

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**INTERAÇÃO SOLO-VEGETAÇÃO NA AVALIAÇÃO DE IMPACTOS
AMBIENTAIS EM FRAGMENTO FLORESTAL DE
MATA ATLÂNTICA**

PAULO CORREIA DA SILVA NETO

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir De França

Recife – PE – Brasil

JULHO, 2015

PAULO CORREIA DA SILVA NETO

**INTERAÇÃO SOLO-VEGETAÇÃO NA AVALIAÇÃO DE IMPACTOS
AMBIENTAIS EM FRAGMENTO FLORESTAL DE
MATA ATLÂNTICA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco. Área de Concentração: Aplicações de Radioisótopos em Agricultura e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir De França

Recife – PE – Brasil

JULHO, 2015

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

S586i

Silva Neto, Paulo Correia da.

Interação solo-vegetação na avaliação de impactos ambientais em fragmento florestal de Mata Atlântica. / Paulo Correia da Silva Neto. - Recife: O Autor, 2015.

122 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2015.

Inclui referências bibliográficas.

1. Concentrações naturais. 2. Unidade de conservação. 3. Elementos-traços. 4. Radioatividade natural. I. França, Elvis Joacir de, orientador. II. Título.

UFPE

CDD 539.752 (21. ed.)

BDEN/2016-05

***INTERAÇÃO SOLO-VEGETAÇÃO NA AVALIAÇÃO
DE IMPACTOS AMBIENTAIS NO FRAGMENTO
FLORESTAL DE MATA ATLÂNTICA***

Paulo Correia da Silva Neto

APROVADA EM: 04.08.2015

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elvis Joacir de França

COMISSÃO EXAMINADORA:

Profa. Dra. Vivianne Lúcia Bormann de Souza – CRCN-NE/CNEN

Prof. Dr. Dário Costa Primo - DEN/UFPE

Profa. Dra. Rebeca da Silva Cantinha – CRCN-NE/CNEN

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

AGRADECIMENTOS

Ao mistério da vida, que alguns chamam Deus e outros apenas viver.

À minha irmã Bia por tudo que ela é.

À minha tia Edna e minha avó Beatriz pelo cuidado e dedicação.

À Manuela Dias, minha namorada, que me serve de inspiração a sua inteligência, seu amor companheirismo e cumplicidade.

Ao Dr. Elvis Joacir De França, pelo apoio e orientação que sem dúvida foi o alicerce fundamental para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Emerson Emiliano por toda ajuda prática que muito contribuiu para a realização deste trabalho e pelo apoio.

À Dra. Rebeca Cantinha pela ajuda e paciência.

Aos amigos Crescêncio Andrade, Ana Cláudia, Alesxandro Nascimento e Gilberto de Arruda, por toda ajuda e paciência na parte laboratorial e analítica deste trabalho.

Aos amigos que estão todos os dias na labuta, Mariana Santos, Marcelo Magalhães, Julyanne Torres, Thiago Santos, Thomás Marques, Jônas Henrique, Denilson Lyra, Fabiano Ferreira, Katarine Santos, Evely Sousa, pelo companheirismo e alegria.

Ao Departamento de Energia Nuclear (DEN) da UFPE, pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Centro Regional de Ciências Nucleares (CRCN-NE) pela infra-estrutura e apoio, em especial ao Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB) e seus servidores.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos membros da banca examinadora por aceitar o convite e contribuírem com este trabalho.

À secretaria do PROTEN pelo apoio à minha formação.

Aos meus grandes amigos Alan Gomes, Felipe Pereira e Mikaela de Lavor por toda essa construção imaterial que me proporcionam.

“A imaginação é mais importante que a ciência, porque a ciência é limitada, ao passo que a imaginação abrange o mundo inteiro”.

(Albert Einstein)

RESUMO

As atividades industriais e agrícolas contribuem para os mais complexos impactos ambientais e alteram a disponibilidade de elementos químicos para os produtores primários que, por sua vez, promovem a acumulação de substâncias na teia alimentar. Desse modo, é essencial a compreensão dos efeitos e distribuição de elementos químicos que tenham sido liberados direta ou indiretamente pelas atividades antrópicas ou naturais e incorporados por processos ecológicos nos ecossistemas, principalmente unidades de conservação. O objetivo desse trabalho foi caracterizar o solo e a vegetação do fragmento de Mata Atlântica Refúgio Ecológico Charles Darwin para avaliação da transferência de elementos químicos no ecossistema. Folhas de árvores nativas e exóticas foram coletadas, assim como o solo na profundidade de 0-15 cm sob a projeção das copas das árvores. Todas as amostras foram secas em estufa à 60°C com conseguinte redução do tamanho de partículas (< 0,5 mm) em almofariz de porcelana para o material geológico, enquanto que o material biológico foi cominuído utilizando-se de moinho com lâminas de titânio para evitar contaminação com elementos químicos metálicos. Concentrações de Al, Ba, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, P, Sb, Si, Sr, Ti, Th, U e Zn, assim como concentrações de atividade de ^{40}K , ^{214}Pb , ^{214}Bi e ^{228}Ac , foram determinadas nos solos do Refúgio Ecológico Charles Darwin. Todavia, apenas Al, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, P, S, Sb, Sr, Th, U e Zn foram quantificados nas folhas de árvores, possibilitando avaliar a transferência no sistema solo-vegetação para os elementos químicos Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Th, U e Zn. Os resultados indicaram acumulação considerável na vegetação da unidade de conservação de alguns elementos químicos, contudo, a espécie *Pachira aquatica* acumulou principalmente Ca nas folhas. Tal fenômeno pode ter implicações ecológicas com relação à disponibilidade deste elemento químico. Além disso, essa espécie é considerada invasora. Mesmo assim, plena caracterização de elementos químicos foi realizada na unidade conservação, proporcionando valores indicativos para futuros estudos ambientais da Mata Atlântica de Pernambuco.

