribuição de partículas de terra, alguns picos são evidentes na parcela permanente (Figuras 12.19, 12.20 e 12.21). Como outros tipos vegetacionais do Brasil também apresentaram concentrações elevadas de elementos terras-raras (Maria et al., 2001; França et al., 2002), esse conhecimento é de grande importância no estabelecimento das concentrações naturais desses elementos nos ecossistemas tropicais,.

Tabela 12.7 - Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas nos compartimentos da parcela permanente do PECB. CV% = coeficiente de variação. n > quantil = número de amostras cujas concentrações foram maiores que o quantil 75%. Os resultados estão referenciados nos Capítulos 8 Compartimento folha, 9 Compartimento solo e 10 Compartimento serrapilheira

(continua)

Descrição	Folha				Solo		Serrapilheira	Epífita*
	Mar/03	Jan/04	Jul/04	Nov/04	0-10 cm	10-30 cm	Ago-Set/04	Jul/04
Ce								
amostras	98	188	190	3	188	91	1	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	2,6E-1	3,7E-1	2,5E-1	8,6E+0	7,7E+1	8,7E+1	4,2E+0	1,3E-1
média	4,5E-1	2,2E+1	3,3E+0	4,6E+1	8,1E+1	9,6E+1	4,2E+0	1,7E-1
cv%	121	246	405	143	29	33	-	102
min	7,4E-2	5,4E-2	7,2E-2	7,5E+0	4,0E+1	4,4E+1	4,2E+0	5,0E-2
max	3,9E+0	4,8E+2	1,4E+2	1,2E+2	1,8E+2	1,9E+2	4,2E+0	1,0E+0
quantil 75%	4,8E-1	9,4E-1	4,8E-1	6,6E+1	9,4E+1	1,2E+2	4,2E+0	1,7E-1
n > quantil	25	47	47	1	23	23	1	12
La								
amostras	98	188	190	19	188	91	6	-
espécies	12	23	20	19	-	-	-	-
mediana	1,1E-1	2,0E-1	1,4E-1	2,3E-1	4,6E+1	5,2E+1	5,4E-1	-
média	2,6E-1	6,3E+0	1,1E+0	1,8E+0	4,8E+1	5,3E+1	5,6E-1	-
cv%	265	226	356	307	25	25	27	-
min	2,7E-2	3,2E-2	3,7E-2	8,4E-2	2,5E+1	2,8E+1	3,7E-1	-
max	6,2E+0	1,0E+2	3,0E+1	2,5E+1	9,1E+1	9,6E+1	8,2E-1	-
quantil 75%	2,3E-1	4,9E-1	2,3E-1	4,0E-1	5,5E+1	5,9E+1	6,0E-1	-
n > quantil	25	47	47	5	23	23	2	-

* Fonte: Elias et al. (2006)

Tabela 12.7 - Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas nos compartimentos da parcela permanente do PECB. CV% = coeficiente de variação. n > quantil = número de amostras cujas concentrações foram maiores que o quantil 75%. Os resultados estão referenciados nos Capítulos 8 Compartimento folha, 9 Compartimento solo e 10 Compartimento serrapilheira

Descrição	(conclusão)							
	Folha				Solo		Serrapilheira	Epífita*
	Mar/03	Jan/04	Jul/04	Nov/04	0-10 cm	10-30 cm	Ago-Set/04	Jul/04
Sm								
amostras	98	188	190	19	188	91	6	45
espécies	12	23	20	19	-	-	-	11
mediana	1,2E-2	2,3E-2	2,0E-2	7,0E-2	4,3E+0	4,6E+0	9,0E-2	1,4E-2
média	3,1E-2	5,7E-1	1,3E-1	2,8E-1	4,4E+0	4,9E+0	9,4E-2	1,1E-2
cv%	268	214	302	186	26	28	35	49
min	3,4E-3	4,1E-3	2,0E-3	3,5E-2	2,5E+0	2,9E+0	5,2E-2	2,8E-3
max	7,5E-1	9,2E+0	2,6E+0	2,0E+0	8,8E+0	1,0E+1	1,4E-1	2,1E-2
quantil 75%	2,2E-2	5,1E-2	5,0E-2	1,4E-1	4,9E+0	5,4E+0	1,2E-1	1,4E-2
n > quantil	25	47	49	5	23	23	2	27

* Fonte: Elias et al. (2006)

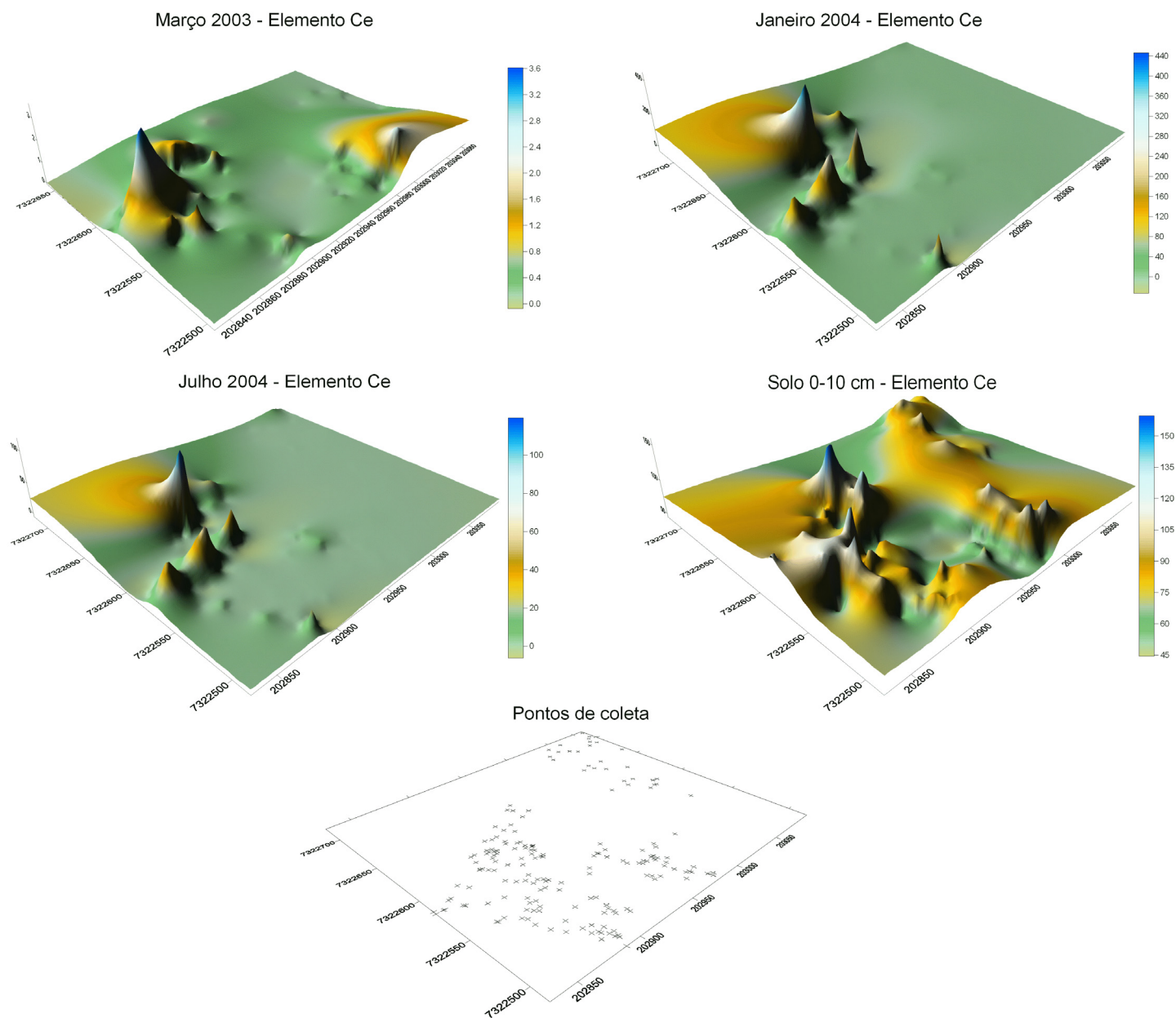


Figura 12.19 - Mapas das concentrações de Ce de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

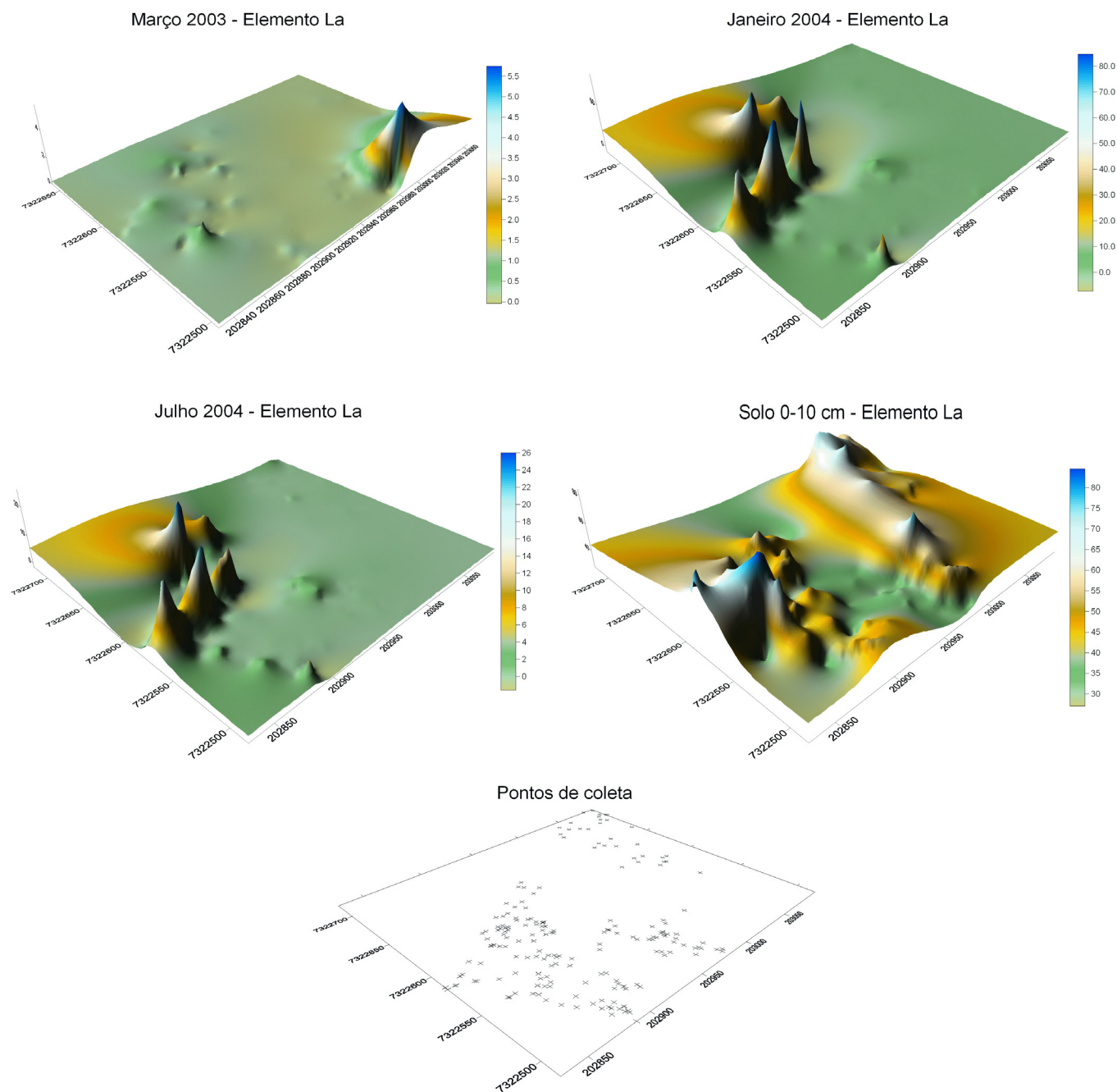


Figura 12.20 - Mapas das concentrações de La de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

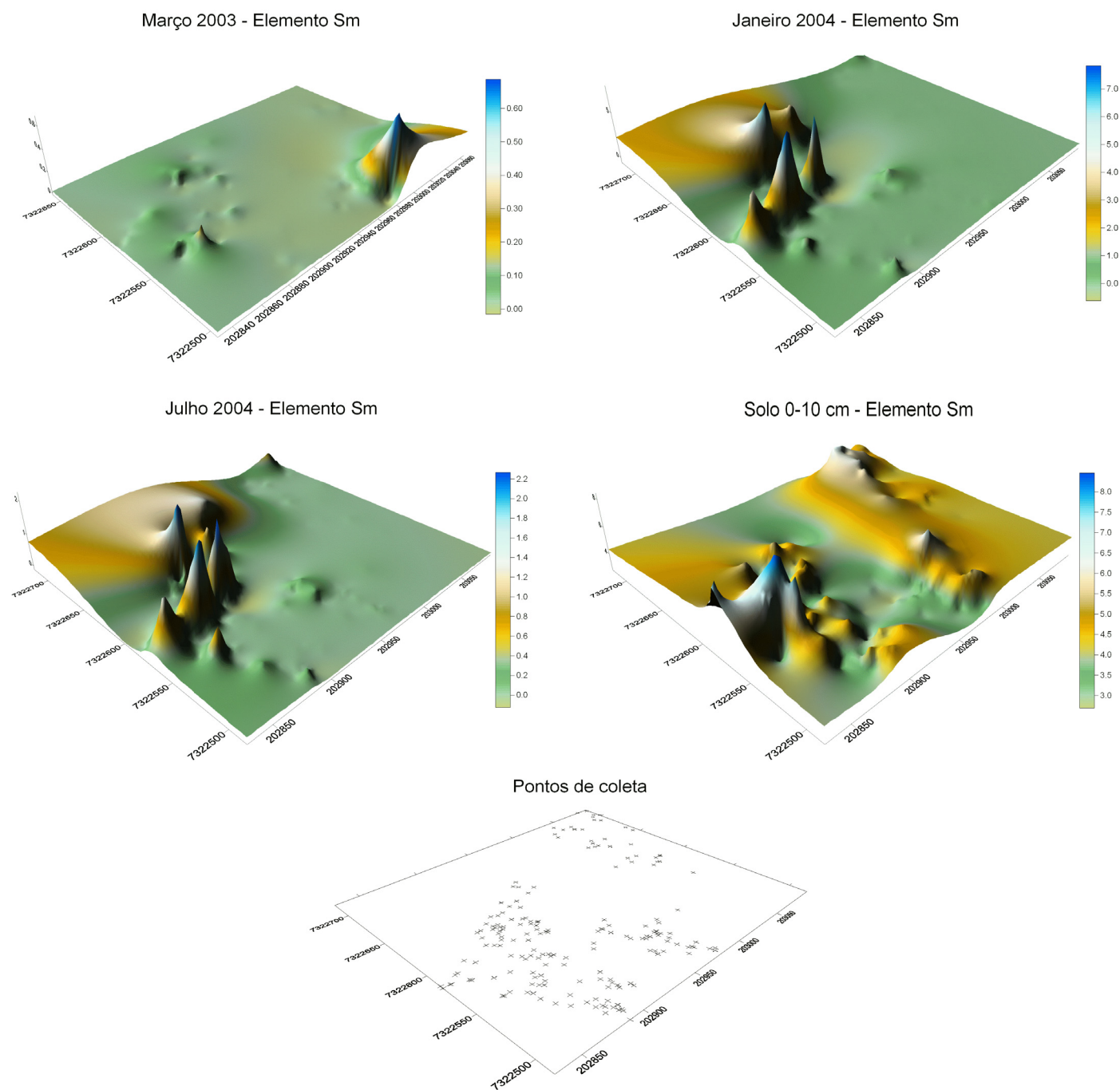


Figura 12.21 - Mapas das concentrações de Sm de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

Hg e Se

As concentrações de Hg e Se determinadas nos compartimentos do ecossistema de Mata Atlântica estão na Tabela 12.8. A relevância da determinação de Hg em ecossistemas naturais está associada com a poluição atmosférica do elemento, cuja movimentação a partir de fluxo de massas é elevada (Boening, 2000; Graney et al., 2004). Selênio está associado à queima de combustíveis fósseis (Kagawa et al., 2003). Ambos os elementos apresentaram concentrações determináveis nas folhas das epífitas (Tabela 12.8), o que provavelmente está associado à contribuição atmosférica.

A distribuição de Hg e Se na parcela permanente é apresentada nas Figuras 12.22 e 12.23, respectivamente. Os picos são referentes às espécies da família Myrtaceae, especialmente *Eugenia cuprea* (Capítulo 11. Bioacumulação), cujas concentrações máximas observadas foram 0,24 e 0,88 mg kg⁻¹ de Hg e Se, respectivamente. A espécie naturalmente acumula esses elementos em suas folhas, o que pode estar associado à possível contribuição antrópica para o aumento da disponibilidade desses elementos para as plantas.

Tabela 12.8 - Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas nos compartimentos da parcela permanente do PECB. CV% = coeficiente de variação. n > quantil = número de amostras cujas concentrações foram maiores que o quantil 75%. Os resultados estão referenciados nos Capítulos 8 Compartimento folha, 9 Compartimento solo e 10 Compartimento serrapilheira

(continuação)

Descrição	Folha				Solo		Serrapilheira Epífita*	
	Mar/03	Jan/04	Jul/04	Nov/04	0-10 cm	10-30 cm	Ago-Set/04	Jul/04
Hg								
amostras	-	188	190	-	-	-	-	22
espécies	-	23	20	-	-	-	-	11
mediana	-	6,6E-2	5,4E-2	-	-	-	-	3,5E-2
média	-	7,5E-2	6,3E-2	-	-	-	-	3,9E-2
cv%	-	42	50	-	-	-	-	34
min	-	2,5E-2	2,5E-2	-	-	-	-	1,7E-2
max	-	2,4E-1	2,2E-1	-	-	-	-	7,3E-2
quantil 75%	-	9,0E-2	7,7E-2	-	-	-	-	4,8E-2
n > quantil	-	48	47	-	-	-	-	6
Se								
amostras	98	188	190					45
espécies	12	23	20					11
mediana	1,8E-1	2,2E-1	2,1E-1					5,2E-1
média	2,5E-1	2,6E-1	2,5E-1					3,8E-1
cv%	73	62	66					67
min	4,1E-2	6,5E-2	4,3E-2					6,9E-2
max	8,1E-1	8,4E-1	8,8E-1					1,1E+0
quantil 75%	2,9E-1	3,3E-1	3,0E-1					5,2E-1
n > quantil	25	47	47					23

* Fonte: Elias et al. (2006)

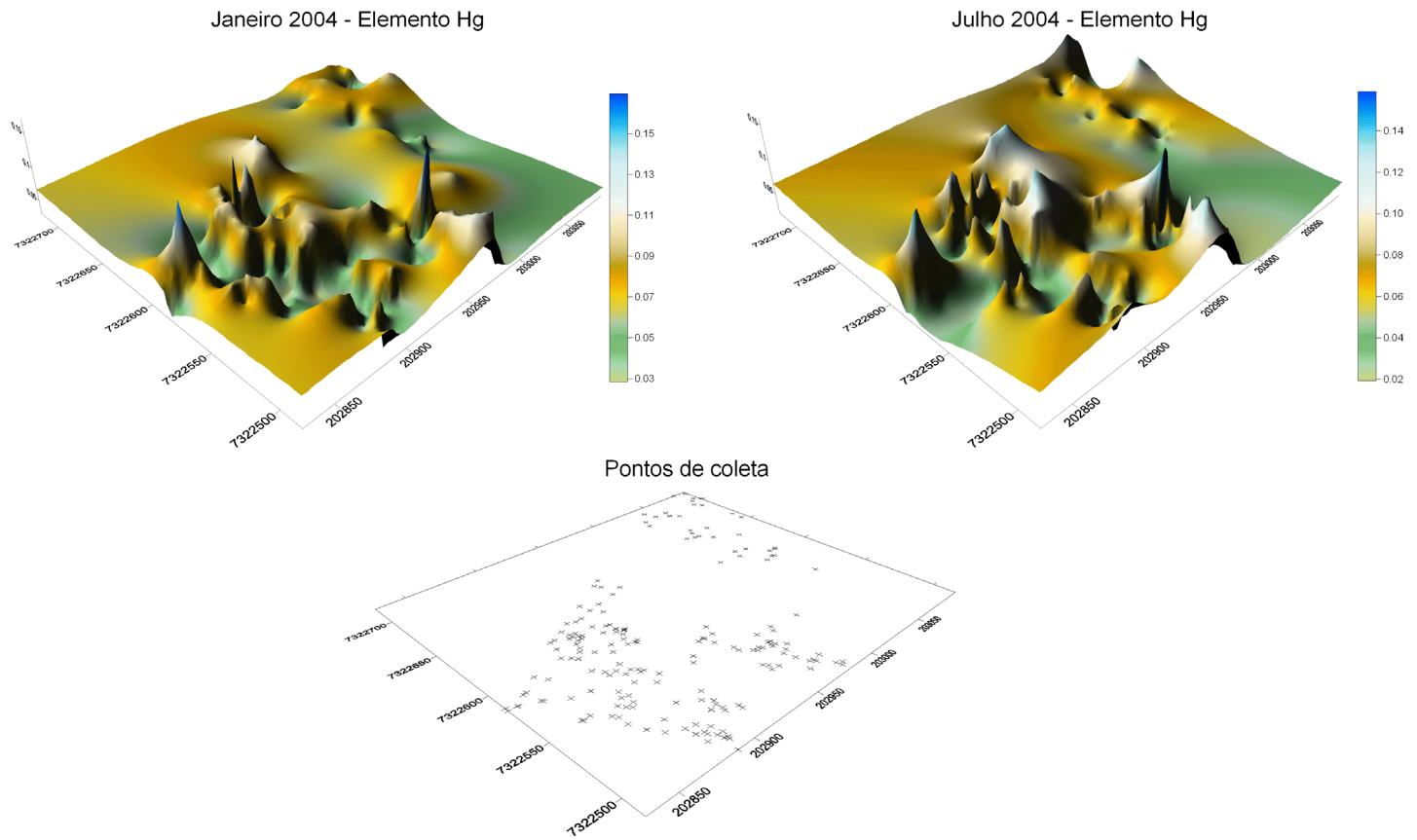


Figura 12.22 - Mapas das concentrações de Hg de acordo com os pontos de coleta (árvores) da parcela permanente. As áreas não abrangidas pelos pontos de coleta devem ser desconsideradas