Palavras-chave: Concentrações naturais, Unidade de conservação, Elementos-traços, Radioatividade natural

ABSTRACT

The industrial and agricultural activities contribute to the most complex environmental impacts and alter the availability of chemical elements for primary producers, in which accumulated substances in the food web. Therefore, it is essential to understand the effects and distribution of chemical elements that have been direct or indirectly released by anthropogenic or natural activities and incorporate by ecological processes in ecosystems, mainly conservation units. The objective of this study was to characterize the soil and the vegetation of the Atlantic Forest fragment Refúgio Ecológico Charles Darwin for the evaluation of the chemical element transfer in the ecosystem. Exotic and native tree leaves were collected, as well as the 0-15 cm depth soil under tree crown projection. All samples were oven-dried at 60 °C with consequent reduction of the particle size (<0.5 mm) in porcelain mortar for geological material, while the biological material was comminuted using titanium mill for preventing metallic contamination. Concentrations of Al, Ba, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mn, P, Sb, Si, Sr, Ti, Th, U and Zn, as well as activity concentrations of ^{40}K , ^{214}Pb , ^{214}Bi and ^{228}Ac , were determined in the Refúgio Ecológico Charles Darwin soils. Nevertheless, only Al, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, P, S, Sb, Sr, Th, U and Zn were quantified in the tree leaves, thereby assessing the soil-vegetation system transfer for the chemical elements Al, Ca, Cd, Cu, Fe, Th, U and Zn. The results indicated considerable accumulation in the conservation unit vegetation of some chemical elements, however, the species *Pachira aquatica* mainly accumulated Ca in the leaves. Such phenomenon might cause ecological implications related to the Ca availability. Besides, this species is considered invasive. Even though, a full characterization of chemical elements was carried out in conservation unit, providing indicative values for further environmental studies in the Pernambuco Atlantic Forest.

Keywords: Natural concentrations, Conservation unit, Trace elements, Natural radioactivity

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Cobertura original de Mata Atlântica no Brasil..	19
Figura 2 – Remanescentes de Mata Atlântica nos Estados do Nordeste.....	21
Figura 3 – Efeitos do pH sobre a disponibilidade de elementos químicos no solo.....	25
Figura 4 – Ciclagem de elementos químicos em um ecossistema	28
Figura 5 – Cintilômetro Saphymo SRAT SPP 2.....	31
Figura 6 – Excitação de átomo a partir de raios-X	33
Figura 7 – Esquema de um espectrômetro de EDXRF	34
Figura 8 – Esquema ilustrativo de análise química por ICP-MS.....	36
Figura 9 – Sistema Biológico dos Elementos - SBE.....	37
Figura 10 – Esquema de decaimento do ^{40}K	39
Figura 11 – Séries radioativas do ^{238}U e ^{235}U	41
Figura 12 – Série radioativa do ^{232}Th	43
Figura 13 – Localização do Refúgio Ecológico Charles Darwin no Município de Igarassu, Pernambuco. A. Município de Igarassu. B. Detalhe do Refúgio Ecológico Charles Darwin. Números indicam locais selecionados para a realização do levantamento radiométrico.....	45
Figura 14 – Croqui representando as árvores amostradas na parte baixa da Reserva Charles Darwin	50
Figura 15 – Representação dos indivíduos amostrados na parte alta do Refúgio Ecológico Charles Darwin.....	51
Figura 16 – Tesoura de poda com cabo telescópico para coleta de amostra.....	52
Figura 17 – Recipientes de polietileno para a quantificação de radionuclídeos nas amostras de solos	53
Figura 18 – Detector de germânio hiper-puro (HPGe) da Camberra.....	54
Figura 19 – Equipamento EDX-720 Shimadzu	55
Figura 20 – Forno digestor de amostras MarsX press 5 CEM	57
Figura 21 – Tratamento químico das amostras de folhas em balão de fundo chato.	58
Figura 22 – Equipamento NexION 300 ICP-MS, PerkinElmerSCIEX.	59
Figura 23 – Mapa radiométrico do Refúgio Ecológico Charles Darwin.....	65
Figura 24 – Valores obtidos do Número E_n em nível de 95% de confiança para os materiais de referência SRM 2709 e IAEA-Soil-7, analisados por EDXRF	71

Figura 25 – Valores obtidos do Número E_n em nível de 95% de confiança para os materiais de referência SRM 2976 e SRM 1547, analisados por EDXRF	73
Figura 26 – Matriz de gráficos de dispersão para os elementos químicos e radionuclídeos determinados no solo superficial do Refúgio Ecológico Charles Darwin. Elipses de predição em nível de 95% de confiança.	79
Figura 27 – Valores dos fatores para os dados de elementos químicos e radionuclídeos em solos do Refúgio Ecológico Charles Darwin. Análise fatorial por componentes principais (rotação = varimax). A. Resultados dos fatores 1 e 2. B. Resultados dos fatores 1 e 3.	82
Figura 28 – Precipitação mensal acumulada (mm) para o período de Setembro de 2013 a Setembro de 2014 para o Posto Pluviométrico 294, Igarassu (Usina São José).....	88
Figura 29 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) dos nutrientes Ca, Cl, K e Mg determinadas nas folhas das espécies arbóreas coletadas em Janeiro e Setembro de 2014	89
Figura 30 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) dos elementos terrígenos Fe, Sr, Th e U determinadas nas folhas das espécies arbóreas coletadas em Janeiro e Setembro de 2014.....	91
Figura 31 – Concentrações médias (mg kg^{-1}) dos elementos Cd, Cu, Mn e Zn determinadas nas folhas das espécies arbóreas coletadas em Janeiro e Setembro de 2014	93
Figura 32 – Matriz de gráficos de dispersão para as concentrações dos elementos químicos determinados em folhas das espécies arbóreas coletadas em Janeiro de 2014 no Refúgio Ecológico Charles Darwin. Elipses de predição em nível de 95% de confiança	94
Figura 33 – Matriz de gráficos de dispersão para as concentrações dos elementos químicos determinados em folhas das espécies arbóreas coletadas em Setembro de 2014 no Refúgio Ecológico Charles Darwin. Elipses de predição em nível de 95% de confiança	95
Figura 34 – Dendrograma para as espécies arbóreas coletadas em Janeiro de 2014.....	98
Figura 35 – Dendrograma para as espécies arbóreas coletadas em Setembro de 2014	98
Figura 36 – Fatores de transferência para as espécies arbóreas amostradas em Setembro de 2014. Paqua = <i>Pachira aquatica</i> , Cyathea = <i>Cyathea macrodonta</i> , Myrt = <i>Myrcia</i> sp., Sama = <i>Simarouba amara</i> , Smor = <i>Schefflera morototoni</i> , Tgui = <i>Tapirira guianensis</i>	101

Figura 37 – Fatores de transferência para as espécies arbóreas amostradas em Janeiro de 2014. Paqua = <i>Pachira aquatica</i> , Cyathea = <i>Cyathea macrodonta</i> , Myrt = <i>Myrcia</i> sp., Sama = <i>Simarouba amara</i> , Smor = <i>Schefflera morototoni</i> , Tgui = <i>Tapirira guianensis</i>	101
Figura 38 – A. Ajuste de modelo de predição para fatores de transferência de Al no Refúgio Ecológico Charles Darwin. B. Resíduos obtidos e distribuição normal.....	102
Figura 39 – A. Ajuste de modelo de predição para fatores de transferência de Ca no Refúgio Ecológico Charles Darwin. B. Resíduos obtidos e distribuição normal.....	103
Figura 40 – A. Fatores de transferência de Cd e ajuste de modelo de predição. B. Resíduos obtidos e distribuição normal esperada	104
Figura 41 – A. Ajuste de modelo de predição para fatores de transferência de Cu no Refúgio Ecológico Charles Darwin. B. Resíduos obtidos e distribuição normal.....	104
Figura 42 – A. Fatores de transferência de Fe e ajuste de modelo de predição. B. Resíduos obtidos e distribuição normal esperada	105
Figura 43 – A. Ajuste de modelo de predição para fatores de transferência do elemento traço Sr. B. Resíduos obtidos e distribuição normal	106
Figura 44 – A. Ajuste de modelo de predição para fatores de transferência de Th. B. Resíduos obtidos e distribuição normal.....	106
Figura 45 – A. Fatores de transferência de U e ajuste de modelo de predição. B. Resíduos obtidos e distribuição normal.....	107
Figura 46 – A. Ajuste de modelo de predição para fatores de transferência de Zn. B. Resíduos obtidos e distribuição normal.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Área dos Estados do Nordeste e seus remanescentes de Mata Atlântica.....	20
Tabela 2 – Valores e faixas de concentração esperada de elementos químicos (mg kg^{-1}) em solos.....	23
Tabela 3 – Valores e faixas de concentração esperada de elementos químicos (mg kg^{-1}) em plantas.....	26
Tabela 4 – Espécies de árvores da Mata Atlântica identificada como potencialmente bioacumuladoras. Intervalo esperado para as concentrações dos elementos químicos em folhas	27
Tabela 5 – Listagem das espécies coletadas no Refúgio Ecológico Charles Darwin no Município de Igarassu, Pernambuco.....	47
Tabela 6 – Parâmetros específicos para quantificação de elementos químicos por EDXRF..	56
Tabela 7 – Condições operacionais do ICP-MS.....	60
Tabela 8 – Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-314 e o padrão interno de solo RadCheMTM CustomSoil Standard IRD	66
Tabela 9 – Valores da concentração de atividade (Bq kg^{-1}) dos radionuclídeos determinados no Refúgio Ecológico Charles Darwin... ..	67
Tabela 10 –Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinados no material de referência SRM 2709 analisado por EDXRF ($n = 5$).	69
Tabela 11 –Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-Soil-7 analisado por EDXRF ($n = 5$).	70
Tabela 12 –Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência SRM 1547 analisado por EDXRF ($n = 6$)......	72
Tabela 13 –Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência SRM 2976 e SRM 8415 analisados por EDXRF ($n = 6$)	72

Tabela 14 –Valores obtidos e certificados, as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e Número E_n para os elementos químicos determinados nos materiais de referência certificados SRM 2709 e SRM 2711, analisados por ICP-MS.	74
Tabela 15 –Valores obtidos e certificados, as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e Número E_n para os elementos químicos determinados nos materiais de referência certificados IAEA-V-10 e SRM 1547 analisados por ICP-MS.....	75
Tabela 16 –Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos e concentrações de atividade de radionuclídeos (Bq kg^{-1}) determinadas nas amostras de solo	76
Tabela 17 –Concentrações médias (mg kg^{-1}) dos elementos químicos nos solos da parcela permanente do Parque Estadual Carlos Botelho – PECB. CV% =coeficiente de variação em porcentagem.....	77
Tabela 18 –Cargas fatoriais rotacionadas (rotação = varimax) obtidas pela aplicação da análise fatorial por componentes principais	80
Tabela 19 –Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontrados nas folhas das espécies coletadas em Janeiro de 2014	84
Tabela 20 –Concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontrados nas folhas das espécies coletadas em Setembro de 2014	85
Tabela 21 –Comparação da concentrações de elementos químicos entre Myrtaceae no Estado de São Paulo e as da Reserva Charles Darwin	86
Tabela 22 –Resultados do teste t para os valores médios de concentração de elementos químicos entre as coletas de Janeiro e Setembro. Valores em negrito significativos em nível de 95% de confiança.....	87
Tabela 23 –Cargas fatoriais rotacionadas (rotação = varimax) obtidas pela aplicação da análise fatorial por componentes principais para a coleta de Janeiro de 2014. Comunalidade = proporção da variância explicada para cada variável.....	96
Tabela 24 –Cargas fatoriais rotacionadas (rotação = varimax) obtidas pela aplicação da análise fatorial por componentes principais para a coleta de Setembro de 2014. Comunalidade = proporção da variância explicada para cada variável.....	97
Tabela 25 –Fatores de transferência solo-folha de elementos químicos. DP = desvio padrão e CV% = coeficiente de variação em porcentagem.....	100

LISTA DE ABREVIACÕES

CE	Captura eletrônica
CNEN-NE	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CPS	Choques por segundo
CRCN	Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
CTC	Capacidade de troca catiônica
EDXRF	Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva
EGAR	Espectrometria Gama de Alta Resolução
FBFS	Fatores de transferência entre os compartimentos Solo e Vegetação
FIDEM	Fundação de Desenvolvimento da Região Metropolitana do Recife
FT	Fator de transferência
HPGe	Detector de Germânio Hiper-Puro
IAEA	Agência Internacional de Energia Atômica
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente
IRD	Instituto de Radioproteção e Dosimetria
NaI	Iodeto de sódio
NIST	National Institute of Standard and Technology
NORM	Isótopos Radioativos Naturalmente Ocorrentes
PECB	Parque Estadual Carlos Botelho
PESM	Parque Estadual da Serra do Mar
pH	Potencial hidrogeniônico
RECD	Refúgio Ecológico Charles Darwin
SBE	Sistema Biológico dos Elementos
SEAMB	Serviço de Monitoração Ambiental
SRM	Standard Reference Material
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
UNSCEAR	United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation
WDXRF	Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Comprimento de Onda