12.5 Referências bibliográficas

- ALPERT, D.J.; HOPKE, P.K. A quantitative determination of sources in the Boston urban aerosol. **Atmospheric Environment**, v.14, p.1137-1146, 1980.
- BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; OLIVEIRA, H. A Brazilian experience on k_0 -standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, n.1, p.217-222, 2000.
- BACCHI, M. A.; FERNANDES, E. A. N. Quantu – design and development of a software package dedicated to k_0 -standardized NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.3, p.577-582, 2003.
- BARGAGLI, R.; MONACI, F.; BORGHINI, F.; BRAVI, F.; AGNORELLI, C. Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on *Hypnum cuessiforme* and *Parmelia caperata* in a former mining district in Italy. **Environmental Pollution**, v.116, p.279-287, 2002.
- BENNETT, J.P.; WETMORE, C.M. 16-Year trends in elements of lichens at Theodore Roosevelt National Park, North Dakota. **The Science of the Total Environment**, v.263, p.231-241, 2000.
- BERGAMASCHI, L.; RIZZIO, E.; GIAVERI, G.; PROFUMO, A.; LOPPI, S.; GALLORINI, M. Determination of baseline element composition of lichens using samples from high elevations. **Chemosphere**, v.55, p.933-939, 2004.
- BLAAUW, M. **The holistic analysis of gamma-ray spectra in instrumental neutron activation analysis**. Ph.D. dissertation. TU Delft: Delft University Press. 1993. 161p.
- BLEISE, A.; SMODIS, B. IAEA quality control studies on determining trace elements in bioindicators. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 259, n.3, p.425-429, 2004.
- BODE, P.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; GREENBERG, R.R. Metrology for chemical measurements and the position of INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, n.1, p.109-114, 2000.
- BOENING, D.W. Ecological effects, transport, and fate of mercury: a general review. **Chemosphere**, v.40, p.1335-1351, 2000.
- BREKKEN, A.; STEINNES, E. Seasonal concentrations of cadmium and zinc in native pasture plants: consequences for grazing animals. **Science of the Total Environment**, v.326, p.181-195, 2004.

BREULMANN, G.; MARKERT, B.; WECKERT, V.; HERPIN, U.; YONEDA, R.; OGINO, K. Heavy metals in emergent trees and pioneers from tropical forest with special reference to forest fires and local pollution sources in Sarawak, Malaysia. **The Science of the Total Environment**, v.285, p.107-115, 2002.

COCCARO, D.M.B.; SAIKI, M.; VASCONCELLOS, M.B.A.; MARCELLI, M.P. Evaluation of trace elements in different species of lichens by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.244, n.1, p.141-145, 2000.

ELIAS, C. **II Relatório científico do projeto “Bromélias para biomonitoração de elementos químicos na Mata Atlântica”**. Piracicaba: CENA/USP, 2005. 17p.

ELIAS, C.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; FRANÇA, E. J.; BACCHI, M. A. Seleção de epífitas acumuladoras de elementos químicos na Mata Atlântica. **Biota Neotropica**, v.6, n.1, 2006. Disponível em <<http://www.biotaneotropica.org.br/v6n1/pt/abstract?article+bn02106012006>>.

FERNANDEZ-TURIEL, J.L.; ACEÑOLAZA, P.; MEDINA, M.E.; LLORENS, J.F.; SARDI, F. Assessment of a smelter impact area using surface soils and plants. **Environmental Geochemistry and Health**, v.23, p.65-78, 2001.

FIGUEIRA, R.; SÉRGIO, C.; SOUSA, A.J. Distribution of trace metals in moss biomonitors and assessment of contamination sources in Portugal. **Environmental Pollution**, v.118, p.153-163, 2002.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F.S. Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1-2, p. 21-26, 2002.

FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; GANDOLFI, S. Mata de Santa Genebra, SP, Brazil: Can mineral cycling in urban forestry fragment reveal anthropogenic activities? Biomonitoring of Atmospheric Pollution with Emphasis on Trace Elements Biomap II, **IAEA Tecdoc**, v. 1338, p. 308-316, 2003a.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.49, p.579-592, 2004.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; VERBURG, T.G. Inorganic chemical composition of native trees of the Atlantic Forest. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.102, p.349-357, 2005.

- FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Analytical quality in environmental studies: uncertainty evaluation of chemical concentrations determined by INAA. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.49, p.101-106, 2006.
- FREITAS, M.C.; REIS, M.A.; MARQUES, A.P.; WOLTERBEEK, H. Th. Use of lichen transplants in atmospheric deposition studies. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.249, n.2, p.307-315, 2001.
- FURUKAWA, J.; KATAOKA, T.; NAKANISHI, T.M. A study of nutrient recycling in a plant – soil system using NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.244, n.2, p.283-287, 2000.
- GARCÍA, J.L.I.; MUÑOZ, B.E.L. Bromine determination by neutron activation analysis and its distribution in the atmosphere. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.253, n.3, p.531-536, 2002.
- GARTY, J.; TOMER, S.; LEVIN, T.; LEHR, H. Lichens as biomonitors around a coal-fired power station in Israel. **Environmental Research**, v.91, p.186-198, 2003.
- GENONI, P.; PARCO, V.; SANTAGOSTINO, A. Metal biomonitoring with mosses in the surroundings of an oil-fired power plant in Italy. **Chemosphere**, v.41, p.729-733, 2000.
- GRANEY, J.R.; DVONCH, J.T.; KEELER, G.J. Use of multi-element tracers to source apportion mercury in South Florida aerosols. **Atmospheric Environment**, v.38, p.1715-1726, 2004.
- GRODZINSKA, K.; FRONTASYEVA, M.; SZAREK-LUKASZEWSKA, G.; KLICH, M.; KUCHARSKA-FABIS, A.; GUNDORINA, S.F.; OSTROVNAYA, T.M. Trace element contamination in industrial regions of Poland studied by moss monitoring. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.87, p.255-270, 2003.
- HARJU, L.; SAARELA, K.-E.; RAJANDER, J.; LILL, J.-O.; LINDROOS, A.; HESELIUS, S.-J. Environmental monitoring of trace elements in bark of Scots pine by thick-target PIXE. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.189, p.163-167, 2002.
- HAUGLAND, T.; STEINNES, E.; FRONTASYEVA, M.V. Trace metals in soil and plants subjected to strong chemical pollution. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.137, p.343-353, 2002.
- HEDRICK, J. The global rare-earth cycle. **Journal of Alloys and Compounds**, v.225, p.609-618, 1995.
- HOPKE, P.K. Target transformation factor analysis as an aerosol mass apportionment method: a review and sensitivity study. **Atmospheric Environment**, v.22, p.1777-1792, 1988.

JALKANEN, L.; MÄKINEN, A.; HÄSÄNEN, E.; JUHANOJA, J. The effect of large anthropogenic particulate emissions on atmospheric aerosols, deposition and bioindicators in the eastern Gulf of Finland region. **The Science of the Total Environment**, v.262, p.123-136, 2000.

KAGAWA, M.; ISHIZAKA, Y.; OHTA, K. Sources of sulfate in winter aerosols over the Sea of Japan, as inferred from selenium composition. **Atmospheric Environment**, v.37, p.1593-1600, 2003.

KO, S.; AOKI, T.; KAWABATA, Y.; TAKADA, J.; KATAYAMA, Y. Neutron activation analysis and inductively coupled plasma-mass spectrometry for the determination of elements in tree stems. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.258, n.1, p.7-11, 2003.

KUIK, P.; BLAAUW, M.; SLOOF, J.E.; WOLTERBEEK, H.Th. The use of Monte-Carlo methods in factor analysis. **Atmospheric Environment**, v.27A, n.13, p.1967-1974, 1993.

LIU, P.L.; TIAN, J.L.; JERVIS, R.E.; LI, Y.Q. A preliminary study of background concentrations of elements in plants of Xizang Plateau. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.217, n.1, p.39-43, 1997.

MADEJÓN, P.; MARAÑÓN, T.; MURILLO, J.M. Biomonitoring of trace elements in the leaves and fruits of wild olive and holm oak trees. **Science of the Total Environment**, v.355, p.187-203, 2006.

MADEJÓN, P.; MARAÑÓN, T.; MURILLO, J.M.; ROBINSON, B. White poplar (*Populus alba*) as a biomonitor of trace elements in contaminated riparian forests. **Environmental Pollution**, v.132, p.145-155, 2004.

MARIA, Sh.P.; FIGUEIREDO, A.M.G.; CECCANTINI, Gr. Determination of the contents and distribution characteristics of rare earth elements in *Solanum lycocarpum* from tropical ecosystems in Brazil by INAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.244, n.2, p.303-306, 2000.

MARKERT, B. Inorganic chemical investigations in the Forest Biosphere Reserve near Kalinin, USSR. **Vegetatio**, v.95, p.127-135, 1991.

MARKERT, B. **Plants as Biomonitors: Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment**. Weinheim: VCH, 1993. 645p.

MARKERT, B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.45-61, 1995.

- MERTENS, J.; LUYSSAERT, S.; VERHEYEN, K. Use and abuse of trace metal concentrations in plant tissue for biomonitoring and phytoextraction. **Environmental Pollution**, v.138, p.1-4, 2005.
- MERTENS, J.; LUYSSAERT, S.; VERHEYEN, K. Comment on "In defense of plants as biomonitors of soil quality". **Environmental Pollution**, v.xx, p.1, 2006.
- MILLS, H.A.; BENTON JONES Jr., J. **Plant Analysis Handbook II**. Athens, Ga., USA : Micro-Macro Pub., 1996. p.6-54.
- OLIVEIRA, H.; FERNANDES, E.A.N.; FERRAZ, E.S.B. Determination of trace elements in tree rings of Pinus by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.217, n.1, p.125-129, 1997.
- OPYDO, J. Cathodic adsorptive stripping voltammetry for estimation of the forest area pollution with nickel and cobalt. **Mikrochimica Acta**, v.137, p.157-162, 2001.
- PACHECO, A.M.G.; FREITAS, M.C.; BARROS, L.I.C.; FIGUEIRA, R. Investigating tree barks as an air-pollution biomonitor by means of neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.249, n.2, p.327-331, 2001.
- PIRES, M.; QUEROL, X. Characterization of Candiota (South Brazil) coal and combustion by-product. **International Journal of Coal Geology**, v.60, p.57-72, 2004.
- PICHTEL, J.; KUROIWA, K.; SAWYERR, H.T. Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. **Environmental Pollution**, v.110, p.171-178, 2000.
- REIMANN, C.; KOLLER, F.; KASHULINA, G.; NISKAARA, H.; ENGLMAIER. Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants. **Environmental Pollution**, v.115, n.2, p.239-252, 2001.
- REIS, M.A. **Biomonitoring and assessment of atmospheric trace elements in Portugal. Ph.D. dissertation**. TU Delft: Delft University Press. 2001. 230p.
- RODRIGUES, R.R. **III Relatório científico do projeto "Diversidade, Dinâmica e Conservação de em Florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de Parcelas Permanentes"**. Piracicaba: ESALQ/USP, 2004. 327p.
- ROSSBACH, M.; JAYASEKERA, R.; KNIEWALD, G.; THANG, N.H. Large scale air monitoring: lichen vs. air particulate matter analysis. **The Science of the Total Environment**, v.232, p.59-66, 1999.

SAIKI, M.; HORIMOTO, L.K.; M.B.A. VASCONCELLOS, MARCELLI, M.P.; COCCARO, D.M.B. Survey of elemental concentrations in lichen samples collected from São Paulo State. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.249, n.2, p.317-320, 2001.

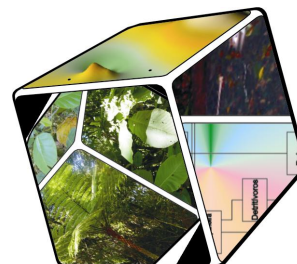
SAMECKA-CYMERMAN, A.; KEMPERS, A.J. Background concentrations of heavy metals in aquatic bryophytes used for biomonitoring in basaltic areas (a case study from central France). **Environmental Geology**, v.39, n.2, p.117-122, 1999.

SLOOF, J.E. **Environmental lichenology: biomonitoring trace element air pollution. Ph.D. dissertation.** TU Delft: Delft University Press. 1993. 191p.

STEINNES, E. A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals. **The Science of the Total Environment**, v.160/161, p.243-249, 1995.

WEDEPOHL, K.H. **Handbook of Geochemistry - II.** Berlin: Springer-Verlag, 1970. p. 30-I-6.

WOLTERBEEK, B. Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. **Environmental Pollution**, v.120, p.11-21, 2002.



13 COMPOSIÇÃO INTRÍNSECA DE ELEMENTOS QUÍMICOS DE PLANTAS

13.1 Considerações iniciais

A composição química intrínseca pode ser fundamentada na consideração realizada por alguns autores de que as concentrações de elementos químicos nas plantas não são somente determinadas pelas características do ambiente, nesse caso o solo como a principal fonte, mas também pela sua natureza inerente (Guha & Mitchell, 1965; Koyama et al., 1987; Markert, 1987; Breaulmann et al., 1998; Breaulmann et al., 1999). Desse modo, os organismos não refletem passivamente a composição química do meio em que se desenvolvem, ou seja, não são constituídos por proporções arbitrárias de elementos químicos. Por isso, conservam alguns desses elementos dentro de faixas estreitas de concentração, enquanto podem apresentar concentrações variáveis de outras espécies químicas (Sternner, 1995).

Plantas reconhecidamente possuem grande variação de elementos químicos em seus tecidos (Sternner, 1995). A quantificação dessa variação pode ser complexa devido à diversidade de espécies existentes, em que, em um específico hábita, as plantas podem desenvolver características próprias, constituindo morfotipo diferenciado (Guha & Mitchell, 1965). Contudo, como os tecidos não são formados exclusivamente por um único elemento, é possível que diversas substâncias químicas dentro de uma faixa de variação conhecida possam ser utilizadas para discriminar as espécies vegetais. Exemplos são encontrados na literatura para a discriminação de espécies pertencentes a diferentes famílias de plantas utilizando até 44 elementos químicos determinados simultaneamente (Breulmann et al., 1998; Breulmann et al., 1999).

Nesse caso, é comum a aplicação de análise multivariada a partir de componentes principais ou análise fatorial para a redução do número de variáveis e,

conseqüentemente, utilização dos resultados para a análise de agrupamento por meio de dendrogramas (França et al., 2004). Todavia, a análise multivariada das concentrações de elementos químicos nos tecidos vegetais pode levar a conclusões precipitadas no que tange a discriminação de espécies. Mainly (2004) demonstra a dificuldade de obter-se um único padrão de agrupamento a partir dos resultados dessas análises, já que a mesma análise realizada num conjunto de amostras aleatórias geradas a partir do conjunto original dos dados resulta num padrão de agrupamento totalmente diferente daquele encontrado anteriormente (Figura 13.1).

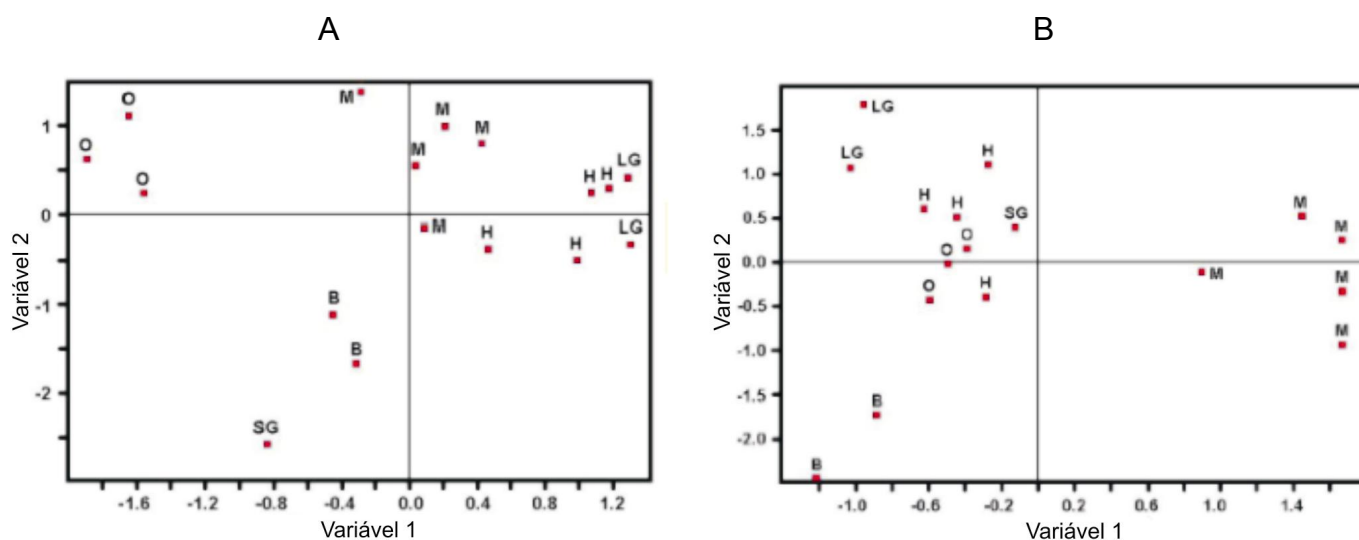


Figura 13.1 - A. Agrupamento obtido para um conjunto de dados a partir de análise multivariada. B. Agrupamento após a aplicação da Teoria da Aleatorização (*Randomization*) para amostras aleatórias geradas a partir do conjunto de dados original. Fonte: Mainly (2004)

De fato, o conhecimento da variabilidade dos dados é fundamental para a correta discriminação a partir das concentrações de elementos químicos. A análise fatorial pela técnica de Monte Carlo (transformação alvo) proporciona resultados mais confiáveis durante a análise multivariada, pois o erro das cargas fatoriais é calculado a partir da consideração da incerteza dos resultados nos cálculos (Kuik et al., 1993). Contudo, a propagação da incerteza para os valores dos fatores, cujos resultados são empregados na análise de discriminante (França et al., 2005), não foi ainda implementada. Esse fato

pode ser crucial na confiabilidade da discriminação das espécies vegetais realizada a partir dos valores dos fatores (França et al., 2005).

Por isso, técnicas estatísticas mais robustas mostram-se necessárias para o aumento da credibilidade da discriminação de espécies vegetais por meio da composição de elementos químicos. A discriminação está associada com a estimação de um parâmetro desconhecido como é o caso da média das concentrações químicas, proveniente de uma função de densidade de probabilidade normal. É sabido que esse parâmetro pode variar de acordo com o espaço amostral e, que nas técnicas estatísticas clássicas, dificilmente é levado em consideração. A inferência bayesiana soluciona esse problema calculando a distribuição *a posteriori* do parâmetro desejado, em que facilmente obtem-se o intervalo de credibilidade ou a região HPD (*highest posterior density*) desse parâmetro. Aqui, vale ressaltar que esse intervalo é interpretado em termos probabilísticos, ou seja, considerando um nível de significância de 5%, a inferência bayesiana permite associar a ocorrência do parâmetro no intervalo dado em nível de 95% de confiança. Essa interpretação difere do intervalo de confiança clássico, pois esse conceito está relacionado com a repetição do experimento num número de vezes definido, sendo que é esperada a ocorrência desse parâmetro no intervalo de confiança em 95% dos casos (Paulino et al., 2003).

Nesse capítulo foi demonstrada a aplicabilidade da composição química encontrada nas folhas para a discriminação das espécies vegetais de diferentes famílias a partir de inferência bayesiana para a obtenção das regiões HPD das concentrações de elementos químicos.

13.2 Metodologia

13.2.1 Conjunto de dados

Conforme discutido no capítulo 8. Compartimento folha, não há indícios estatísticos em nível de 95% de confiança da sazonalidade das concentrações de elementos químicos determinados nas folhas das espécies. Desse modo, pôde-se agrupar os dados das concentrações de elementos químicos por espécies vegetais considerando as diversas épocas de coleta (março de 2003, janeiro de 2004 e julho de

2004). A Tabela 13.1 mostra as espécies estudadas, assim como o número de amostras utilizado na análise.

Tabela 13.1 - Espécies arbóreas da parcela permanente do Parque Estadual Carlos Botelho para a discriminação a partir das concentrações de elementos químicos. As amostras de diferentes épocas de coleta foram agrupadas dependendo da disponibilidade de resultados para cada espécie

Espécie	Família	Abreviatura	Número amostras
<i>Alsophila sternbergii</i>	Cyathecaceae	Aste	9
<i>Bathysa australis</i>	Rubiaceae	Baus	30
<i>Calycorectes australis</i>	Myrtaceae	Caus	16
<i>Chrysophyllum innornatum</i>	Sapotaceae	Cinn	8
<i>Chrysophyllum viride</i>	Sapotaceae	Cvir	21
<i>Coussarea contracta</i>	Rubiaceae	Ccon	7
<i>Endlicheria paniculata</i>	Lauraceae	Epan	22
<i>Eugenia cuprea</i>	Myrtaceae	Ecup	28
<i>Eugenia melanogyna</i>	Myrtaceae	Emna	19
<i>Eugenia mosenii</i>	Myrtaceae	Emii	17
<i>Euterpe edulis</i>	Arecaceae	Eedu	45
<i>Garcinia gardneriana</i>	Clusiaceae	Ggar	30
<i>Gomidesia flagellaris</i>	Myrtaceae	Gfla	28
<i>Guapira opposita</i>	Nyrtaginaceae	Gopp	27
<i>Hyeronima alchorneoides</i>	Euphorbiaceae	Halc	30
<i>Marlierea suaveolens</i>	Myrtaceae	Msua	19
<i>Marlierea tomentosa</i>	Myrtaceae	Mtom	12
<i>Neomitranthes glomerata</i>	Myrtaceae	Nglo	19
<i>Rudgea jasminoides</i>	Rubiaceae	Rjas	18
<i>Tetrastylidium grandifolium</i>	Olacaceae	Tgra	27
<i>Virola bicuhyba</i>	Myristicaceae	Vbic	29

13.2.2 Inferência bayesiana

Contextualização

Suponha-se que de uma população X observa-se uma amostra x , ou seja, $X = x$. Considerando um elemento qualquer da função de densidade de probabilidade de x seja $f(x|\theta)$, sendo θ o parâmetro desconhecido, do qual se deseja fazer inferências. Atribuindo-se uma distribuição *a priori* $h(\theta)$, o Teorema de Bayes para funções de densidade conduz à Equação (1):

$$h(\theta|x) = \frac{f(x|\theta)h(\theta)}{\int_{\Theta} f(x|\theta)h(\theta)}, \theta \in \Theta \quad (1)$$

na qual $h(\theta|x)$ é a distribuição a posteriori de θ depois de saber-se que $X = x$. Assim, levando em consideração a informação contida nos dados x , a atitude inicial fornecida pelo pesquisador, caracterizada por $h(\theta)$, é modificada passando para uma nova distribuição resultante em $h(\theta|x)$, ou a distribuição *a posteriori* de θ dado x (Paulino et al., 2003). A distribuição *a posteriori* é o elemento fundamental que serve de base ao desenvolvimento de toda a inferência bayesiana. O componente $\int_{\Theta} f(x|\theta)h(\theta)$ é a distribuição marginal de X . Seu cálculo nem sempre é fácil, sendo métodos computacionais fundamentais na inferência bayesiana (Paulino et al., 2003).

Inferências no modelo normal com ambos os parâmetros desconhecidos

Considerando-se as concentrações dos elementos químicos $(C_1, C_2, \dots, C_i)$ e a variável $Z = C_{i-1} - C_i$, é plausível a afirmação que Z possui distribuição normal com média μ e variância σ^2 , ou seja, o termo $f(x|\theta) = f(z|\mu, \sigma^2)$ da Equação (1). A distribuição *a priori* para (μ, σ^2) é admitida a partir da aplicação da regra de Jeffreys uniparamétrica e da independência *a priori* admitida entre μ e σ^2 . Detalhes algébricos da regra de Jeffreys podem ser consultados em Paulino et al. (2003).

$$h(\mu, \sigma^2) \propto (\sigma^2)^{-1} \quad (2)$$

Aplicando-se a Equação (1), tem-se que as distribuições marginais *a posteriori* para μ e σ^2 como sendo funções de densidade de probabilidade t de Student e Qui-quadrado invertida, respectivamente, representadas por:

$$\begin{aligned} \mu | z &\sim t_{(n-1)}(\bar{z}, s / \sqrt{n}) \\ \sigma^2 | z &\sim \chi^{-2}_{(n-1)}, \Psi = (n-1)s^2 + n(\mu - \bar{z})^2 \end{aligned} \quad (3)$$

nas quais s corresponde ao desvio padrão relacionado à média $\bar{z}$. Obviamente, somente a estimação de μ é suficiente para a aplicação de concentrações de elementos químicos para a discriminação de espécies. Vale ressaltar que, diferentemente de outros métodos estatísticos, a inferência bayesiana calcula uma função de densidade de probabilidade para o parâmetro de interesse.

Teste de hipóteses e regiões HPD

A partir da distribuição *a posteriori* de μ , facilmente obtém-se as regiões HPD em nível de 95% de confiança, permitindo a comparação direta dessas regiões para averiguar as diferenças significativas em nível de 95% de confiança entre as concentrações de elementos químicos. As regiões HPD dessa função foram obtidas a partir do programa de computador First Bayes, versão 1.3 (Haggan, 2005). Assim, a discriminação ocorreu baseada na diferença entre elementos químicos dois a dois de modo a levar em consideração as covariâncias nos cálculos. Isso é extremamente importante para a análise devido às correlações observadas de elementos químicos nas folhas das espécies (Capítulo 7. Análise fatorial e Capítulo 8. Compartimento Folha).

Nesse estudo, foi facilmente demonstrado que com 11 das 91 combinações possíveis $\left(\binom{14}{2} = 91\right)$ foi realizada a discriminação das 21 espécies arbóreas por meio das concentrações de Ba, Br, Ce, Co, Cs, Fe, K, La, Na, Rb, Sc, Sm, Sr e Zn das folhas. As combinações foram testadas em cascata, ou seja, a discriminação pode ter

sido dependente de diversos elementos químicos simultaneamente. Exemplo de validação do método foi realizado a partir da classificação da comparação de uma espécie sabidamente diferente (*Nectranda membranaceae*) coletada erroneamente como se pertencesse a espécie *Tetrastylidium grandifolium*.

13.3 Resultados e discussão

13.3.1 Discriminação

A Figura 13.2 mostra a separação das espécies vegetais pelas diferenças entre Ba e Br em um grupo formado por *Chrysophyllum viride*, *Chrysophyllum innornatum*, ambos pertencentes ao mesmo gênero, e *Coussarea contracta*, enquanto as demais espécies estão no outro grupo. A partir dessa primeira etapa, as diferenças entre Br e Ce possibilitaram a discriminação de *Alsophila sternbergii*, *Coussarea contracta*, *Chrysophyllum viride* e *Chrysophyllum innornatum* (Figura 13.3). Além disso, as espécies foram separadas em dois grupos (Azul: *Eugenia mosenii*, *Gomidesia flagellaris*, *Tetrastylidium grandifolium*, *Eugenia cuprea*, *Guapira opposita*, *Eugenia melanogyna* e *Rudgea jasminoides*; Amarelo: demais espécies). Considerando a acumulação de alguns elementos pelas espécies vegetais, as diferenças entre Ce e Co discriminaram *Garcinia gardneriana*, *Eugenia melanogyna* e *Eugenia mosenii* (Figura 13.4). Considerando os grupos anteriormente encontrados na Figura 13.3 e as espécies já discriminadas, houve rearranjo das espécies em três grupos distintos em se tratando das diferenças entre Co e Cs (grupo Rosa formado pelas espécies *Tetrastylidium grandifolium*, *Rudgea jasminoides* e *Guapira opposita*; grupo Azul contendo *Gomidesia flagellaris* e *Eugenia cuprea*; grupo Amarelo: demais espécies) como mostra a Figura 13.5. Na Figura 13.6 referente às diferenças entre Cs e Fe, *Eugenia cuprea* e *Gomidesia flagellaris* do grupo Azul foram discriminadas entre si. O grupo Rosa da Figura 13.6 teve a espécie *Guapira opposita* discriminada, enquanto no grupo Amarelo *Bathysa australis* foi devidamente discriminada das demais espécies a partir das diferenças entre Fe e K (Figura 13.7). As espécies ainda não discriminadas foram mantidas nos grupos Amarelo (*Calycorectes australis*, *Endlicheria paniculata*, *Virola bicuhyba*, *Neomitranthes glomerata*, *Euterpe edulis*, *Marlierea suaveolens* e *Marlierea tomentosa*) e Azul (*Rudgea jasminoides* e *Tetrastylidium grandifolium*).

A ordenação das espécies com relação à constituição química gerou resultados interessantes, em que espécies de um mesmo gênero como *Chrysophyllum* (Figura 13.2) e *Marlierea* localizam-se próximas uma das outras. Contudo, isso não foi observado para as espécies do gênero *Eugenia*, no qual *Eugenia cuprea* possui composição química diferenciada, isolando-se de *Eugenia mosenii* e *Eugenia melanogyna* no grupo Amarelo da Figura 13.4 devido à baixa concentração de Ce nas folhas. Entretanto, as espécies da Família Rubiaceae, ou seja, *Bathysa australis*, *Coussarea contracta* e *Rudgea jasminoides*, revelaram composição química extremamente diferenciada, o que as distanciou umas das outras na análise. Cabe ressaltar que existiu dificuldade na classificação das espécies *Coussarea contracta* e *Rudgea jasminoides* por atributos morfológicos na parcela permanente.

De acordo com as diferenças entre K e La da Figura 13.8, *Calycorectes australis* foi separada das demais espécies do grupo Amarelo anteriormente definido (Figura 13.7). Contudo, não foi ainda possível a discriminação das demais espécies dos grupos Amarelo (*Marlierea tomentosa*, *Marlierea suaveolens*, *Euterpe edulis*, *Neomitranthes glomerata*, *Virola bicuhyba* e *Endlicheria paniculata*) e Azul (*Tetrastylidium grandifolium* e *Rudgea jasminoides*). Interessante visualizar que, ao utilizar-se das diferenças entre Na e Rb da Figura 13.9, as espécies do grupo Amarelo foram subdivididas em dois outros grupos (Amarelo: *Euterpe edulis*, *Endlicheria paniculata*, *Marlierea suaveolens* e *Marlierea tomentosa*; Rosa: *Neomitranthes glomerata* e *Virola bicuhyba*). Desse modo, três grupos foram formados, cujas espécies não foram ainda discriminadas (Figura 13.9). Com êxito, as espécies *Marlierea tomentosa*, *Tetrastylidium grandifolium* e *Rudgea jasminoides* foram discriminadas de acordo com as diferenças entre Rb e Sc (Figura 13.10). Vale ressaltar que, de acordo com o Capítulo 6 Contaminação da superfície de folhas, as concentrações de Ce, Fe, Sc e Sm tiveram a contribuição da terra aderida subtraída. Considerando as diferenças médias entre Sm e Sr e as regiões HPD da Figura 13.11, as espécies *Euterpe edulis*, *Neomitranthes glomerata* e *Virola bicuhyba* foram discriminadas. Utilizando-se das diferenças entre Ba e K (Figura 13.12), as espécies *Endlicheria paniculata* e *Marlierea tomentosa* remanescentes foram satisfatoriamente separadas.

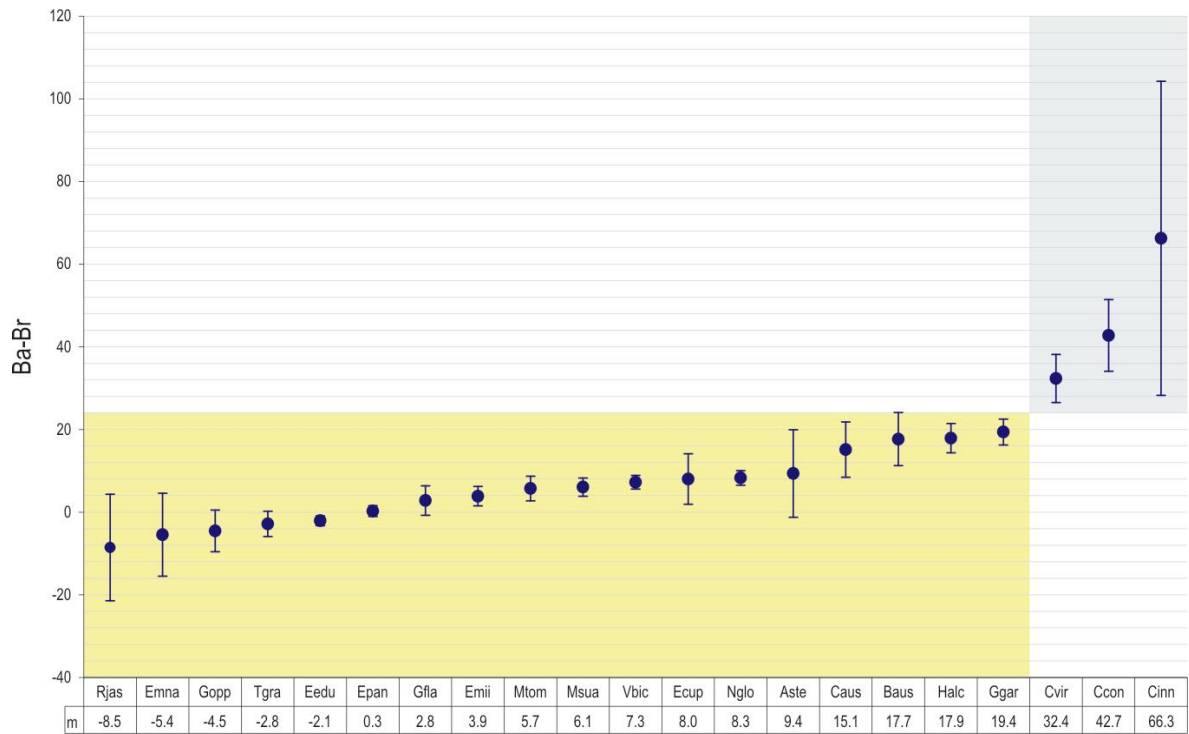


Figura 13.2 - Diferenças médias e regiões HPD 95% (*highest posteriori density*) entre as concentrações Ba e Br encontradas nas folhas das espécies arbóreas

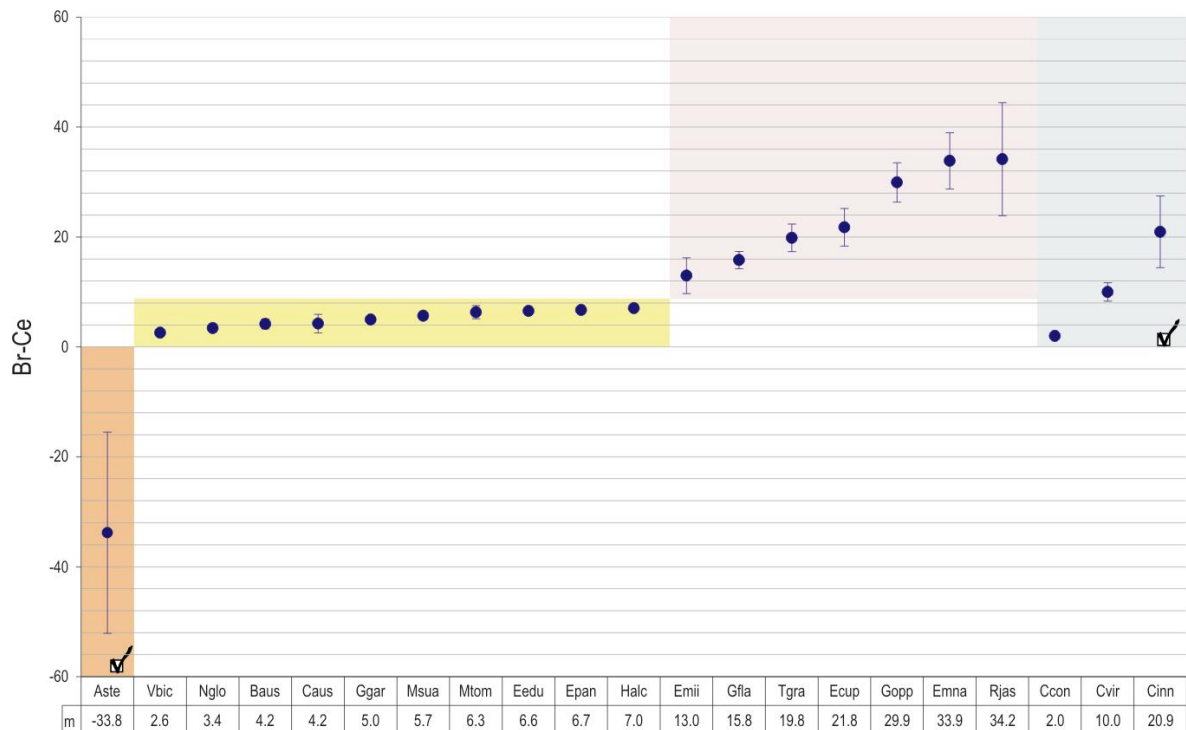


Figura 13.3 - Diferenças médias e regiões HPD 95% (*highest posteriori density*) entre as concentrações de Br e Ce encontradas nas folhas das espécies arbóreas. ✓ = espécie (s) satisfatoriamente separada (s) das demais em nível de 95% de confiança

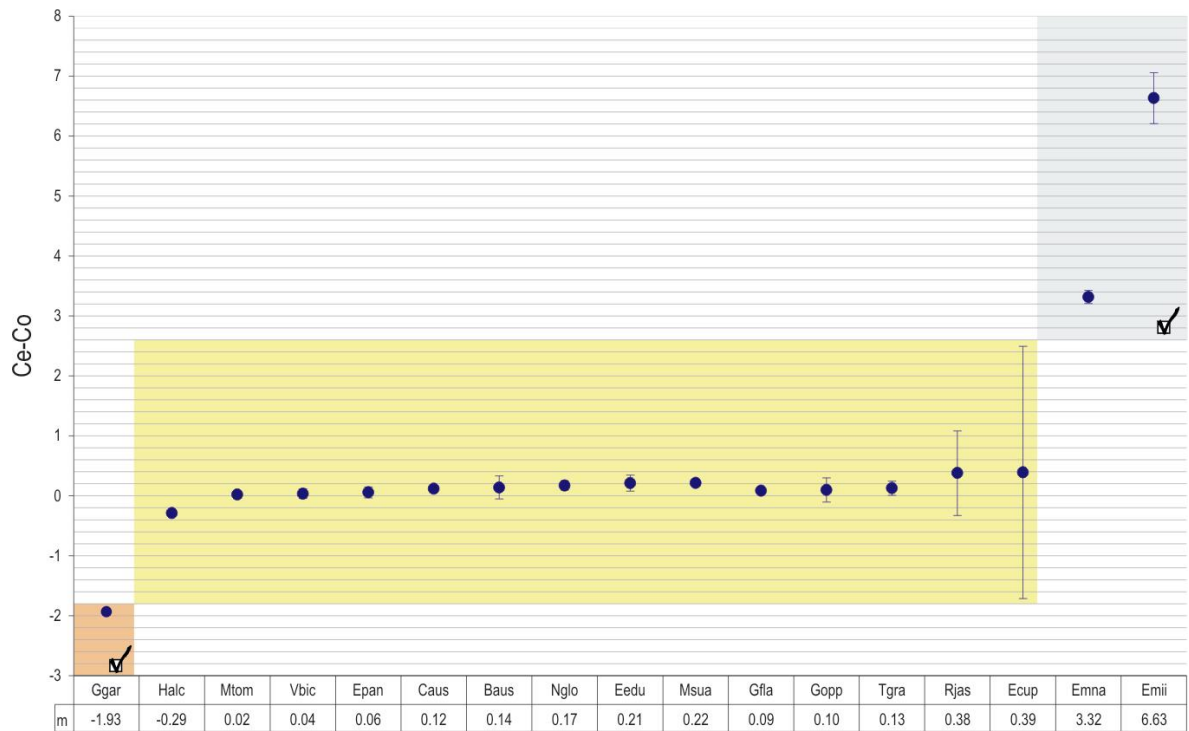


Figura 13.4 - Diferenças médias e regiões HPD 95% (*highest posteriori density*) entre as concentrações de Ce e Co encontradas nas folhas das espécies arbóreas. ✓ = espécie (s) satisfatoriamente separada (s) das demais em nível de 95% de confiança