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Mata Atlântica.....	18
2.1.1	Mata Atlântica em Pernambuco	21
2.2	Fragmentos florestais e áreas naturais	22
2.3	Solo.....	23
2.4	Vegetação.....	25
2.5	Ciclagem de elementos químicos.....	27
2.6	Técnicas analíticas.....	29
2.6.1	Cintilometria aplicada ao levantamento radiométrico	29
2.6.1.1	Principais detectores de radiação empregados para medidas em campo	30
2.6.2	Espectrometria gama de alta resolução.....	31
2.6.2.1	Detector HPGe	32
2.6.3	Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)	32
2.6.3.1	Excitação dos átomos de elementos químicos	34
2.6.3.2	Dispersão de raios-X.....	35
2.6.3.3	Deteção e medição de raios-X	35
2.6.4	Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS).....	36
2.7	Elementos químicos	37
2.8	Radionuclídeos.....	38
2.8.1	Potássio - ^{40}K	39
2.8.2	Série do ^{238}U	40
2.8.3	Série do ^{232}Th	42
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	44
3.1	Área de estudo.....	44
3.2	Levantamento florístico	45
3.3	Amostragem e preparação das amostras.....	48
3.3.1	Levantamento radiométrico	48
3.3.2	Compartimento geológico	48
3.3.3	Compartimento biológico	49
3.4	Determinação de radionuclídeos no solo	53

3.5	Análises químicas de solos e folhas por EDXRF.....	54
3.6	Análises químicas de solos e folhas por ICP-MS	56
3.6.1	Tratamento químico das amostras	56
3.6.1.1	Amostras de solos	56
3.6.1.2	Amostras de folhas	57
3.6.2	Análise química das amostras de solos e folhas por ICP-MS.....	58
3.7	Análises dos resultados.....	60
3.7.1	Incerteza analítica	60
3.7.2	Qualidade do procedimento analítico - Número E_n	60
3.7.3	Análise estatística	61
3.7.3.1	Matriz de gráficos de dispersão	61
3.7.3.2	Análise fatorial	62
3.7.3.3	Análise de agrupamento.....	62
3.7.3.4	Teste t para médias pareadas	62
3.7.4	Fator de transferência solo-vegetação - FT	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.1	Levantamento radiométrico	64
4.2	Radionuclídeos naturais nos solos do Refúgio Charles Darwin	66
4.2.1	Qualidade do procedimento analítico.....	66
4.2.2	Radionuclídeos naturais nos solos	67
4.3	Caracterização de elementos químicos dos compartimentos solo e folhas do Refúgio Ecológico Charles Darwin.....	68
4.3.1	Qualidade do procedimento analítico.....	68
4.3.1.1	Materiais de referência geológicos analisados por EDXRF	68
4.3.1.2	Materiais de referência biológicos analisados por EDXRF	71
4.3.1.3	Materiais de referência geológicos analisados por ICP-MS	73
4.3.1.4	Materiais de referência biológicos analisados por ICP-MS.....	74
4.3.2	Elementos químicos e radionuclídeos no compartimento solo do Refúgio Ecológico Charles Darwin.....	75
4.3.3	Caracterização de elementos químicos no compartimento Folha	83
4.4	Transferência de elementos químicos no sistema solo-vegetação	99
4.4.1	Modelos de predição	102
5	CONCLUSÕES.....	108
	REFERÊNCIAS.....	110

1. INTRODUÇÃO

Os mais complexos impactos ambientais são produzidos pelas atividades industriais, de mineração, agrícolas e urbanas, que acabam por afetar significativamente a qualidade do ambiente. Além de tudo, alteram a disponibilidade de elementos químicos para os produtores primários que, por sua vez, promovem a acumulação de substâncias na teia alimentar. Com o crescente número de substâncias químicas despejadas sem controle algum no ambiente em decorrência das atividades antrópicas, estudos de avaliação de qualidade ambiental tornam-se indispensáveis. Desse modo, é essencial a compreensão dos efeitos e distribuição de elementos químicos que tenham sido liberados direta ou indiretamente pelas atividades antrópicas e/ou naturais e incorporados por processos ecológicos nos ecossistemas, principalmente fragmentos florestais (FONSECA, 2010).

Dentre os compartimentos ecológicos abióticos, o solo é o principal estoque de elementos químicos para o ecossistema. Já a vegetação direciona a ciclagem biogeoquímica, sendo responsável pela manutenção de quantidades apreciáveis de elementos químicos nos compartimentos biológicos (ciclagem bioquímica). Devido à biodiversidade inerente às florestas tropicais, os próprios organismos deste ecossistema podem ser utilizados como monitores de qualidade ambiental (MARKERT, 1991), baseada na propriedade de acumulação de elementos químicos, especialmente tóxicos, como reflexo da adaptabilidade às variações químicas do ambiente (KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 1984; KOYAMA et al., 1987; LUOMA e RAINBOW, 2005).

O Refúgio Ecológico Charles Darwin - RECD é uma área remanescente de Mata Atlântica, situado no município de Igarassu, litoral Norte do Estado de Pernambuco. Está presente na região limítrofe da ocorrência de rochas contendo fósforo e urânio conhecidos desde 1957 (WHITE, 1957). Esse ecossistema têm sofrido ao longo das décadas diversas ações antrópicas devido ao desmatamento e à influência das áreas agrícolas das regiões vizinhas à unidade de conservação. Por outro lado, relatos encontrados na literatura demonstraram a presença de afloramentos de fosforito uranífero nessa região (SOUZA, 2006), aumentando a exposição e ampliando a disponibilidade de radionuclídeos e elementos químicos no solo.

Pesquisas envolvendo estudos ambientais necessitam das mais variadas técnicas analíticas para a quantificação do maior número de elementos químicos possíveis e suas

respectivas concentrações. Nesse caso, a utilização de técnicas analíticas mutielementares como a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF e a Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente - ICP-MS permitem a determinação simultânea de diversos elementos químicos. Já a Espectrometria Gama de Alta Resolução - EGAR é uma técnica analítica nuclear bastante utilizada na identificação e quantificação de radionuclídeos, principalmente de matrizes ambientais, que geralmente possuem baixas concentrações de atividade (RÓDENAS et al., 2003).