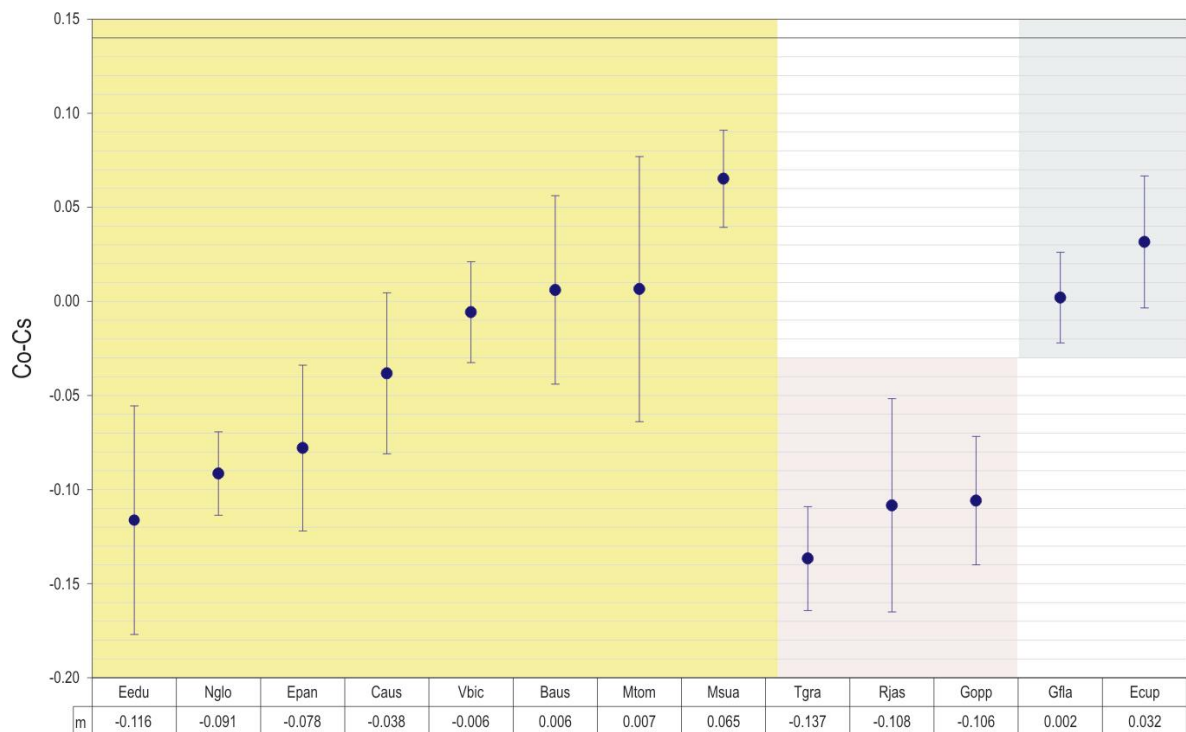


Figura 13.5 - Diferenças médias e regiões HPD 95% (*highest posteriori density*) entre as concentrações de Ce e Co encontradas nas folhas das espécies arbóreas

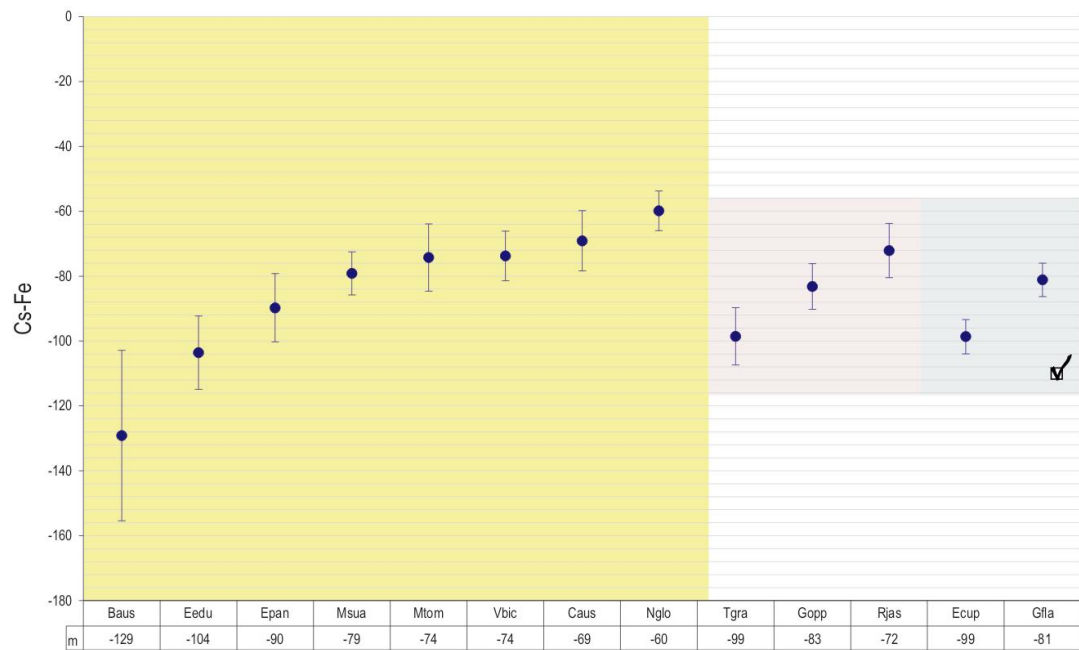


Figura 13.6 - Diferenças médias e regiões HPD 95% (*highest posteriori density*) entre as concentrações de Cs e Fe encontradas nas folhas das espécies arbóreas. ✓ = espécie (s) satisfatoriamente separada (s) das demais em nível de 95% de confiança

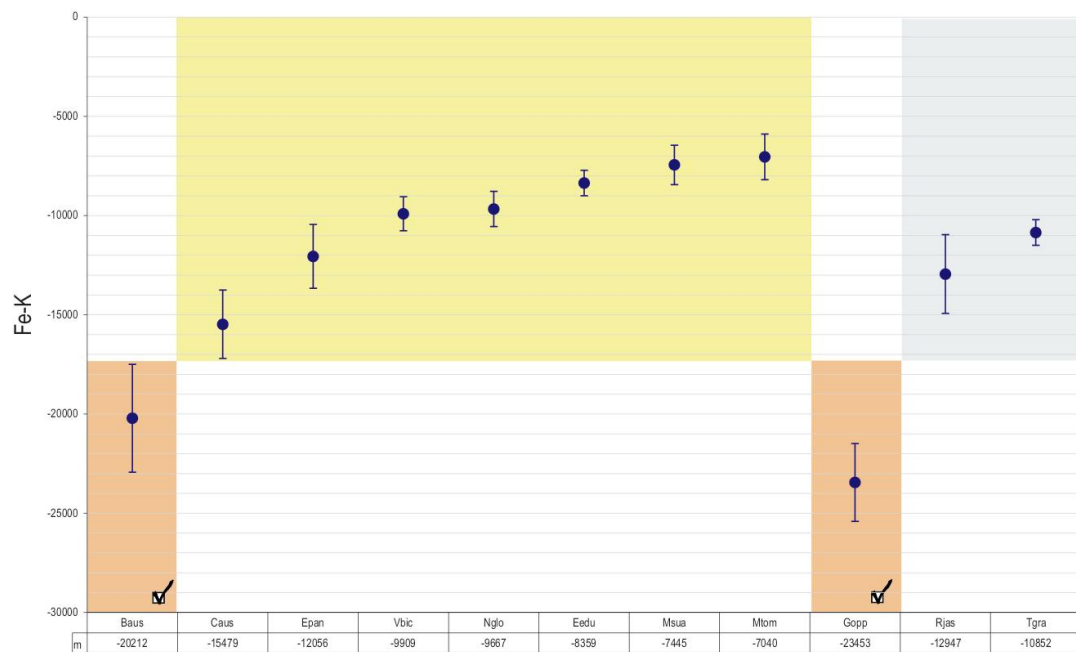


Figura 13.7 - Diferenças médias e regiões HPD 95% (*highest posteriori density*) entre as concentrações de Fe e K encontradas nas folhas das espécies arbóreas. ✓ = espécie (s) satisfatoriamente separada (s) das demais em nível de 95% de confiança

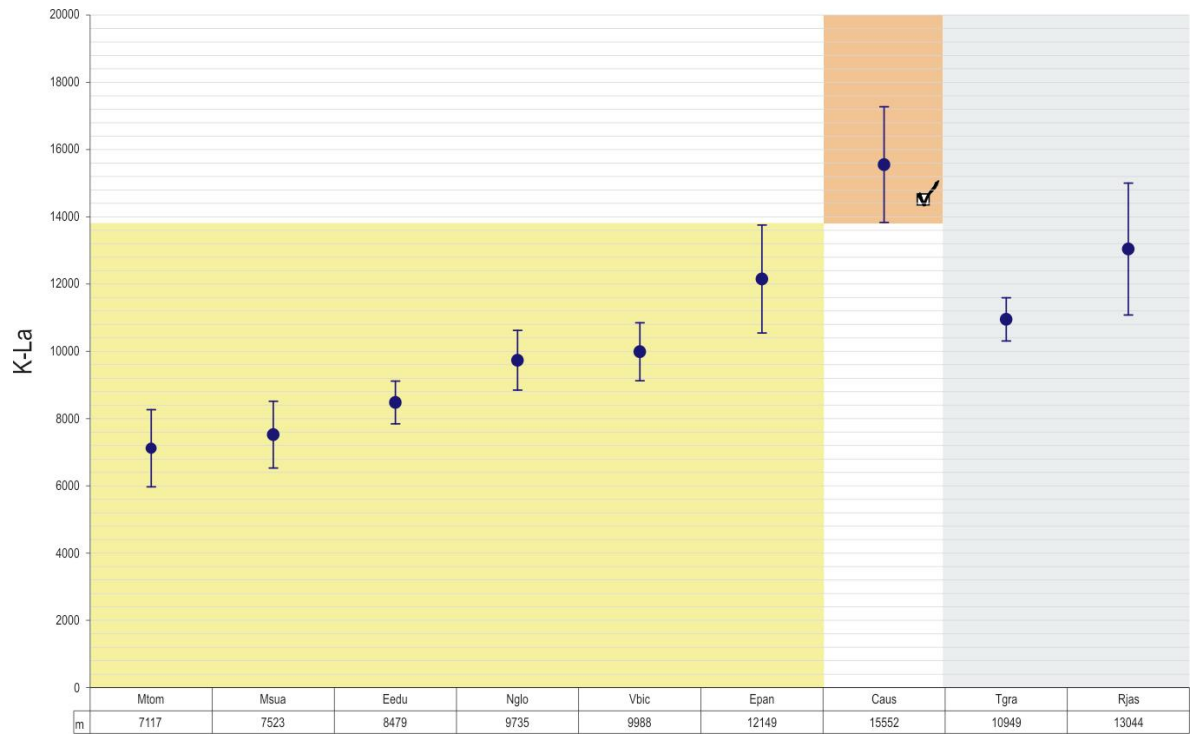


Figura 13.8 - Diferenças médias e regiões HPD 95% (*highest posteriori density*) entre as concentrações de K e La encontradas nas folhas das espécies arbóreas. ✓ = espécie (s) satisfatoriamente separada (s) das demais em nível de 95% de confiança

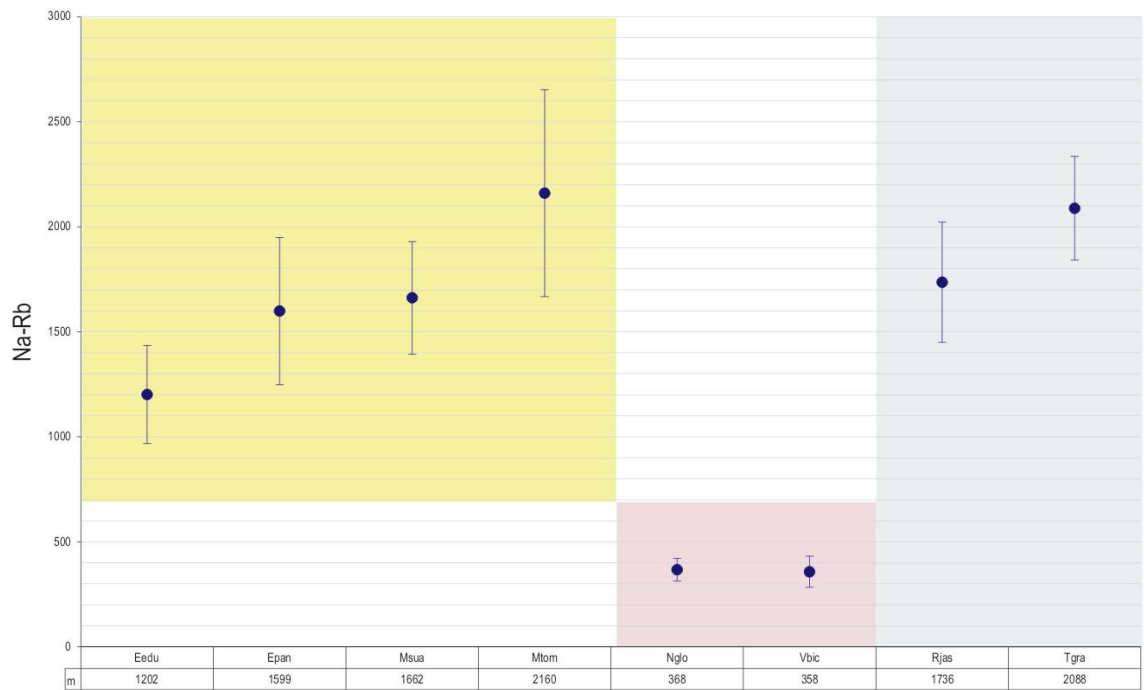


Figura 13.9 - Diferenças médias e regiões HPD 95% (*highest posteriori density*) entre as concentrações de Na e Rb encontradas nas folhas das espécies arbóreas

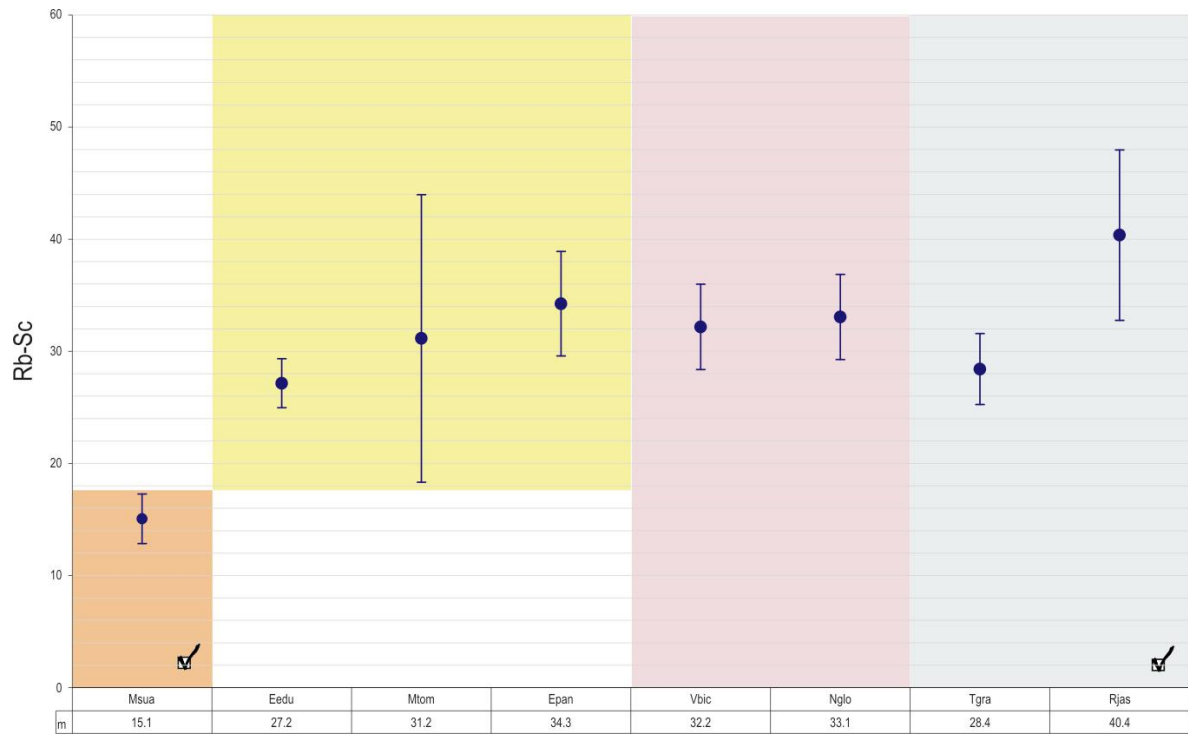


Figura 13.10 - Diferenças médias e regiões HPD 95% (*highest posteriori density*) entre as concentrações de K e La encontradas nas folhas das espécies arbóreas. ✓ = espécie (s) satisfatoriamente separada (s) das demais em nível de 95% de confiança

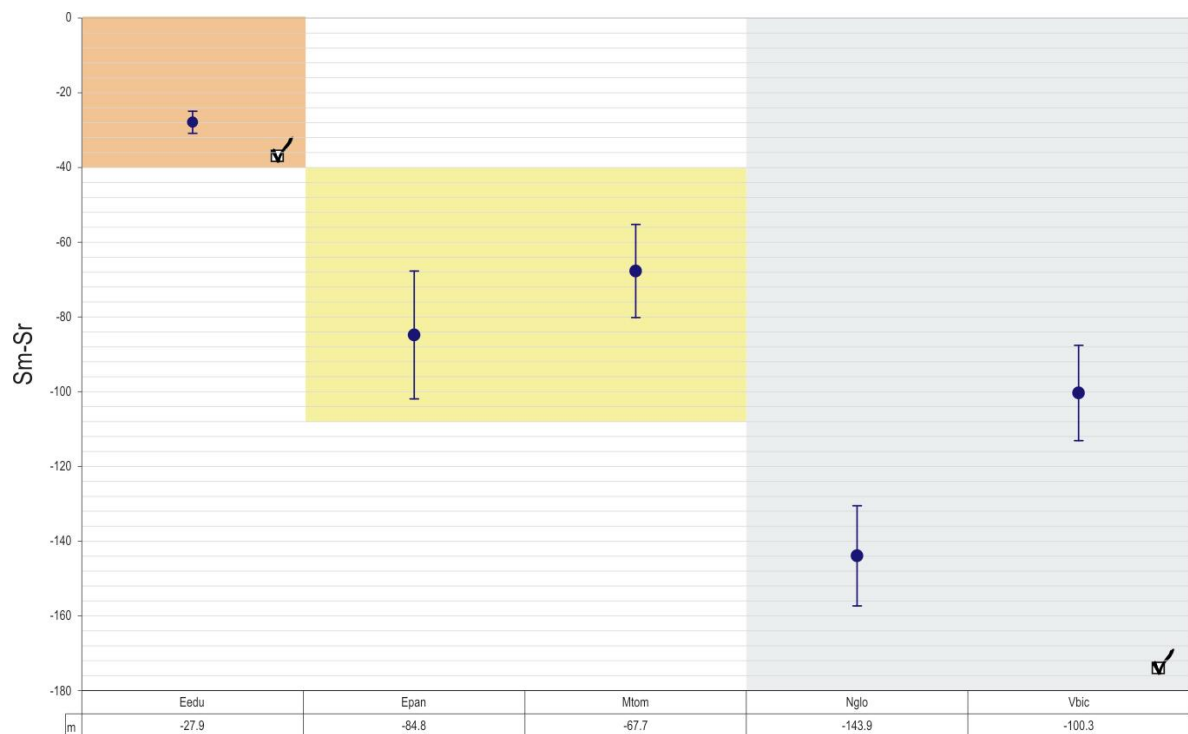


Figura 13.11 - Diferenças médias e regiões HPD 95% (*highest posteriori density*) entre as concentrações de Na e Rb encontradas nas folhas das espécies arbóreas

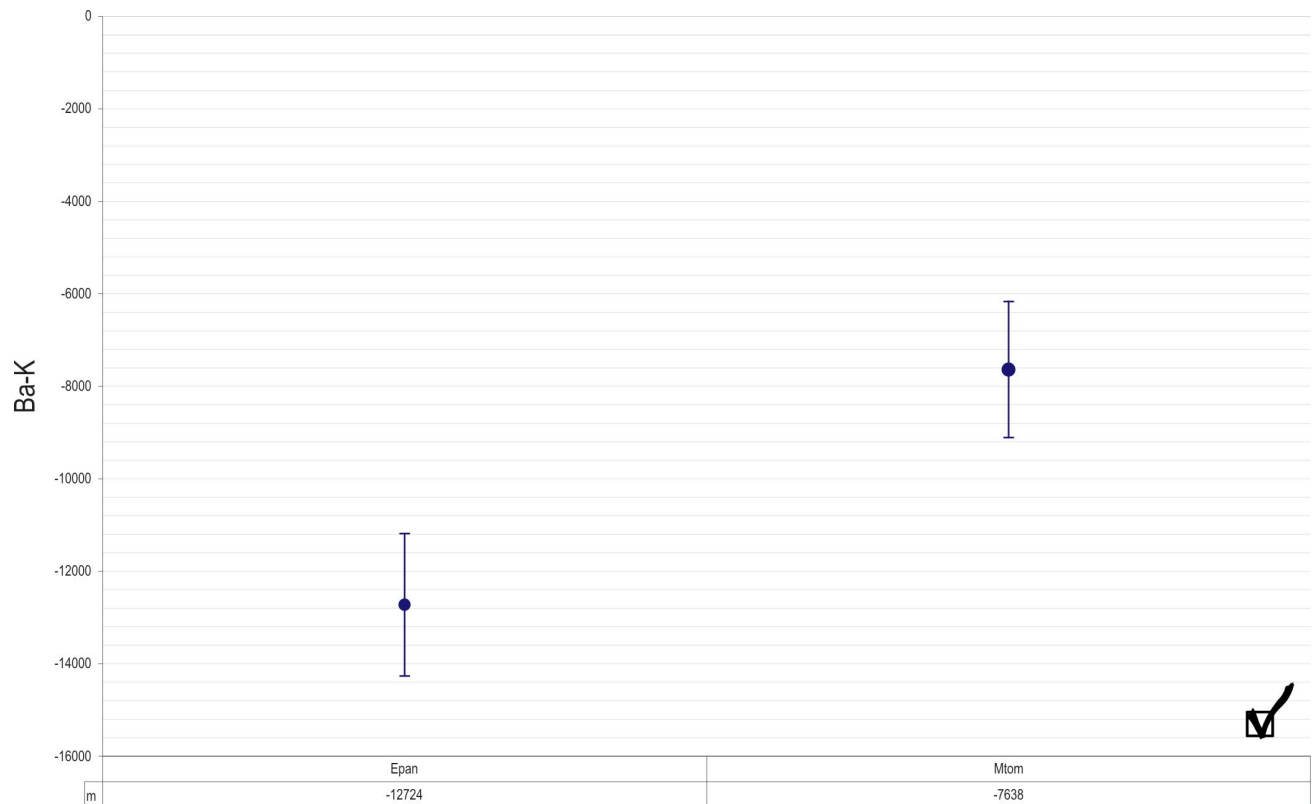


Figura 13.12 - Diferenças médias e regiões HPD 95% (*highest posteriori density*) entre as concentrações de Ba e K encontradas nas folhas das espécies arbóreas. ✓ = espécie satisfatoriamente separada das demais em nível de 95% de confiança

13.3.2 Validação

A espécie *Nectandra membranaceae* na ocasião da coleta foi erroneamente coletada como sendo um indivíduo de *Tetrastylidium grandifolium*. Por essa razão, compararam-se a região HPD utilizada anteriormente na discriminação de *Tetrastylidium grandifolium* e as diferenças médias entre Rb e Sc nas folhas de *Nectandra membranaceae*, referente a três épocas distintas de coleta (Figura 13.13). As diferenças dessa espécie não estiveram no interior das regiões HPD, apontando para a não classificação de *Nectandra membranaceae* como sendo um indivíduo de *Tetrastylidium grandifolium*.

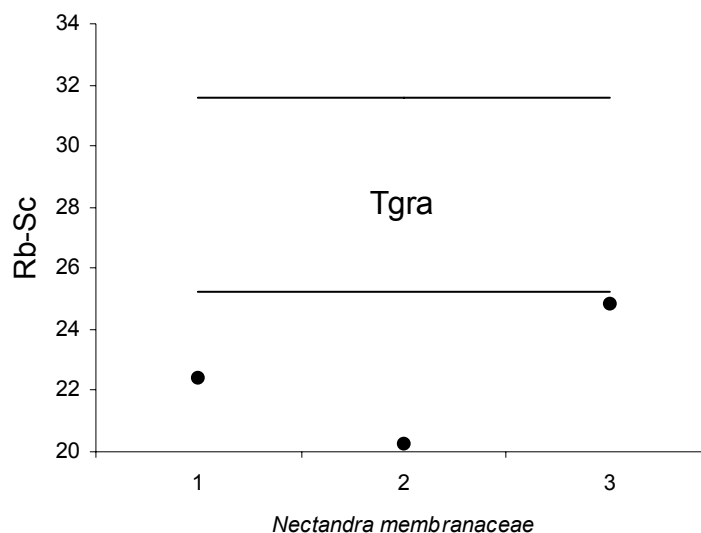


Figura 13.13 - Comparação entre a região HPD utilizadas na discriminação de *Tetrastylum grandifolium* (Tgra) e as diferenças entre Rb e Sc encontradas nas folhas de *Nectandra membranaceae*

13.4 Conclusões

A aplicação da inferência bayesiana para a discriminação das espécies vegetais a partir da composição de elementos químicos de folhas foi realizada com êxito. Obteve-se, ainda, resultado interessante na validação da região HPD estabelecida para a espécie *Tetrastylidium grandifolium*. Contudo, estudos mais aprofundados são necessários considerando a alta diversidade das espécies vegetais, assim como a diversidade de elementos químicos passíveis de determinação nas folhas.

13.5 Referências bibliográficas

- BREAU LMANN, G.; OGINO, K.; NINOMIYA, I.; ASHTON, P.S.; LA FRANKIE, I.V.; LEFFLER, U.S.; WECKERT, V.; LIETH, H.; KONSCHAK, R.; MARKERT, B. Chemical characterisation of Dipterocarpaceae by use of chemical fingerprinting – a multielement approach at Sarawak, Malaysia. **The Science of the Total Environment**, v.215, p.85-100, 1998.
- BREAU LMANN, G.; OGINO, K.; MARKERT, B.; LEFFLER, U.S.; HERPIN, U.; WECKERT, V.; KONSCHAK, R.; KIKUGAWA, Y.; OHKUBO, T. Compasion of chemical elements in Dipterocarpaceae and Euphorbiaceae from a tropical rain forest in Sarawak, Malaysia. **The Science of the Total Environment**, v.225, p.231-240, 1999.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.49, p.579-592, 2004.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; VERBURG, T.G. Inorganic chemical composition of native trees of the Atlantic Forest. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.102, p.349-357, 2005.

GUHA, M.M.; MITCHELL, R.L. The trace and major element composition of the leaves of some deciduous trees. I. Sampling techniques. **Plant and Soil**, v.23, n.3, p.323-338, 1965.

KOYAMA, M.; SHIRAKAWA, M.; TAKADA, J.; KATAYAMA, Y.; MATSUBARA, T. Trace elements in land plants: concentrations ranges and accumulators of rare earths, Ba, Ra, Mn, Fe, Co and heavy halogens. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.112, n.2, p.489-506, 1987.

KUIK, P.; BLAAUW, M.; SLOOF, J.E.; WOLTERBEEK, H.Th. The use of Monte-Carlo methods in factor analysis. **Atmospheric Environment**, v.27A, n.13, p.1967-1974, 1993.

MAINLY, B. F. J. **Randomization, bootstrap and Monte Carlo methods in Biology**. New Zealand: Chapman & Hall/CRC, 2004. 330p.

MARKERT, B.; The pattern of distribution of lanthanide elements in soils and plants. **Phytochemistry**, v.26, p.3167-3170, 1987.

PAULINO, C.D.; TURKMAN, M.A.A.; MURTEIRA, B. Estatística bayesiana. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2003. 446p.

STERNER, R.W. Elemental stoichiometry of species in ecosystems. In: JONES, C.G.; LAWTON, J.H. (eds.) **Linking species & ecosystems**. New York: Chapman & Hall, 1995. p.240-252.

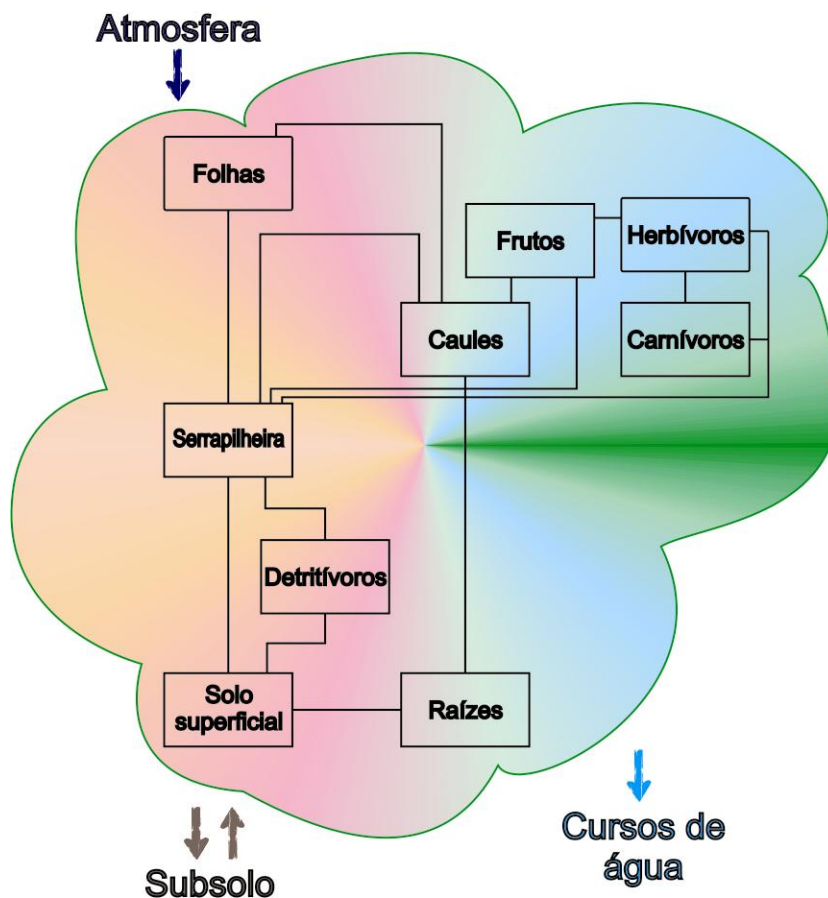


Figura 14.1 – Modelo sistêmico do ecossistema tropical mostrando os compartimentos orgânicos e inorgânicos. Adaptado de Golley et al. (1978)

O solo é um dos maiores estoques abióticos de elementos químicos (Golley et al., 1978; Kabata-Pendias, 2004) e tem papel fundamental na instalação do ecossistema florestal (Jordan, 1985). Diretamente relacionadas ao solo, as folhas caracterizam-se por grande atividade na ciclagem de elementos químicos (Hamilton, 1995), embora sua biomassa seja consideravelmente menor em comparação com os outros órgãos das plantas (caule e raízes). Além da sua importância na ciclagem, as folhas são empregadas para a avaliação da condição nutricional de florestas (Clément, 1995; Hamilton, 1995; Schleppi et al., 2000) e para a biomonitoração de poluição atmosférica de ecossistemas (Aidid, 1988; Reimann et al., 2001; França et al., 2002; França et al., 2003a; França et al., 2004; França et al., 2005). As folhas também representam até 90% do material vegetal depositado na forma de serrapilheira (Golley et al., 1978; Moraes et al., 1999). Por meio desse último compartimento, ocorre o retorno de elementos químicos ao solo

(Moraes et al., 1999), constituindo um dos processos movimentadores de elementos químicos no sistema (Jordan, 1985).

O estudo de ciclagem de elementos químicos é bastante complexo e, na maioria das vezes, torna-se necessário completa retirada dos organismos do ecossistema para a quantificação da biomassa dos compartimentos (Golley et al, 1978). Por se tratar de pesquisa em parcelas permanentes de unidades de conservação, este trabalho foi desenvolvido nos compartimentos serrapilheira, solo e folha, considerando as espécies arbóreas mais abundantes como maiores contribuidoras para a ciclagem de elementos químicos. A atmosfera foi avaliada indiretamente pela análise de folhas de bromélias epifíticas por Elias et al. (2006).

Diferentemente dos estudos de ciclagem usuais, a aplicação da técnica de análise por ativação neutrônica instrumental - INAA ampliou a gama de elementos químicos avaliados. Elementos essenciais, traços e de alguma importância ambiental como As, Ba, Cd, Cl, Co, Cu, Hg, Mn, Sb, Se, Th e Zn (Swaine, 2000) tiveram suas concentrações determinadas nos compartimentos, possibilitando a avaliação de suas transferências no ecossistema. O reservatório de elementos químicos nos compartimentos estudados foi estimado a partir de dados de biomassa disponíveis para a Mata Atlântica (Moraes et al., 1999).

14.2 Metodologia

14.2.1 Amostragem

As folhas das espécies arbóreas mais abundantes (Tabela 14.1) foram coletadas em março de 2003 (a), janeiro (b), julho (c) e novembro (d) de 2004 na parcela permanente do Parque Estadual Carlos Botelho – PECB. Amostras simples de cerca de 200 árvores (10 indivíduos por espécie) foram encaminhadas para análise nas coletas (a), (b) e (c), enquanto folhas de 50 indivíduos (5 árvores por espécie) compuseram amostras compostas referentes à coleta (d). A amostragem do solo foi realizada nas profundidades de 0–10 cm e 10-30 cm em pontos distribuídos em cruz sob a projeção das copas das árvores. As amostras de serrapilheira foram coletadas utilizando redes projetadas acima do solo nos meses de agosto e setembro de 2004.

Tabela 14.1 - Espécies arbóreas mais abundantes da parcela permanente do Parque Estadual Carlos Botelho avaliadas no estudo de ciclagem de elementos químicos

Nome	Família
<i>Alsophila sternbergii</i> *	Cyatheaceae
<i>Bathysa australis</i>	Rubiaceae
<i>Calycorectes australis</i>	Myrtaceae
<i>Chrysophyllum innornatum</i>	Sapotaceae
<i>Chrysophyllum viride</i>	Sapotaceae
<i>Coussarea contracta</i>	Rubiaceae
<i>Endlicheria paniculata</i>	Lauraceae
<i>Eugenia cuprea</i>	Myrtaceae
<i>Eugenia melanogyna</i>	Myrtaceae
<i>Eugenia mosenii</i>	Myrtaceae
<i>Euterpe edulis</i>	Arecaceae
<i>Garcinia gardneriana</i>	Clusiaceae
<i>Gomidesia flagellaris</i>	Myrtaceae
<i>Guapira opposita</i>	Nyctaginaceae
<i>Hyeronima alchorneoides</i>	Euphorbiaceae
<i>Marlierea suaveolens</i>	Myrtaceae
<i>Marlierea tomentosa</i>	Myrtaceae
<i>Nectandra membranacea</i>	Lauraceae
<i>Neomitranthes glomerata</i>	Myrtaceae
<i>Rudgea jasminoides</i>	Rubiaceae
<i>Tetrastylidium grandifolium</i>	Olacaceae
<i>Virola bicuhyba</i>	Myristicaceae

* na coleta de janeiro (b) de 2004 não foram consideradas as hastes das folhas

14.2.2 Determinação de elementos químicos

As folhas coletadas em (a), (b) e (c) foram lavadas em água de torneira, seguindo-se de secagem à 60 °C em estufa até peso constante, com conseguinte redução de granulometria até 0,5 mm em moinho de rotor de titânio. As amostras de solos foram secas em estufa de circulação forçada à 105 °C até peso constante, seguido de redução de granulometria (1 mm) em moinho de disco orbital. Após a homogeneização, porções analíticas de aproximadamente 200 mg foram transferidas para cápsulas de polietileno de elevada pureza fabricadas especialmente para irradiação com nêutrons pela Vrije Universiteit, Amsterdã, Holanda. Fragmentos de 10 mg de uma liga de Ni-Cr com concentração conhecida dos elementos monitores e

homogeneidade comprovada (França et al., 2003b) foram intercalados entre as cápsulas para monitoração do fluxo de nêutrons durante a irradiação. As amostras foram irradiadas em fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por 4 e 8 horas para solos e folhas, respectivamente, no Reator de Pesquisas IEA-R1m do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/SP). A detecção da radioatividade induzida realizou-se por meio de detectores de germânio hiperpuro fabricados pela Ortec. Após a análise dos espectros de radiação gama, foram calculadas as concentrações dos elementos químicos nas amostras e nos materiais de referência certificados por método paramétrico k_0 (Bacchi et al., 2000) a partir do pacote computacional Quantu (Bacchi & Fernandes, 2003).

As folhas coletadas em (d), juntamente com as amostras de serrapilheira, foram analisadas por ativação neutrônica instrumental de grandes amostras - LS-INAA. As amostras foram secas à temperatura ambiente (24 °C) e umidade relativa controlada (30%) com auxílio de aparelho desumidificador. Depois de embaladas, as amostras foram esterilizadas por radiação gama (dose: 30 kGray) para impedir a proliferação e degradação microbiológica. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - IBAMA, Ministério do Meio Ambiente, autorizou o transporte das amostras para a Holanda. O material foi transferido para garrafas de polietileno para irradiação nas facilidades da LS-INAA no Reactor Institute of Delft – RID da Delft University of Technology - TUDelft. A massa média das amostras de folhas e serrapilheira foi 200 g. Antes da irradiação, as amostras tiveram os coeficientes de auto-atenuação de raios-gama calculados a partir da medição da radioatividade natural de cada amostra por 1 hora, seguida da medição da transmissão de raios-gama através das amostras utilizando fonte radioativa de $^{152}\text{Eu} + ^{154}\text{Eu}$ por 15 minutos. Para a monitoração do fluxo de nêutrons, foram utilizados monitores com concentração de 99,99% de Zn inseridos na estrutura de grafite do container de irradiação. A irradiação do conjunto contendo amostras e monitores foi realizada no reator nuclear de pesquisa do RID por 40 horas. A medição da radioatividade induzida foi realizada a partir de um espectrômetro gama com detector de Ge Ortec posicionado horizontalmente. As amostras foram rotacionadas durante a medição. A radioatividade induzida dos monitores de fluxo de nêutrons foi medida utilizando um espectrômetro de raios-gama

com detector de Ge tipo poço por cerca de 15 minutos. Após o cálculo dos coeficientes de auto-atenuação de nêutrons (Overwater, 1994), todos fatores de correção (auto-atenuação de nêutrons e raios-gama) foram combinados. O cálculo das concentrações utilizou as constantes de calibração do método k_0 (Blaauw, 1997). Detalhes da técnica analítica podem ser encontrados em Overwater (1994).

14.2.3 Análise dos resultados

A transferência de elementos traços entre o sistema solo-planta constitui o ciclo bioquímico, no qual um elemento flui do compartimento abiótico para os compartimentos bióticos do ecossistema (Kabata-Pendias, 2004). O fator de transferência solo-planta, mais precisamente solo-folha, pode ser estimado pela razão entre as concentrações obtidas nas folhas e nos solos. Este conceito, primeiramente empregado para elementos radioativos, foi adaptado para elementos estáveis de modo a avaliar como as concentrações em plantas estão conectadas com as concentrações dos mesmos elementos químicos no solo (Wytttenbach et al., 1995). A partir da análise dos compartimentos folha, serrapilheira e solo (0-10 cm), foi possível estimar os fatores de transferência de elementos químicos entre esses compartimentos, isto é, solo-folha e folha-serrapilheira, para espécies arbóreas da Parcela Permanente do PECB. Durante a senescência das folhas, elementos químicos como K são recuperados pela planta, diminuindo suas concentrações na serrapilheira (Moraes & Domingos, 1997).

Com a informação sobre a biomassa e as concentrações de elementos químicos nos compartimentos pode-se estimar o reservatório de elemento químicos da Mata Atlântica. Para o cálculo da massa de solo na profundidade de 0-10 cm, a densidade aparente adotada foi $1,1 \text{ g cm}^{-3}$, média calculada a partir de resultados de solos florestais (Moreira, 2004). Para os compartimentos folha e serrapilheira, as estimativas encontradas de produção de biomassa estão na Tabela 14.2. A biomassa de folhas das árvores foi semelhante àquela medida na serrapilheira da Floresta do Panamá (Golley et al., 1978). Além disso, as folhas foram as maiores contribuidoras para a serrapilheira, atingindo até 90% no material coletado nas redes de interceptação. Com isso, a produção média considerada de folhas para a Mata Atlântica foi $4,4 \pm 0,3 \text{ ton ha}^{-1}$ (Moraes et al., 1999). A quantidade de um elemento no reservatório

foi calculada multiplicando-se a biomassa do compartimento pela sua concentração. Para a garantia da comparabilidade dos resultados, as incertezas analíticas foram combinadas com a estimativa de erro obtida por Moraes et al. (1999).