Considerando que a região estudada do Refúgio Ecológico Charles Darwin, localizado no Município de Igarassu-PE, possui fosforito uranífero em sub-superfície e pouco se conhece sobre a distribuição de elementos químicos nesse fragmento florestal, o presente trabalho buscou a quantificação dos radionuclídeos naturais ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{228}Ac e ^{40}K e dos elementos químicos Al, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Si, Sr, Ti, Th, U e Zn nos compartimentos ecológicos solo e vegetação. Fatores de transferência folha-solo foram estimados para o estudo da interação solo-vegetação na avaliação de impactos ambientais da unidade de conservação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

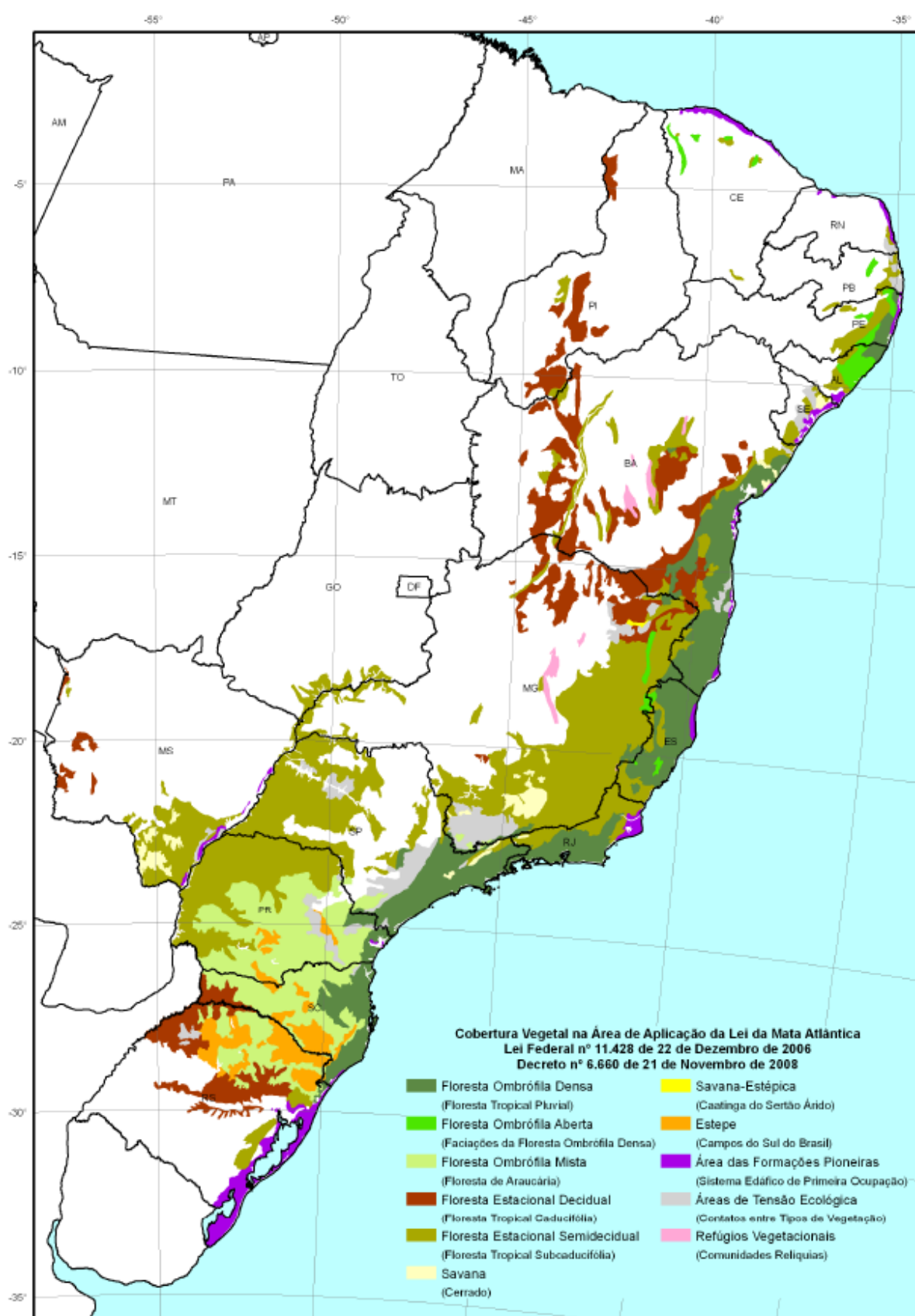
2.1 Mata Atlântica

A Mata Atlântica representa um dos biomas terrestres com maior biodiversidade do planeta e, ao mesmo tempo, um dos mais ameaçados devido à ação antrópica, restando cerca de 12,5% do que antes foi sua cobertura vegetal original. Originalmente a Mata Atlântica possuía aproximadamente 1.309.736,38 km² (HIROTA et al., 2015), estendendo-se por mais de 3.300 km ao longo da costa leste do Brasil (Figura 1). Desde a época da colonização, as interferências dos sucessivos ciclos de exploração econômica e das expansões urbana e agroindustrial fizeram com que a vegetação natural da Mata Atlântica fosse reduzida a valores alarmantes.

Aproximadamente 95% da Mata Atlântica são encontrados no território brasileiro e o restante na Argentina e no Paraguai. A região de domínio da Mata Atlântica corresponde a uma série de ecossistemas quase contínuos ao longo da Costa Brasileira, ocorrendo desde o Rio Grande do Norte ao Rio Grande do Sul. Hoje, áreas florestais mais continentais e outras disjuntas inseridas como encaves no Cerrado, Pantanal, Caatinga e Pampa também são consideradas como pertencentes à Mata Atlântica. Como exemplos, têm-se os brejos de altitude localizados na região da Caatinga, as florestas decíduas ao longo do médio Rio São Francisco e ao sul do Piauí, e as florestas decíduas e semidecíduas isoladas ao longo da Serra da Bodoquena no Mato Grosso do Sul (IBGE, 1993).

Os remanescentes de Mata Atlântica são as áreas brasileiras com o maior número de espécies ameaçadas de extinção. A alta biodiversidade e alto endemismo podem ser explicados pela elevada umidade das zonas tropicais resultante da influência oceânica e dos efeitos da condensação nas regiões serranas, das diferenças de altitude e da extensão geográfica, que proporcionam uma enorme gama de condições climáticas e ecológicas para as espécies ocorrentes (UNESCO, 1999). Além disso, a Mata Atlântica é considerada uma das mais ricas florestas em termos de diversidade de espécies arbóreas por hectare (UNESCO, 1999; BARTHLOTT et al., 2005).