Tabela 14.2 - Produção de biomassa anual em kg ha⁻¹ para florestas tropicais. Dados entre parênteses referem-se ao coeficiente de variação em porcentagem

Floresta	Folhas*	Serrapilheira**	
		Folhas	Total
Floresta tropical do Panamá***	9,30	10,5	12,1
Floresta Amazônica ⁺	nd	6,10 (24%)	8,20 (23%)
Floresta de Restinga*	nd	2,92 (6%)	3,93 (6%)
Floresta Atlântica*	nd	4,42 (6%)	6,31 (5%)

nd = não disponível

* contabilizada a partir da remoção completa das folhas das árvores. Para detalhamento consultar Golley et al. (1978)

** contabilizada a partir de redes de coleta instaladas (área = 0,25 a 1 m²) sobre o solo florestal. Detalhes podem ser encontrados em Moraes et al. (1999) e em Cattanio et al. (2004)

*** Fonte: Golley et al. (1978)

⁺ média para a Floresta Amazônica calculada a partir da compilação de dados de Cattanio et al. (2004)

* dados encontrados em Moraes et al. (1999)

14.3 Resultados e discussão

14.3.1 Concentrações nos compartimentos

As concentrações dos elementos químicos obtidas pela análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) nas folhas das espécies estudadas estão presentes na Tabela 14.3, assim como a estatística descritiva nas quatro diferentes épocas de coleta, isto é, março de 2003 (a), janeiro (b), julho (c) e novembro (d) de 2004.

Tabela 14.3 - Concentrações de elementos químicos (mg kg⁻¹) encontradas em folhas nas diversas épocas de coleta. Med = mediana. Q 75% = quartil a 75%. n > Q = número de amostras que excederam o valor do quantil a 75%. CV% = coeficiente de variação em porcentagem

Época		Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K	La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn
MAR 2003	Med.	2,2E+01	9,7E+00	7,4E+03	2,6E-01	-	1,3E-01	1,4E-01	3,6E-03	9,5E+01	1,2E-02	-	1,0E+04	1,1E-01	-	9,2E+02	-	2,9E+01	2,7E-02	1,8E-02	1,8E-01	1,2E-02	1,4E+02	1,7E-02	2,3E+01
	Média	2,7E+01	1,2E+01	8,0E+03	4,5E-01	-	2,1E+00	1,6E-01	4,6E-03	1,1E+02	1,6E-02	-	1,2E+04	2,6E-01	-	1,6E+03	-	3,6E+01	9,7E-02	2,1E-02	2,5E-01	3,1E-02	1,6E+02	2,2E-02	2,7E+01
	CV%	101	79	48	121	-	578	49	88	62	85	-	54	265	-	125	-	61	493	91	73	268	64	85	58
	Min	4,0E+00	1,2E+00	2,2E+03	7,4E-02	-	1,4E-02	4,0E-02	1,0E-03	4,0E+01	3,6E-03	-	3,0E+03	2,7E-02	-	6,2E+01	-	9,4E+00	3,0E-03	2,8E-03	4,1E-02	3,4E-03	1,4E+01	5,1E-03	8,0E+00
	Max	1,7E+02	4,6E+01	2,3E+04	3,9E+00	-	1,1E+02	3,9E-01	2,4E-02	5,1E+02	9,1E-02	-	4,0E+04	6,2E+00	-	8,9E+03	-	1,3E+02	4,6E+00	1,5E-01	8,1E-01	7,5E-01	5,0E+02	1,3E-01	1,0E+02
	Q 75%	3,1E+01	1,8E+01	9,9E+03	4,8E-01	-	2,5E-01	2,0E-01	5,3E-03	1,2E+02	2,2E-02	-	1,5E+04	2,3E-01	-	1,7E+03	-	4,2E+01	4,6E-02	2,5E-02	2,9E-01	2,2E-02	2,2E+02	2,5E-02	3,3E+01
(a)	n > Q	25	25	25	25	-	25	25	12	27	38	-	25	25	-	25	-	25	26	25	25	25	25	25	25
JAN 2004	Med.	1,9E+01	8,4E+00	7,3E+03	3,7E-01	7,2E+03	1,0E-01	1,6E-01	5,7E-03	1,1E+02	1,8E-02	6,6E-02	1,1E+04	2,0E-01	3,2E+01	1,4E+03	2,4E+00	3,2E+01	2,1E-02	2,7E-02	2,2E-01	2,3E-02	1,1E+02	2,4E-02	2,3E+01
	Média	2,6E+01	1,5E+01	8,0E+03	2,2E+01	9,7E+03	1,5E-01	2,8E-01	1,1E-01	1,9E+02	4,3E-02	7,5E-02	1,2E+04	6,3E+00	2,7E+02	1,8E+03	1,1E+01	3,6E+01	3,8E-02	9,0E-02	2,6E-01	5,7E-01	1,2E+02	5,8E-02	3,4E+01
	CV%	102	91	48	246	87	401	98	225	60	117	42	44	226	84	96	172	45	229	130	62	214	88	114	54
	Min	2,9E+00	1,5E+00	2,1E+03	5,4E-02	2,4E+02	1,7E-02	3,9E-02	1,8E-03	4,2E+01	5,2E-03	2,5E-02	4,1E+03	3,2E-02	3,2E-02	1,0E+02	1,0E+00	9,3E+00	9,9E-03	3,5E-03	6,5E-02	4,1E-03	1,5E+01	8,2E-03	7,9E+00
	Max	3,3E+02	7,8E+01	2,1E+04	4,8E+02	3,2E+04	5,0E+00	2,3E+00	2,0E+00	6,2E+02	5,1E-01	2,4E-01	3,3E+04	1,0E+02	1,1E+03	9,8E+03	6,9E+01	9,3E+01	6,7E-01	9,2E-01	8,4E-01	9,2E+00	8,9E+02	7,5E-01	1,2E+02
	Q 75%	2,8E+01	2,0E+01	1,0E+04	9,4E-01	1,2E+04	1,9E-01	2,3E-01	1,5E-02	1,8E+02	2,3E-02	9,0E-02	1,4E+04	4,9E-01	1,9E+02	2,3E+03	5,1E+00	4,5E+01	3,0E-02	4,9E-02	3,3E-01	5,1E-02	1,6E+02	3,9E-02	3,7E+01
(b)	n > Q	47	47	47	47	24	47	48	40	48	44	48	48	47	47	47	10	47	35	47	47	47	47	47	47
JUL 2004	Med.	1,9E+01	8,2E+00	7,4E+03	2,5E-01	-	9,9E-02	1,4E-01	3,8E-03	8,9E+01	1,2E-02	5,4E-02	1,1E+04	1,4E-01	-	1,2E+03	1,4E+00	3,2E+01	2,0E-02	1,9E-02	2,1E-01	2,0E-02	1,2E+02	1,8E-02	2,1E+01
	Média	2,5E+01	1,3E+01	8,0E+03	3,3E+00	-	2,5E-01	1,9E-01	2,7E-02	9,5E+01	1,4E-02	6,3E-02	1,3E+04	1,1E+00	-	1,6E+03	2,6E+00	3,8E+01	2,1E-02	3,8E-02	2,5E-01	1,3E-01	1,6E+02	2,1E-02	2,6E+01
	CV%	101	103	49	405	-	244	100	294	39	69	50	51	356	-	100	130	56	57	149	66	302	86	54	56
	Min	2,9E+00	1,4E+00	1,8E+03	7,2E-02	-	1,3E-02	3,1E-02	1,4E-03	4,0E+01	3,9E-03	2,5E-02	3,7E+03	3,7E-02	-	1,5E+02	3,8E-01	9,2E+00	9,7E-03	5,9E-03	4,3E-02	2,0E-03	1,6E+01	5,1E-03	7,8E+00
	Max	2,8E+02	9,0E+01	2,1E+04	1,4E+02	-	5,3E+00	1,5E+00	5,2E-01	2,3E+02	8,2E-02	2,2E-01	5,2E+04	3,0E+01	-	8,6E+03	1,9E+01	1,3E+02	1,3E-01	3,9E-01	8,8E-01	2,6E+00	9,5E+02	6,9E-02	8,0E+01
	Q 75%	3,2E+01	1,8E+01	1,0E+04	4,8E-01	-	1,7E-01	2,3E-01	6,6E-03	1,1E+02	1,5E-02	7,7E-02	1,6E+04	2,3E-01	-	2,0E+03	2,2E+00	4,8E+01	2,2E-02	3,6E-02	3,0E-01	5,0E-02	1,9E+02	2,5E-02	3,2E+01
(c)	n > Q	47	47	48	47	-	49	47	47	50	48	47	47	47	-	47	39	47	32	47	47	49	47	47	47
NOV 2004	Med.	1,2E+02	1,1E+01	7,7E+03	8,6E+00	-	3,3E-01	2,8E-01	-	1,6E+02	-	-	1,2E+04	2,3E-01	2,8E+02	1,4E+03	-	2,6E+01	-	4,5E-02	-	7,0E-02	1,0E+02	-	-
	Média	1,4E+02	1,5E+01	9,8E+03	4,6E+01	-	4,8E-01	3,9E-01	-	1,8E+02	-	-	1,2E+04	1,8E+00	5,4E+02	1,7E+03	-	2,9E+01	-	6,8E-02	-	2,8E-01	1,1E+02	-	-
	CV%	72	91	56	143	-	116	54	-	60	-	-	49	307	173	91	-	54	-	113	-	186	64	-	-
	Min	4,2E+01	2,1E+00	4,3E+03	7,5E+00	-	1,8E-01	2,5E-01	-	5,6E+01	-	-	4,2E+03	8,4E-02	7,7E+01	1,2E+02	-	1,1E+01	-	1,7E-02	-	3,5E-02	3,6E+01	-	-
	Max	4,7E+02	5,6E+01	2,7E+04	1,2E+02	-	2,7E+00	6,3E-01	-	4,9E+02	-	-	2,8E+04	2,5E+01	4,3E+03	6,8E+03	-	7,6E+01	-	3,0E-01	-	2,0E+00	1,8E+02	-	-
	Q 75%	1,7E+02	1,7E+01	1,1E+04	6,6E+01	-	4,3E-01	4,6E-01	-	1,8E+02	-	-	1,5E+04	4,0E-01	5,6E+02	1,9E+03	-	3,4E+01	-	6,1E-02	-	1,4E-01	1,5E+02	-	-
(d)	n > Q	5	5	5	1	-	5	1	-	6	-	-	5	5	5	5	-	6	-	5	-	5	1	-	-

Os resultados obtidos de concentração química para o compartimento serrapilheira podem ser visualizados na Tabela 14.4. A alta concentração de Sc (até 0,11 mg kg⁻¹), cerca de 10 vezes maior que o limite de 0,008 mg kg⁻¹ estabelecido em plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1984), indica a presença de terra aderida na superfície das folhas. A correção para concentrações livre de interferência de terra foi realizada satisfatoriamente para os elementos Br (diferença de 6,3%), Ca (1,0%), K (13,3%), Na (10,1%), Rb (12,5%) e Zn (1,1%). De acordo com os resultados da análise de variância para dados não pareados (SAS Institute, 1996), não há indícios em nível de 95% de confiança de que as concentrações de elementos químicos difiram entre as épocas de coleta.

Tabela 14.4 - Concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos e incertezas (I%) obtidas nas amostras de serrapilheira coletadas em Agosto e Setembro de 2004. Os resultados de incerteza igual a 200% devem ser considerados limites de detecção. CV = coeficiente de variação em porcentagem

Época	Amostra	Ba		Br		Ca		Co		Cu		Fe		K		La	
		Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%
Agosto 2004	1	110	200	6,7	2	8580	11	0,27	9	68,2	10	302	8	4220	3	0,53	3
	2	49	50	5,4	2	7740	20	0,18	20	28,8	30	253	10	3170	2	0,46	5
	3	220	200	8,7	3	9140	20	0,4	200	80,9	10	450	7	4120	2	0,82	4
Setembro 2004	1	91	30	6,6	2	9140	20	0,37	13	45,0	20	317	11	3950	2	0,63	5
	2	98	30	7,1	3	10550	20	0,41	13	34,5	20	422	10	4500	2	0,53	8
	3	113	20	5,3	3	9140	20	0,34	13	82,3	10	295	11	3220	2	0,37	13
Média		88		6,6		9050		0,31		56,6		340		3860		0,56	
CV%		31		19		10		29		42		23		14		28	
Época	Amostra	Mn		Na		Rb		Sc		Sm		Sr		Th		Zn	
		Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%	Valor	I%
Agosto 2004	1	380	4	520	2	9,1	40	0,06	11	0,05	20	300	200	0,4	200	70	11
	2	300	2	400	2	12,0	12	0,07	6	0,08	200	179	5	0,4	200	44	10
	3	433	2	530	2	13,4	13	0,11	5	0,07	30	239	7	0,4	200	98	20
Setembro 2004	1	535	2	510	2	12,7	20	0,10	7	0,10	200	281	7	0,4	200	280	200
	2	401	3	530	2	13,4	10	0,11	6	0,14	200	267	4	0,35	40	580	200
	3	355	2	400	2	19,0	200	0,07	8	0,12	200	212	4	0,33	30	422	200
Média		401		482		12,1		0,09		0,06		236		0,34		71	
CV%		20		13		15		26		24		18		4		38	

As concentrações médias dos elementos químicos para a camada de 0-10 cm do solo sob a projeção da copa dos indivíduos arbóreos estudados estão na Tabela 14.5. De acordo com resultados de 187 amostras analisadas, as concentrações dos elementos químicos As, Cr, Co e Na foram bastante variáveis apresentando respectivos coeficientes de variação de 40%, 92%, 40% e 69%. Contudo, a variação encontrada de no máximo 19% para os elementos químicos característicos do solo Fe, Hf, Sc, Ta e Th indica similariedade dos solos estudados quanto à origem. De fato, a ordem de solos predominante na parcela permanente do PECB é cambissolo, perfazendo cerca de 96% dos tipos de solos ocorrentes (Soares et al., 2003).

Tabela 14.5 - Concentrações médias (mg kg^{-1}) de elementos químicos ($n = 187$) obtidas nas amostras de solo na profundidade de 0-10 cm. CV = coeficiente de variação em porcentagem

	As	Ba	Br	Ce	Co	Cr	Cs	Eu	Fe	Hf	K
Média	3,79	1250	23,0	80,8	3,22	107	4,38	0,78	24200	10,9	29700
Mediana	3,76	1290	23,3	77,0	2,98	31,0	4,37	0,75	24200	10,8	31100
CV%	40	31	28	29	40	92	14	26	18	16	31

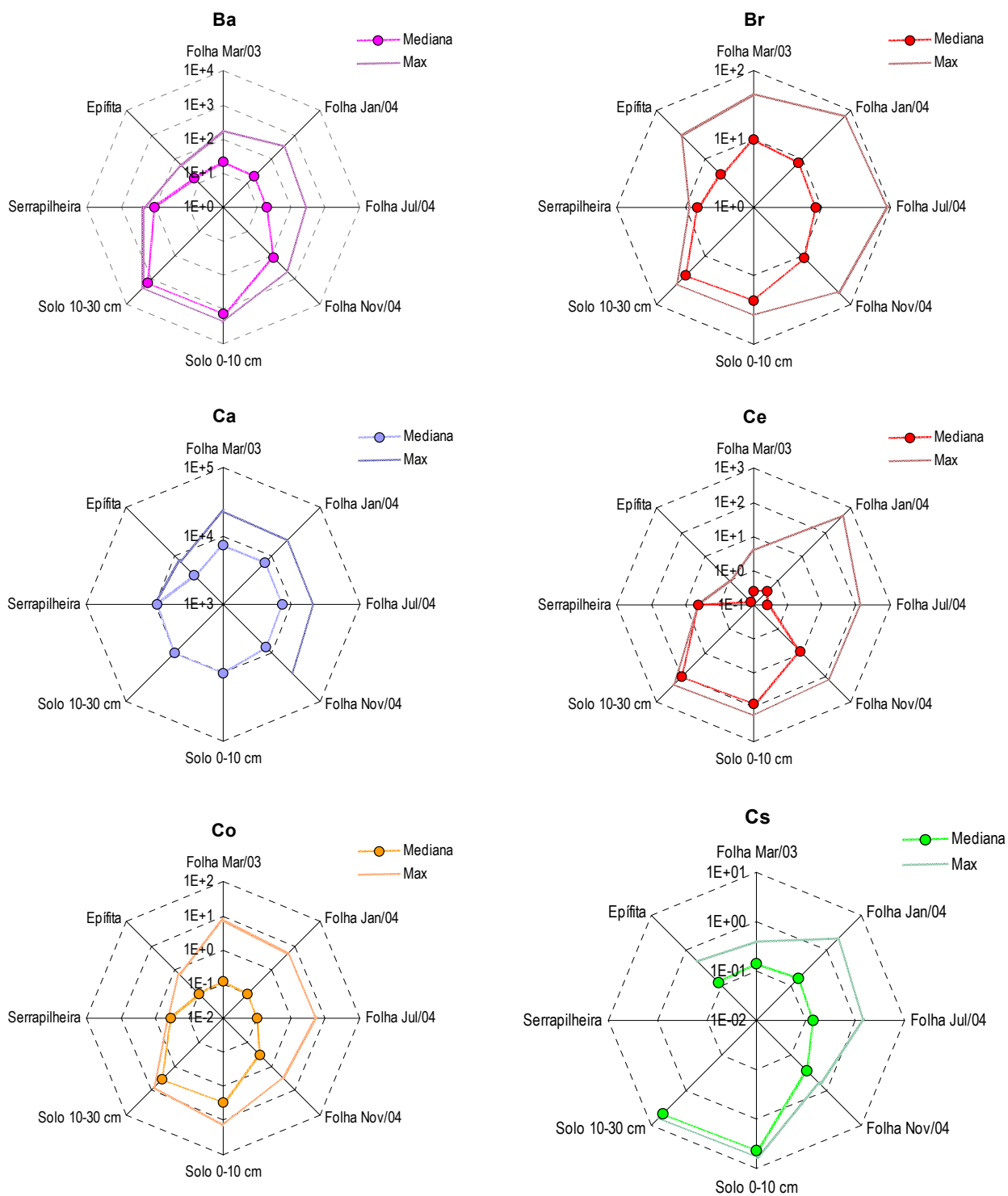
	La	Na	Nd	Rb	Sc	Sm	Sr	Ta	Tb	Th	Zn
Média	47,9	2190	33,9	100	4,21	4,40	310	1,57	0,33	15,2	36,5
Mediana	46,3	1820	32,9	100	4,19	4,24	314	1,57	0,32	15,2	34,9
CV%	25	69	26	27	19	26	29	16	24	19	29

As concentrações químicas médias nas folhas de epífitas retiradas de Elias et al. (2006) estão na Tabela 14.6. Conforme observado em florestas tropicais (Jordan, 1985), a atmosfera contribui para grande parte dos elementos químicos determinados nas folhas das árvores, especialmente Ca, Co, K e Na. Verificou-se concentração acima de 50 mg kg^{-1} do elemento Zn, o que pode estar relacionado com poluição do ar já que fontes atmosféricas do elemento, na maioria das vezes, tem origem antrópica (Wedepohl, 1970). O elemento químico Ba também foi encontrado nas folhas de epífitas, indicando contribuição atmosférica para as concentrações observadas nas folhas (Tabela 14.3). A absorção foliar parece responsável pela concentração atingida nos compartimentos vegetais provavelmente devido à baixa disponibilidade de Ba, mesmo ao considerar-se a alta concentração média de aproximadamente 1.300 mg kg^{-1} no solo.

Tabela 14.6 - Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos obtidas nas amostras de epífitas no PECB. CV = coeficiente de variação em porcentagem. Fonte: Elias et al. (2006)

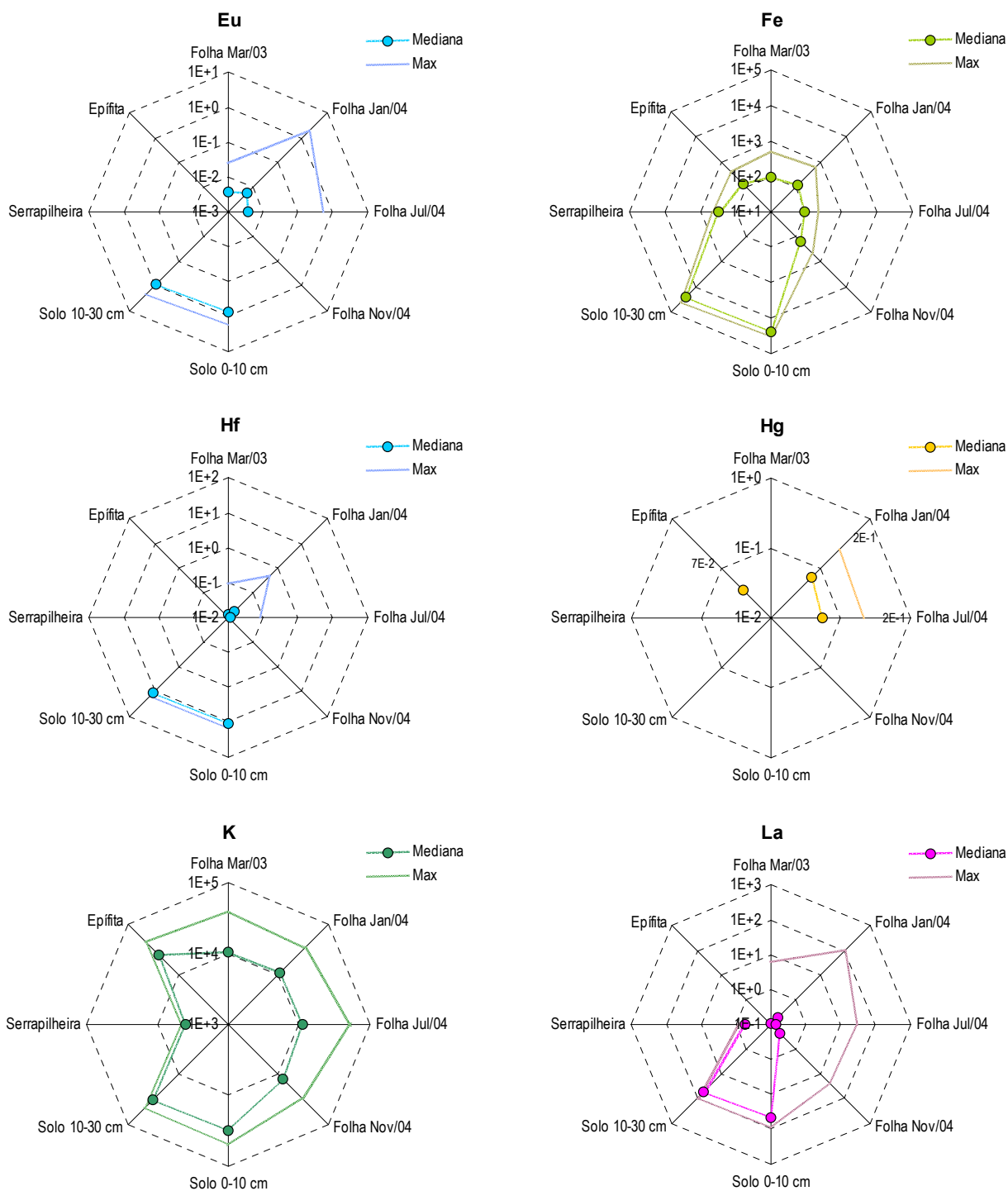
Estatística descritiva	Ba	Br	Ca	Co	Cs	Fe	K	Na	Rb	Sc	Sr	Zn
Mediana	15	14	4220	0,101	0,09	120	26000	5440	38	0,0079	105	27
Média	16	15	4840	0,103	0,11	131	25800	5360	43	0,0089	106	30
CV%	48	37	36	38	72	37	26	24	40	39	42	30
Min	8,2	8,3	2540	0,049	0,03	67	15200	3260	20	0,0027	44	15
Max	35	29	7790	0,205	0,37	281	45100	9030	78	0,0158	213	56

Uma visão geral das concentrações médias para os elementos químicos avaliados nos diversos compartimentos do ecossistema pode ser acompanhada na Figura 14.2. As concentrações medianas são mantidas nas folhas de acordo com as diversas épocas de coleta. Revelam-se, ainda, concentrações máximas dos elementos químicos com exceção dos terrígenos Fe, Hf, Sc e Th nos compartimentos vegetais que, em alguns casos, equivalem à concentração total encontrada nos solos. Esse fenômeno acontece devido à presença de espécies bioacumuladoras (Capítulo Bioacumulação). A área delimitada pelos gráficos ilustra a magnitude da ciclagem para cada elemento químico avaliado, sendo elevada para macronutrientes como Ca, K e Na. Comparativamente, os elementos traços também apresentam concentrações consideráveis de acordo com os máximos observados. Além disso, as espécies estudadas foram as mais abundantes da parcela permanente, cuja representatividade é elevada em termos de ciclagem de elementos químicos.



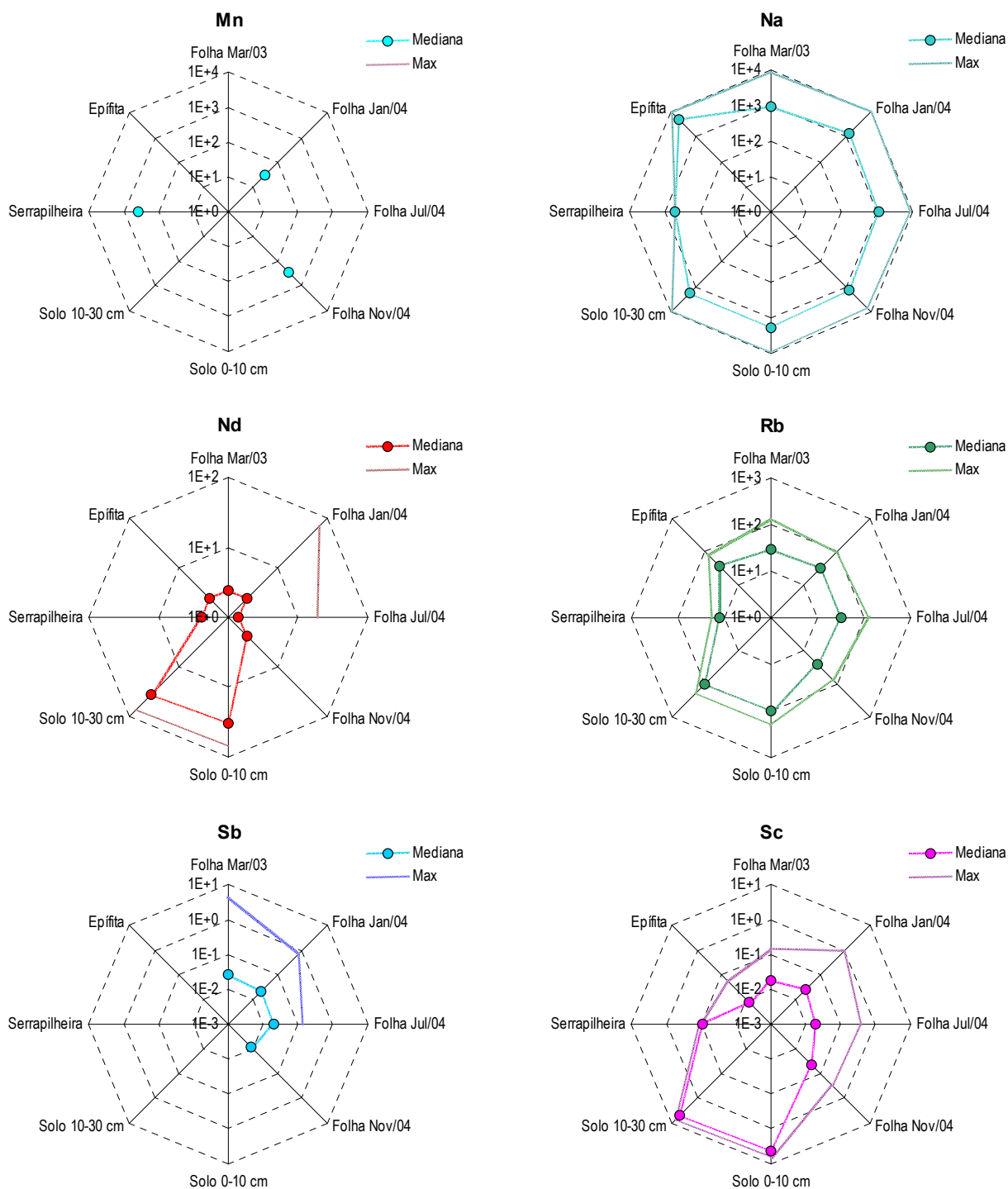
(continua)

Figura 14.2 – Concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos determinados nos compartimentos



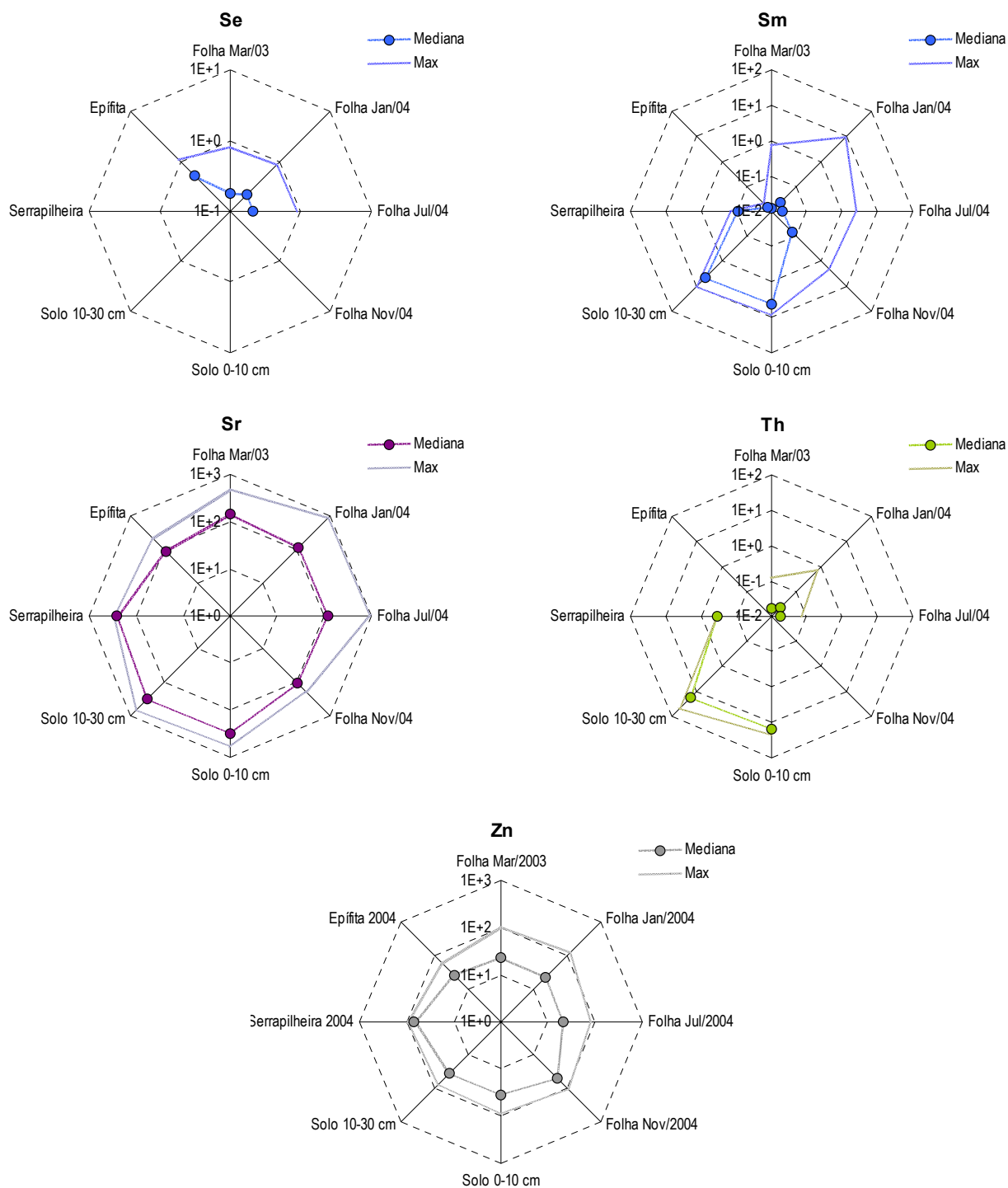
(continuação)

Figura 14.2 – Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos determinados nos compartimentos



(continuação)

Figura 14.2 – Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos determinados nos compartimentos



(conclusão)

Figura 14.2 – Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos determinados nos compartimentos

14.3.2 Transferência de elementos químicos entre compartimentos

As razões entre as concentrações totais determinadas no solo na profundidade de 0-10 cm e aquelas encontradas nas folhas foram utilizadas para estimar os fatores de transferência entre os compartimentos solo e folha na parcela permanente (Tabela 14.7). Os fatores de transferência foram altamente variáveis a partir dos coeficientes de variação observados, embora a variabilidade dos resultados seja similar àqueles obtidos para pastagem (Vera Tome et al., 2003) e acículas de pinheiros cultivadas em diversos tipos de solo (Wittenbach et al., 1995). Os fatores de transferência foram próximos a 1 para os elementos nutrientes Na e Zn. A sequência encontrada de transferência solo-folha foi Na > Zn > Br > Sr > K > Rb > Co = Cs > Ba > Sc > Ce = Sm > La > Hf > Th. Os elementos Na, Zn e Br podem ter sua concentração incrementada pela atmosfera, já que bromélias epífitas também apresentaram concentrações desses elementos consideráveis nas folhas (Elias et al., 2006). Sr está associado com a absorção de Ca a partir do solo e da atmosfera. K e Rb possuem transferência equivalente entre os compartimentos vegetais, apontando fonte semelhante, embora Rb não possua função fisiológica nas plantas (Kabata-Pendias & Pendias, 1984). Os altos fatores de transferência para Br e Na podem ser indicativos de influência oceânica (Markert, 1993).

Tabela 14.7 - Fatores de transferência solo-folha de elementos químicos. DP = desvio padrão. CV = coeficiente de variação em porcentagem

	Ba	Br	Ce	Co	Cs	Fe	Hf	K	La	Na	Rb	Sc	Sm	Sr	Th	Zn
Mediana	0,015	0,392	0,003	0,032	0,032	0,003	0,001	0,399	0,002	0,623	0,324	0,004	0,003	0,423	0,0007	0,644
Média	0,019	0,628	0,028	0,092	0,040	0,004	0,001	0,483	0,017	1,051	0,380	0,007	0,022	0,522	0,0007	0,791
DP	0,015	0,635	0,135	0,222	0,035	0,002	0,002	0,310	0,077	1,162	0,213	0,011	0,074	0,422	0,0001	0,505
CV%	81	101	487	241	87	61	232	64	463	111	56	153	342	81	22	64

Como parte da ciclagem, os elementos químicos são continuamente reciclados entre os compartimentos folha e serrapilheira, constituindo o maior fluxo de elementos nos ecossistemas (Haase, 1999). Os fatores de transferência folha-serrapilheira calculados (Tabela 14.8) mostram a característica de resgate de elementos antes da senescência das folhas devido aos baixos valores dos fatores (Moraes & Domingos, 1997). Br, K, Na e Rb são resgatados durante a ciclagem bioquímica

(Tabela 14.8), enquanto os demais, isto é, Ca, Fe, La, Mn e Sc, são enriquecidos na serrapilheira com relação às concentrações nas folhas. Aparentemente, Na e Br são elementos importantes para o ecossistema estudado, podendo ser considerados elementos funcionais (Subbarao et al., 2003), embora não sejam considerados essenciais para plantas (Schüürman & Markert, 1998).

Tabela 14.8 - Estimativa dos fatores de transferência folha-serrapilheira. DP = desvio padrão. CV = coeficiente de variação em porcentagem

	Br	Ca	Co	Fe	K	La	Mn	Na	Rb	Sc
Mediana	0,60	1,23	1,01	2,26	0,31	2,21	1,45	0,35	0,47	1,98
Média	0,84	1,18	1,03	2,75	0,40	2,46	2,06	0,68	0,54	2,44
DP	0,74	0,43	0,45	1,40	0,21	1,93	1,52	0,95	0,27	1,53
CV%	88	36	43	51	52	79	74	140	50	63

É sabido que as plantas tropicais concentram as raízes nos horizontes superficiais para a retirada de elementos diretamente da serrapilheira em decomposição (Jordan, 1985). A concentração máxima esperada de Ca no solo é 10.000 mg kg⁻¹ (limite de detecção), valor semelhante ao detectado nas folhas (cerca de 8.000 mg kg⁻¹), ou seja, o fator de transferência para esse elemento está em torno de 1. Cerca de 4.000 mg kg⁻¹ podem ser devidos à atmosfera de acordo com o resultado das folhas de epífitas (Tabela 14.6). A serrapilheira enriquecida em Ca é indicativa da absorção praticamente imediata no momento de sua decomposição, uma vez que o solo não parece ser a fonte principal do elemento. Além disso, fungos decompositores parecem evitar elementos como Ba, Ca e Sr durante a decomposição das folhas, não os transferindo para os esporóforos (Tyler, 2005). Desse modo, Ca torna-se prontamente disponível para a absorção das plantas, o que poderia potencializar as perdas do elemento no caso da inexistência de um mecanismo de conservação eficiente no sistema.

14.3.2 Reservatórios

A ciclagem de elementos químicos promove a manutenção das concentrações no ecossistema para a diminuição de perdas, por vezes, acumulando-os nos compartimentos biológicos (Jordan, 1985). Os estoques de elementos químicos

mantidos nos respectivos compartimentos folha, serrapilheira e solo podem ser visualizados nas Tabelas 14.9, 14.10 e 14.11. A análise estatística das concentrações de elementos químicos nas folhas não evidenciou diferenças estatísticas em nível de 95% de confiança, por isso os resultados foram unificados.

Os valores obtidos para o compartimento folha da Mata Atlântica estão geralmente abaixo dos obtidos em Floresta Tropical do Panamá (Golley et al., 1978) com exceção de Na, cujo reservatório na Mata Atlântica é cerca de 3,5 vezes superior (Mata Atlântica: $7,7 \text{ kg ha}^{-1}$; Floresta do Panamá: 2 kg ha^{-1}). Para uma floresta tropical de palmeiras, o reservatório de Na em folhas foi $7,07 \text{ kg ha}^{-1}$ (Arnason et al., 1984). O reservatório de Zn foi bastante similar para os dados disponíveis de florestas tropicais (Golley et al., 1978), com exceção da floresta de palmeiras, cujo valor foi $0,03 \text{ kg ha}^{-1}$ (Arnason et al., 1984). O valor do reservatório de Zn da Tabela 14.9 é equivalente àquele determinado por Moraes et al. (1999) na serrapilheira da Mata Atlântica. A quantidade estimada de elementos traços foi $0,8 \text{ kg ha}^{-1}$, cuja maior contribuição é de Rb e Sr, elementos bastante semelhantes quimicamente aos elementos K e Ca.

Tabela 14.9 - Estimativa do reservatório (kg ha^{-1}) de elementos químicos no compartimento folha da parcela permanente

	Ba	Br	Ca	Ce*	Co*	Cl	Cs*	Fe	Hg*	K	La*	Mn	Na	Rb	Sc*	Se*	Sm*	Sr	Zn
Média	0,075	0,053	29,645	4,1	0,4	40	1,00	0,45	0,26	50,6	13,03	1,82	7,69	0,16	0,21	1,02	1,16	0,48	0,16
Incerteza %	14	10	7	19	25	28	11	12	7	7	17	25	10	9	13	9	21	9	6

* g ha^{-1}

A quantidade de elementos químicos transferida para solo a partir da serrapilheira é maior para Ca, Co e Fe (Tabela 14.10), sendo o elemento terrígeno provavelmente relacionado com o solo aderido ao material vegetal. Quantidades maiores de K, Ca e Fe foram notadas para o trecho florestal analisado em comparação com aquele analisado por Moraes et al. (1999). É interessante a reciclagem de Br, que ocorre semelhantemente aos elementos essenciais. Mais ainda, a quantidade de Cu devolvida ao solo é elevada ao comparar-se com os dados obtidos por Golley et al. (1978), Arnason et al. (1984) e Moraes et al. (1999). A produção de serrapilheira é variável na Mata Atlântica como mostra Moraes et al. (1999). Entretanto foi observada contribuição elevada de folhas da espécie de bambu *Guadua sp.* para a

formação da serrapilheira, inclusive nas amostras analisadas por esse estudo. É provável que a presença da espécie seja responsável pelo aumento de Cu na serrapilheira.

Tabela 14.10 - Estimativa do reservatório (kg ha^{-1}) de elementos químicos no compartimento serrapilheira da parcela permanente

	Br	Ca	Co	Cu	Fe	K	La	Mn	Na	Rb	Sc
Média	0,042	57	2,1	0,4	2,1	24	3,5	2,5	3,0	0,08	0,6
Incerteza %	27	24	39	63	34	20	39	28	19	28	36

O maior reservatório de elementos químicos é o solo (Tabela 14.11), cujas quantidades alcançam toneladas por hectare para Ba, Fe, K, Rb e Sr. A prevalência de solos pouco desenvolvidos pode explicar as quantidades estimadas na camada de 0-10 cm, cujos fragmentos de rocha contribuem substancialmente para o aumento das concentrações totais no solo. Contudo, as quantidades determinadas não estão prontamente disponíveis, sendo as plantas parcialmente responsáveis pela regulação dos elementos químicos nos reservatórios biológicos.

Tabela 14.11 - Estimativa do reservatório (kg ha^{-1}) de elementos químicos no compartimento solo na profundidade de 0-10 cm da parcela permanente

	As	Ba*	Br	Ce	Co	Cs	Eu	Fe*	Hf	K*	La	Na	Nd	Rb*	Sc	Sm	Sr*	Ta	Tb	Th	Zn
Média	45	15	275	969	39	53	9	290	131	356	575	26	407	1.2	51	53	3,7	19	4,0	183	438
Incerteza %	40	31	28	29	40	14	26	18	16	31	25	69	26	27	19	26	29	16	24	19	29

* ton ha^{-1}

14.4 Conclusões

Há indícios de que grande parte dos elementos químicos avaliados no compartimento folha seja fornecida pela atmosfera. Os fatores de transferência solo-folha foram altamente variáveis para os elementos químicos avaliados, entretanto as maiores taxas de transferência foram encontradas para Na, Zn, Br, K e Rb. Os fatores de transferência folha-serrapilheira calculados mostraram a característica de resgate de elementos antes da senescência das folhas devido aos baixos valores dos fatores para Br, K, Na e Rb, enquanto as concentrações de Ca, Fe, La, Mn e Sc foram enriquecidas na serrapilheira.