Figura 1 – Cobertura original de Mata Atlântica no Brasil.



Fonte: Hirota et al. (2015).

Há grandes Sítios do Patrimônio Mundial Natural da Mata Atlântica brasileiros, ou seja, o Parque Nacional do Iguaçu, as Reservas Florestais da Mata Atlântica da Costa do Descobrimento e as Reservas Florestais do Sudeste Atlântico. As Reservas Florestais do Sudeste Atlântico, que compreendem 25 unidades de conservação nos Estados de São Paulo e do Paraná, foram reconhecidas como Sítio do Patrimônio Natural em 1999 (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2000). Contudo, no Nordeste Brasileiro, principalmente os Estados de Alagoas, Ceará, Paraíba, Pernambuco, Rio Grande do Norte e Sergipe, a situação da Mata Atlântica é mais crítica, devido ao elevado grau de fragmentação. A Mata Atlântica no Nordeste cobria área de aproximadamente 304.259 km². Os últimos esforços da Fundação SOS Mata Atlântica para mapeamento da Mata Atlântica indicam que, para o bioma Mata Atlântica, restam apenas 41.439 km² nos Estados do Nordeste como mostra a Tabela 1 (HIROTA et al., 2015).

Tabela 1 – Áreas dos Estados do Nordeste e seus remanescentes de Mata Atlântica

Unidade federativa	Área total do bioma segundo Lei MA* (km ²)	Área remanescente de floresta	
		km ²	%
Alagoas	15.241	1.538	10,1
Bahia	179.769	24.843	13,8
Ceará	46.071	1.429	16,5
Paraíba	5.979	666	11,2
Pernambuco	16.883	2.125	12,6
Piauí	26.620	9.433	35,4
Rio Grande do Norte	3.507	431	12,3
Sergipe	10.189	974	9,6
Total	304.259	41.439	15,2

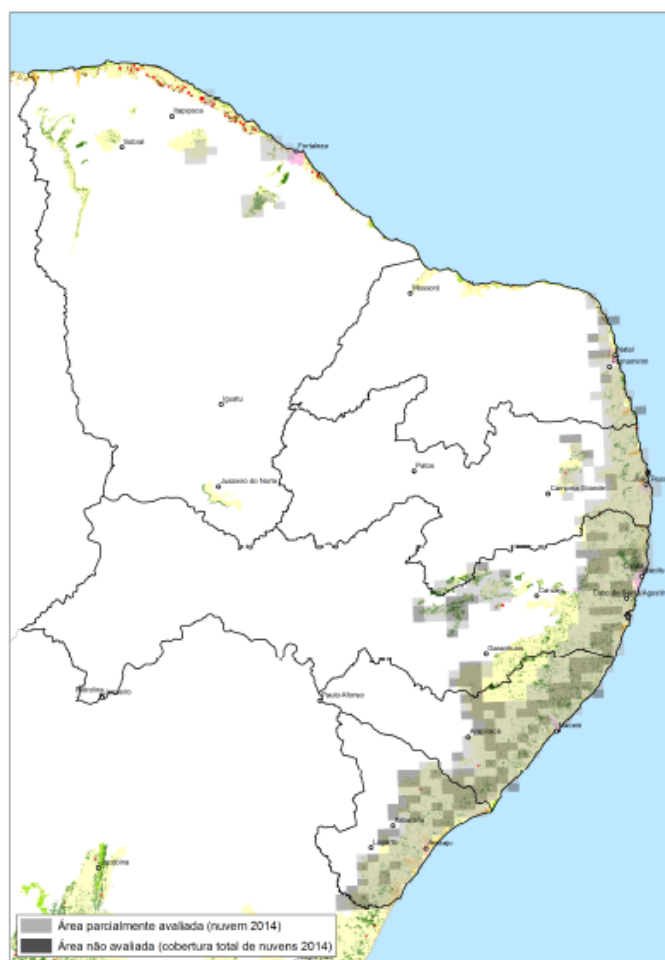
*Lei 11.426 de 2006.

Fonte: Hirota et al. (2015).

2.1.1 Mata Atlântica em Pernambuco

De acordo com os últimos levantamentos realizados, o Estado de Pernambuco não possui mais que 12,6% da sua cobertura de Mata Atlântica original (Tabela 1). Conforme estudo realizado pela Fundação de Desenvolvimento da Região Metropolitana do Recife (FIDEM, 1993), em menos de 10 anos, mais de 26% do conjunto das reservas ecológicas da Região Metropolitana do Recife sofreu algum processo de degradação assim como áreas de ecossistemas associados (Manguezais, Florestas de Restingas e Campos de Altitude). Em algumas destas reservas, a degradação é ainda mais preocupante, por se tratarem de áreas de proteção de mananciais (LIMA, 1998). A Figura 2 apresenta a atual situação da Mata Atlântica no Estado de Pernambuco .

Figura 2. Remanescentes de Mata Atlântica nos Estados do Nordeste.



Fonte: Hirota et al. (2015)

2.2 Fragmentos florestais e áreas naturais

A paisagem é um conjunto de ecossistemas que se repete frequente e semelhantemente, e estão sempre em interação entre si formando um mosaico (VERONESE, 2009), que pode apresentar dimensões variáveis, restringindo-se a alguns quilômetros ou a grandes áreas. As atividades humanas mostram-se como grandes modificadores de paisagem, tornando-as bastante diferentes do cenário original. A principal modificação reside na fragmentação de grandes ecossistemas, como os maciços florestais, em elementos de paisagem cada vez mais numerosos e mais isolados uns dos outros, incrementando a heterogeneidade espacial. A fragmentação dos ecossistemas e a conseqüente redução dos habitats prejudicam a conservação da biodiversidade e o tamanho das populações, além de modificar a estrutura dos ecossistemas (VERONESE, 2009).