Embora não se observe um reservatório mais elevado de elementos químicos nos compartimentos vegetais do que o solo, as florestas tropicais são altamente eficientes na utilização desses elementos a partir da ciclagem de elementos químicos (Golley et al., 1978). Considerando a vegetação remanescente da Mata Atlântica no Estado de São Paulo de aproximadamente 6% e a estimativa anual de produção de folhas na Mata Atlântica (Moraes et al., 1999), pôde-se averiguar a quantidade já liberada de elementos químicos dos compartimentos biológicos. Os impactos antrópicos como o deflorestamento e a substituição da vegetação podem ocasionar a liberação descontrolada dos elementos químicos armazenados no ecossistema. Ainda, o novo sistema implantado pode apresentar deficiência na manutenção dos elementos químicos nos compartimentos vegetais, aumentando as perdas para cursos de água. No contexto de ciclagem de elementos químicos, a preservação de ecossistemas naturais é fundamental para evitar descontrole na disponibilização de elementos e, assim, possibilitar a conservação da biodiversidade.

14.5 Referências bibliográficas

- AIDID, S.B. Determination of trace elements in leaves of tropical trees in Malaysia by neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.10, n.2, p.335-344, 1988.
- ARNASON, J.T.; LAMBERT, J.D.; GALE, J. Mineral cycling in a tropical palm forest. **Plant and Soil**, v.79, p.211-225, 1984.
- BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; OLIVEIRA, H. A Brazilian experience on k_0 -standardized neutron activation analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.245, n.1, p.217-222, 2000.
- BACCHI, M.A.; FERNANDES, E.A.N. Quantu – design and development of a software package dedicated to k_0 -standardized NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.3, p.577-582, 2003.
- BLAAUW, M. The k_0 calibration of the IRI system for INAA of samples in the kg range. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.220, n.2, p.233-235, 1997.

- CATTANIO, J.H.; ANDERSON, A.B.; ROMBOLD, J.S.; NEPSTAD, D.C. Phenology, litterfall, growth, and root biomass in a tidal floodplain forest in the Amazon estuary. **Revista Brasileira de Botânica**, v.27, n.4, p.703-712, 2004.
- CLÉMENT, A. Determination of trace elements in foliar tissues of forest trees for nutrition diagnostics. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.117-120, 1995.
- ELIAS, C.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; FRANÇA, E. J.; BACCHI, M. A. Seleção de epífitas acumuladoras de elementos químicos na Mata Atlântica. **Biota Neotropica**, v.6, n.1, 2006. Disponível em <<http://www.biotaneotropica.org.br/v6n1/pt/abstract?article+bn02106012006>>.
- FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F.S. Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. **Journal of Alloys and Compounds**, v.344, n.1-2, p. 21-26, 2002.
- FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; GANDOLFI, S. Mata de Santa Genebra, SP, Brazil: Can mineral cycling in urban forestry fragment reveal anthropogenic activities? Biomonitoring of Atmospheric Pollution with Emphasis on Trace Elements Biomap II, **IAEA Tecdoc**, v. 1338, p. 308-316, 2003a.
- FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A. Ni-Cr alloy as neutron flux monitor: composition and homogeneity assessment by NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.257, n.1, p.113-115, 2003b.
- FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v.49, p.579-592, 2004.
- FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; VERBURG, T.G. Inorganic chemical elements of native trees of the Atlantic Forest. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.102, p.349-357, 2005.
- GOLLEY, F.B.; MCGINNIS, J.G.; CLEMENTS, R.G.; CHILD, G.I.; DUEVER, M.J. **Ciclagem de minerais em um ecossistema de floresta tropical úmida**. São Paulo: EDUSP, 1978. 256p.
- HAASE, R. Litterfall and nutrient return in seasonally flooded and non-flooded forest of the Pantanal, Mato Grosso, Brazil. **Forest Ecology and Management**, v.117, p.127-147, 1999.
- HAMILTON, E.I. State of the art of trace element determinations in plant matrices; Determination of the chemical elements in plant matrices, an overview. **The Science of the Total Environment**, v.176, p.3-14, 1995.

- JORDAN, C. **Nutrient cycling in tropical forest ecosystems**. New York: John Wiley & Sons, 1985. 190p.
- KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. **Geoderma**, v.122, p.143-149, 2004.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Florida: Boca Raton, 1984. 315p.
- MARKERT, B. **Plants as biomonitors: indicators for heavy metals in the terrestrial environment**. Weinheim: VCH- Verlagsgesellschaftmbh, 1993. 645p.
- MORAES, R.M.; DELITTI, W.B.C.; VUONO, Y.S. Litterfall and litter nutrient content in two Brazilian Tropical Forests. **Revista Brasileira de Botânica**, v.22, n.1, p.1-15, 1999.
- MORAES, R.M.; DOMINGOS, M. Elementos minerais em folhas de espécies arbóreas de Mata Atlântica e Mata de Restinga, na Ilha do Cardoso, SP. **Revista Brasileira de Botânica**, v.20, n.2, p.133-138, 1997.
- MOREIRA, P.R. **Manejo do solo e recomposição da vegetação com vista a recuperação de áreas degradadas pela extração de bauxita, Poços de Calda, MG**. 2004. 139 p. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas), Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2004.
- OLIVEIRA, R.R. Importância das bromélias epífitas na ciclagem de nutrientes da Floresta Atlântica. **Acta Botanica Brasilica**, v.18, n.4, p.793-799, 2004.
- OVERWATER, R.M.W. **The physics of big sample instrumental neutron activation analysis**. Ph.D. dissertation, TU Delft: Delft University Press. 1994. 177p.
- REIMANN, C.; KOLLER, F.; KASHULINA, G.; NISKAVAARA, H.; ENGLMAIER. Influence of extreme pollution on the inorganic chemical composition of some plants. **Environmental Pollution**, v.115, n.2, p.239-252, 2001.
- SAS INSTITUTE INC. **SAS/STAT Guide for personal computers**. 6 ed. Cary: SAS Institute, 1996. 1028p.
- SCHLEPPI, P.; TOBLER, L.; BUCHER, J.B.; WYTTEBACH, A. Multivariate interpretation of the foliar chemical composition of Norway spruce (*Picea abies*). **Plant and Soil**, v.219, p.251-262, 2000.
- SHÜÜRMANN, G., MARKERT, B. **Ecotoxicology**. Amsterdam: John Wiley & Sons, 1998. p.165-222.

SOARES, A. A.; TORRADO, P. V.; SILVA, A.C. Mapeamento ultradetalhado dos solos do Parque Estadual “Carlos Botelho” destinado ao projeto Diversidade, Dinâmica e Conservação em Florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de Parcelas Permanentes. In: IV Simpósio e IV Avaliação do Programa BIOTA/FAPESP, Águas de Lindóia, 8 a 17 de dezembro de 2003.

Resumos. Piracicaba: ESALQ, 2003. CR-ROM.

SWAINE, D.J. Why trace elements are important. **Fuel Processing Technology**, v.65-66, p.21-33, 2000.

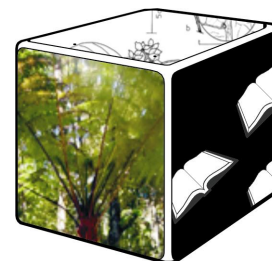
TYLER, G. Changes in the concentrations of major, minor and rare-earth elements during leaf senescence and decomposition in a *Fagus sylvatica* forest. **Forest Ecology and Management**, v.206, p.167-177, 2005.

VERA TOME, F.; BLANCO RODRÍGUEZ, M.P.; LOZANO, J.C. Soil-to-plant transfer factor for natural radionuclides and stable elements in a Mediterranean area. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.65, p.161-175, 2003.

WEDEPOHL, K.H. **Handbook of Geochemistry - II.** Berlim: Springer-Verlag, 1970. p. 30-I-6.

WOLTERBEEK, H.Th.; VERBURG, T. G. Judging survey quality: local variances. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.73, n.1, p.7-16, 2002.

WYTTEBACH, A.; FURRER, V.; TOBLER, L. The concentration ratios plant to soil for the stable elements Cs, Rb and K. **The Science of the Total Environment**, v.173/174, p.361-367, 1995.



LISTA DE PUBLICAÇÕES

Trabalhos completos em anais de eventos

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; ELIAS, C.; FERRARI, A.A.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F.S.; BODE, P.; SOLDT, R.T.M. What to expect from the distribution of trace elements in a well-preserved Atlantic Forest ecosystem? In: 5TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TRACE ELEMENTS IN HUMAN: NEW PERSPECTIVES, 2005, Athens. **Proceedings**. Athens: University of Athens 2005. p. 702-711.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Qualidade analítica da determinação de elementos químicos por ativação neutrônica instrumental em amostras ambientais. In: METROSUL IV - IV CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE METROLOGIA, 2004, Foz do Iguaçu. **Artigos**. Rio de Janeiro: SBM, 2004. 1 CD-ROM.

FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; TAGLIAFERRO, F.S. A contribution for the certification process of plant reference materials. In: METROLOGIA 2003 - METROLOGIA PARA A VIDA, 2003, Recife. **Artigos**. Rio de Janeiro: SBM, 2003. 1 CD-ROM.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Árvores da Mata Atlântica biomonitoras de elementos químicos. In: IV SIMPÓSIO DO PROGRAMA BIOTA/FAPESP, 2003, Águas de Lindóia. **Resumos**. São Paulo: FAPESP, 2003. 1 CD-ROM.

BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; TAGLIAFERRO, F.S.; FRANÇA, E.J.; GONZAGA, C.L. Reference materials - a case study: are assigned values always correct?. In: METROLOGIA 2003 - METROLOGIA PARA A VIDA, 2003, Recife. **Artigos**. Rio de Janeiro: SBM, 2003. 1 CD-ROM.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; FERREIRA, J.R. Selênio em folhas de espécies arbóreas da Mata Atlântica. In: 16 REUNIÃO ANUAL DO INSTITUTO BIOLÓGICO - RAIB, 2003, São Paulo. **Resumos**. 2003. 1 CD-ROM.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; VERBURG, T.G. Investigação química de árvores nativas da Mata Atlântica do Parque Estadual Carlos Botelho. In: III SIMPÓSIO DO PROGRAMA BIOTA/FAPESP, 2002, São Carlos. **Resumos**. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 2002. p.296-299.

Resumos simples em anais de eventos

FRANÇA, E.J.; FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; ELIAS, C. Atlantic Forest: a natural reservoir of chemical elements. In: METHODS AND APPLICATIONS OF RADIOANALYTICAL CHEMISTRY - MARC VII, 2006, Kailua-Kona. **MARC VII Abstracts**. Atlanta: NIOSH, 2006. p. 133-134.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A. Folhas de árvores nativas como biomonitoras de elementos químicos na Mata Atlântica. In: 18 REUNIÃO ANUAL DO INSTITUTO BIOLÓGICO, 2005, São Paulo. **Arquivos do Instituto Biológico**. São Paulo: Instituto Biológico, 2005. v. 72, p. 94.

ELIAS, C.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A. Biomonitoração da Mata Atlântica empregando epífitas nativas. In: 18 REUNIÃO ANUAL DO INSTITUTO BIOLÓGICO, 2005, São Paulo. **Arquivos do Instituto Biológico**. São Paulo: Instituto Biológico, 2005. v. 72, p. 92.

FERRARI, A.A.; FERNANDES, E.A.N.; FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A. Acumulação de escândio em folhas de espécies arbóreas nativas da Mata Atlântica. In: 13º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2005. **Resumos**. Piracicaba: USP, 2005. 1 CD-ROM.

ELIAS, C.; FERNANDES, E.A.N.; FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A. Biomonitoração da Mata Atlântica a partir de folhas da bromélia nativa *Canistropsis billbergioides*. In: 13º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2005. **Resumos**. Piracicaba: USP, 2005. 1 CD-ROM.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; LEANDRO, R.A. Bayesian approach for discrimination of plant species by chemical composition of leaves. In: 8TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ANALYTICAL METHODS IN THE LIFE SCIENCES, 2005, Rio de Janeiro. **Book of abstracts**. Piracicaba: USP/CENA/Radioisotopes Laboratory, 2005. p. 252.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; SOLDT, R.T.M.; BODE, P.; BACCHI, M.A. Can the large-sample INAA improve mineral cycling studies in the Atlantic Forest?. In: 8TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ANALYTICAL METHODS IN THE LIFE SCIENCES, 2005, Rio de Janeiro. **Book of Abstracts**. Piracicaba: USP/CENA/Radioisotopes Laboratory, 2005. p. 275.

FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; GONZAGA, C.L. INAA with gamma-gamma coincidence spectrometry for improving selenium determination in biological material. In: 8TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ANALYTICAL METHODS IN THE LIFE SCIENCES, 2005, Rio de Janeiro. **Book of Abstracts**. Piracicaba: USP/CENA/Radioisotopes Laboratory, 2005. p. 198.

FERRARI, A.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A. Instrumental neutron activation analysis applied to the study of contamination of leaves surface from the Atlantic Forest. In: 8TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ANALYTICAL METHODS IN THE LIFE SCIENCES, 2005, Rio de Janeiro. **Book of Abstracts**. Piracicaba: USP/CENA/Radioisotopes Laboratory, 2005. p. 278.

FERREIRA, J.R.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; FRANÇA, E.J.; TAVARES, G.A.; SILVA, N.C.; TADDEI, M.H.T. Rare earth elements in sediment profiles from marginal lagoons of the Moji-Guaçu river basin, Brazil. In: 8TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ANALYTICAL METHODS IN THE LIFE SCIENCES, 2005, Rio de Janeiro. **Book of Abstracts**. Piracicaba: USP/CENA/Radioisotopes Laboratory, 2005. p. 236.

ELIAS, C.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A. Selection of bromeliad as biomonitor of chemical elements in the Atlantic Forest. In: 8TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ANALYTICAL METHODS IN THE LIFE SCIENCES, 2005, Rio de Janeiro. **Book of abstracts**. Piracicaba: USP/CENA/RADIOISOTOPES LABORATORY, 2005. p. 248.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; ELIAS, C.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F.S.; BODE, P.; SOLDT, R.T.M. What to expect on the distribution of trace elements in a well-preserved Atlantic Forest ecosystem? In: 5TH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON TRACE ELEMENTS IN HUMAN: NEW PERSPECTIVES, 2005, Athens. **Abstracts**. Athens: University of Athens, 2005. p. 99.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F.S.; SAIKI, M. Biomonitoring of chemical elements in the Atlantic Forest: plant-soil concentration ratios. In: 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE MODERN TRENDS IN ACTIVATION ANALYSIS, 2004, Guildford. **Programme and Abstracts**. Guildford: University of Surrey, 2004. p. 120.

BACCHI, M.A.; SANTOS, L.G.C.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BODE, P.; TAGLIAFERRO, F.S.; FRANÇA, E.J. INAA with Compton suppression: how much can the analysis of plant be improved? In: 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE MODERN TRENDS IN ACTIVATION ANALYSIS, 2004, Guildford. **Programme and Abstracts**. Guildford: University of Surrey, 2004. p. 105.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; BODE, P. Bioprospection in the São Paulo state forests envisaging reference materials of tropical trees. In: METHODS AND APPLICATIONS OF RADIOANALYTICAL CHEMISTRY - MARC VI, 2003, Kailua-Kona. **Final Programme and Abstracts**. 2003. Washington: Washington State University, 2003. Disponível em: <<http://www.wsu.edu/~rfilby/marc6.htm>>. Acesso em: 25 de maio de 2006.

FERRARI, A.A.; FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A. Influência da contaminação superficial nos teores de mercúrio em folhas de espécies arbóreas da Mata Atlântica. In: 11 SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 2003, Piracicaba. **Resumos**. Piracicaba: USP, 2003. 1 CD-ROM.

ELIAS, C.; BACCHI, M.A.; FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A. Influência do branco analítico na determinação de cromo em material vegetal por ativação neutrônica instrumental. In: 11 SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 2003, Piracicaba. **Resumos**. Piracicaba: USP, 2003. 1 CD-ROM.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A. Native trees of the Atlantic Forest: Biomonitoring of chemical elements. In: 3RD INTERNATIONAL WORKSHOP ON BIOMONITORING OF ATMOSPHERIC POLLUTION, 2003, Bled. **Book of Abstracts**. Ljubljana: International Atomic Energy Agency, 2003. 1 CD-ROM.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F.S. Qualidade analítica da determinação de elementos químicos por INAA em árvores da Mata Atlântica. In: IX ENCONTRO CIENTÍFICO DOS PÓS-GRADUANDOS NO CENA/USP, 2003, Piracicaba. **Resumos**. Piracicaba: CENA/USP, 2003. 1 CD-ROM.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; FERREIRA, J.R.; TAGLIAFERRO, F.S. Selênio em folhas de espécies arbóreas da Mata Atlântica. In: II SIMPÓSIO INTERNO DO PROJETO PARCELAS PERMANENTES, 2003, Assis. **Resumos**. Piracicaba: Biota Parcelas Permanentes, 2003. 1 CD-ROM.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; FERREIRA, J.R. Selenium in leaves of native trees of the Atlantic Forest. In: METHODS AND APPLICATIONS OF RADIOANALYTICAL CHEMISTRY - MARC VI, 2003, Kailua-Kona. **Final Programme and Abstracts**. 2003. Washington: Washington State University, 2003. Disponível em: <<http://www.wsu.edu/~rfilby/marc6.htm>>. Acesso em: 25 de maio de 2006.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; FERRARI, A.A. Biodiversity conservation in the Atlantic Forest: inorganic chemical investigation of native trees. In: SEVENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON NUCLEAR ANALYTICAL METHODS IN THE LIFE SCIENCES, 2002, Antalya. **Book of Abstracts**. Istanbul: Bahcesehir University, 2002. p.185.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; VERBURG, T.G.; FERRARI, A.A. Conservação da Biodiversidade da Mata Atlântica: Investigação Química das Árvores Nativas. In: VIII ENCONTRO CIENTÍFICO DOS PÓS-GRADUANDOS NO CENA/USP, 2002, Piracicaba. **Resumos do Encontro Científico dos Pós-Graduandos do CENA/USP**. Piracicaba: CENA, 2002. 1 CD-ROM.

FERRARI, A.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; FRANÇA, E.J. Contaminação da superfície de folhas de árvores nativas da Mata Atlântica. In: 10 SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA USP, 2002, Piracicaba. **Resumos**. São Paulo: USP, 2002. 1 CD-ROM.

Artigos completos publicados em periódicos

ELIAS, C.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A. Seleção de epífitas acumuladoras de elementos químicos na Mata Atlântica. **Biota Neotropica**, v.6, n.1, 2006. Disponível em <<http://www.biotaneotropica.org.br/v6n1/pt/abstract?article+bn02106012006>>

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; TAGLIAFERRO, F.S.; SAIKI, M. Soil-leaf transfer of chemical elements for the Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.270, n.2, 2006. In print.

FERRARI, A.A.; FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A. Surface contamination effects on leaf chemical composition in the Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2006. In print.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A. Atlantic Forest: a natural reservoir of chemical elements. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2006. Submitted for publication.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Analytical quality in environmental studies: uncertainty evaluation of chemical concentrations determined by INAA. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.49, p.101-106, 2006.

BACCHI, M.A.; SANTOS, L.G.C.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BODE, P.; TAGLIAFERRO, F.S.; FRANÇA, E.J. INAA with Compton suppression: how much can the analysis of plant materials be improved? **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.270, n.2, 2006. In print

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; FERREIRA, J.R.; TAVARES, G.A.; TADDEI, M.H.T.; SILVA, N.C. Rare earth elements in sediment profiles from marginal lagoons of the Moji-Guaçu river basin, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2006. In print.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; RODRIGUES, R.R.; VERBURG, T.G. Inorganic chemical composition of native trees of the Atlantic Forest. **Environmental Monitoring And Assessment**, v. 102, p. 349-357, 2005.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A.; SAIKI, M. Native trees as biomonitors of chemical elements in the biodiversity conservation of the Atlantic Forest. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 49, n. 1-3, p. 579-592, 2004.

FRANÇA, E.J.; BACCHI, M.A.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; GANDOLFI, S. Mata de Santa Genebra, SP, Brazil: Can mineral cycling in urban forestry fragment reveal anthropogenic activities?. *Biomonitoring of Atmospheric Pollution with Emphasis on Trace Elements Biomap II*. **IAEA Tecdoc**, Austria, v. 1338, p. 308-316, 2003.

FRANÇA, E. J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A.; FERREIRA, J. R. Selênio em folhas de espécies arbóreas da Mata Atlântica. **Arquivos do Instituto Biológico**, v. 70, 2003. Disponível em: <<http://www.biologico.sp.gov.br/arquivos/index.htm>>.