Na Mata Atlântica, por exemplo, a maior parte dos remanescentes florestais, especialmente em paisagens intensamente modificadas por atividade agrícola, encontra-se na forma de pequenos fragmentos, altamente perturbados, isolados, pouco conhecidos e desprotegidos (VIANA; PINHEIRO, 1998). Os principais fatores que afetam a dinâmica de fragmentos florestais são tamanho, forma, grau de isolamento, tipo de vizinhança e histórico de perturbações (VIANA; PINHEIRO, 1998). Esses fatores apresentam relações com fenômenos biológicos que afetam a natalidade, a mortalidade de plantas e as interações entre plantas e animais. A análise desses fatores é fundamental para identificar estratégias conservacionistas e prioridades para a pesquisa. De certo modo, num fragmento inserido em uma paisagem heterogênea, impactos diretos e indiretos poderão influenciar na disponibilidade de elementos químicos (CAMILLI et al., 2010).

2.3 Solo

A análise química do solo é particularmente interessante para a estimativa de transferência e disponibilidade de elementos químicos às plantas (KABATA-PENDIAS, 2004). O solo é, na maior parte dos casos, a principal fonte de elementos para as plantas, dependendo da condição ambiental da área a ser estudada. Por exemplo, nas florestas clímax, a fração solúvel do solo está em equilíbrio e a ciclagem bioquímica sustenta as demandas por nutrientes. Todavia, esse compartimento pode ser uma fonte potencial de poluição, em que a vegetação pode acumular elementos químicos tóxicos disponíveis em solução no solo, sendo, então, transferidos na cadeia alimentar (FRANÇA, 2006).

Padrões de referência para estudos ambientais podem ser obtidos ao conhecer as concentrações de elementos químicos originais do solo, como, por exemplo, aqueles propostos por Schuurmann e Markert (1998). As faixas de concentração esperadas foram calculadas por meio de compilação de estudos diversos, obtendo-se faixas esperadas para as concentrações de elementos químicos no solo (Tabela 2).

Tabela 2 – Valores e faixas de concentração esperada de elementos químicos (mg kg^{-1}) em solos.

Elemento		Ba*	Br	Ca*	Ce*	Cl*	Co	Cs	Eu*	Fe	Hf*	Hg	K
Limites	Min		1				1	1		7000		0,01	2000
	Max	500	10	1000	50	100	40	20	1,0	420000	6	1	22000
Elemento		La*	Mn	Na	Nd*	Rb	Sb	Sc	Se*	Sm*	Sr	Th*	Zn
Limites	Min		20			10	0,01	0,01			20		3
	Max	40	30000	-	35	100	200	1	0,01	4,5	3500	9	300

Fonte: Schuurmann e Markert (1998)

Quanto às florestas naturais, ainda se discute sobre o papel do solo como fornecedor de elementos químicos. Na maior parte dos casos, uma vegetação exuberante desenvolve-se em solos com baixos níveis de fertilidade. Aparentemente, os horizontes mais profundos, inclusive a rocha-mãe, podem não contribuir para a manutenção de elementos químicos nas camadas superficiais do solo, local de maior concentração de

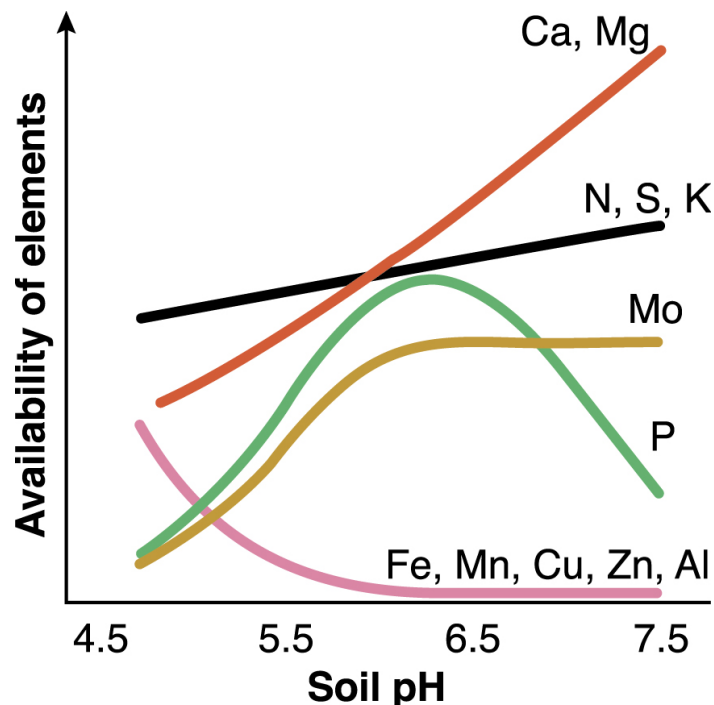
raízes. A deposição da serrapilheira enriquecida em elementos químicos e a entradas via atmosfera acabam por garantir as condições nutricionais da vegetação (FRANÇA, 2006).

A disponibilidade de elementos químicos no solo é alterada por diversos fatores, considerando sua complexidade em termos físicos, químicos e biológicos. É composto por fases sólida, líquida e gasosa, as quais interagem as fases trocáveis dos elementos químicos. A fase sólida é o reservatório de nutrientes. A fase líquida constitui-se de soluções contendo íons e matéria orgânica, que são prontamente disponíveis para a absorção pelas plantas. Há, ainda, gases presentes nos espaços porosos do solo (BRADY, 1989). Os cátions como Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ , dentre outros, ficam adsorvidos às cargas negativas dos agregados do solo. Nesta situação, não são facilmente lixiviados e representam reserva de elementos químicos para plantas, sendo substituídos de acordo com o processo denominado troca de cátions. A capacidade de troca de cátions (CTC) é altamente dependente do tipo de solo, em que solos estruturados com partículas menores (argila) têm uma maior superfície específica (relação área superficial/volume) e, conseqüentemente estes solos, e também os solos ricos em matéria orgânica, possuem maior superfície de cargas negativas e, portanto, maior CTC. Um solo com alta CTC proporciona maior disponibilidade de elementos químicos às plantas. Por outro lado, a presença de elementos tóxicos como alumínio (Al^{3+}) pode acarretar problemas para o crescimento das plantas devido à substituição de nutrientes na solução do solo (TAIZ; ZEIGER, 1998).

A absorção de íons da solução do solo pelas plantas é influenciada por diversos fatores, que podem ser tanto internos como externos. Os fatores internos referem-se às características intrínsecas das plantas, enquanto que os externos são todos aqueles fatores do meio (tanto bióticos como abióticos) que influenciam de forma direta ou indireta a absorção de íons. Um dos efeitos mais relevantes é gerado pela variação do pH (Figura 3), que causa efeito direto ou indireto sobre a absorção de íons. O efeito direto refere-se à competição entre o hidroxônio, H^+ , e os outros cátions (quando em pH baixo), e da hidroxila, OH^- , com os outros ânions (quando em pH alto). Como a acidez do solo predomina na maioria dos solos tropicais, o efeito do H^+ tem maior relevância. H^+ afeta o mecanismo de transporte de íons e a permeabilidade das membranas celulares e, conseqüentemente, a absorção de cátions (BONATO et al., 1998). O efeito indireto na absorção de nutrientes deve-se, principalmente, à competição entre as

espécies químicas, referente à disponibilidade de algum elemento químico que compete com outro, por exemplo Ca e Mg e para os traços como Hg e Se (ZHAO et al., 2013).

Figura 3 - Efeitos do pH sobre a disponibilidade de elementos químicos no solo.



Fonte: Department of Agriculture and Food (2015).

2.4 Vegetação

Para estudos de qualidade ambiental envolvendo elementos químicos em florestas, o componente arbóreo é o mais importante estoque dentre os compartimentos biológicos (ARAÚJO, 2009). Preferencialmente, as plantas absorvem do solo os elementos químicos nutrientes, enquanto que os tóxicos, normalmente, são evitados. Contudo, determinadas estratégias ecológicas conduzem à acumulação de substâncias químicas para a criação de nichos ecológicos. Em comparação com os demais órgãos da planta, as folhas tem maior tendência em acumular elementos químicos. Além disso, são constantemente renovadas durante todo o ciclo de vida da planta, sendo de relativamente fácil coleta e análise (MARKERT, 1993). Por essa razão, a determinação de elementos químicos nesse órgão vem sendo empregada em estudos ambientais (CLÉMENT, 1995; SCHLEPPI et al., 2000; BREULMANN et al., 2002; DE NICOLA et al., 2003; FRANÇA et al., 2004; FRANÇA et al., 2005; FRANÇA et al., 2008; ARAÚJO et al., 2008; FRANÇA et al., 2010).

Especialmente espécies arbóreas possuem grande relevância para a sustentabilidade de um ecossistema, por serem os maiores estoques biológicos de elementos químicos (GOLLEY et al., 1978; JORDAN, 1985; FRANÇA et al., 2008). Desse modo, as plantas também são responsáveis pelo fluxo e conservação desses elementos no ecossistema (JORDAN, 1985; HAMILTON, 1995; FRANÇA et al., 2008). A determinação de elementos químicos na vegetação, especialmente folhas, é empregada para diagnosticar e averiguar a poluição em ecossistemas (FRANÇA et al., 2011).

Para isso, é necessário o conhecimento das concentrações de elementos químicos naturais, assim como de valores de referência para estudos ambientais. Markert (1991) propôs uma planta de referência (*reference plant*), na qual são estimadas as faixas de concentração esperadas para o maior número possível de elementos químicos determinados a partir da compilação de diversos estudos ambientais conforme mostra a Tabela 3 (SCHÜÜRMAN; MARKERT, 1998).

Tabela 3 – Valores e faixas de concentração esperada de elementos químicos (mg kg⁻¹) em plantas.

Elemento		Ba	Br	Ca	Ce	Cl	Co	Cs	Eu	Fe	Hf	Hg	K
Limites	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
Elemento		La	Mn	Na	Nd	Rb	Sb*	Sc	Se	Sm	Sr	Th	Zn
Limites	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

* concentração em µg kg⁻¹

**concentração maior que 40 mg kg⁻¹ indicativo de poluição (KABATA-PENDIAS; KABATA, 1984)

Fonte: Schüürmann e Markert (1998)

No caso do Brasil, são poucos os esforços voltados para a obtenção de padrões de referência para estudos ambientais, principalmente utilizando a vegetação de biomas ameaçados como é o caso da Mata Atlântica. No Estado de São Paulo, espécies arbóreas de Floresta Ombrófila Densa foram estudadas para a obtenção da composição típica de elementos químicos (FRANÇA, 2006; FRANÇA et al., 2010). Neste estudo, foram identificadas plantas com capacidade de acumulação de elementos químicos como samambaias e diversas espécies da Família Myrtaceae como mostra a Tabela 4 (FRANÇA et al., 2010).

Tabela 4 - Espécies de árvores da Mata Atlântica identificadas como potencialmente bioacumuladoras. Intervalo esperado para as concentrações dos elementos químicos em folhas.

Elemento	Espécie	Intervalo (mg kg ⁻¹)
Ba	<i>Coussarea contracta</i> (Família Rubiaceae)	20-60
	<i>Chrysophyllum innornaturm</i> (Família Sapotaceae)	10-170
Br	<i>Eugenia melanogyna</i> (Família Myrtaceae)	20-90
	<i>Guapira opposita</i> (Família Nyctaginaceae)	10-50
	<i>Alsophila sternbergii</i> (Família Cyatheaceae)	20-500
Ce	<i>Eugenia mossenii</i> (Família Myrtaceae)	0.4-20
	<i>Garcinia gardneriana</i> (Família Clusiaceae)	0.5-8.0
Co	<i>Hyeronima alchorneoides</i> (Família Phyllanthaceae)	0.1-1.0
Cs	<i>Alsophila sternbergii</i> (Família Cyatheaceae)	0.3-2.0
La	<i>Alsophila sternbergii</i> (Família Cyatheaceae)	6.0-100
Na	<i>Guapira opposita</i> (Família Nyctaginaceae)	4000-9000
Rb	<i>Guapira opposita</i> (Família Nyctaginaceae)	40-100
	<i>Alsophila sternbergii</i> (Família Cyatheaceae)	20-120
Sc	<i>Alsophila sternbergii</i> (Família Cyatheaceae)	0.05-1.0
	<i>Eugenia melanogyna</i> (Família Myrtaceae)	0.03-0.40
Sm	<i>Coussarea contracta</i> (Família Rubiaceae)	0.3-9.0
Sr	<i>Coussarea contracta</i> (Família Rubiaceae)	350-950
	<i>Garcinia gardneriana</i> (Família Clusiaceae)	30-100
Zn	<i>Euterpe edulis</i> (Família Arecaceae)	30-80
	<i>Endlicheria paniculata</i> (Família Lauraceae)	10-100

Fonte: França et al. (2010).

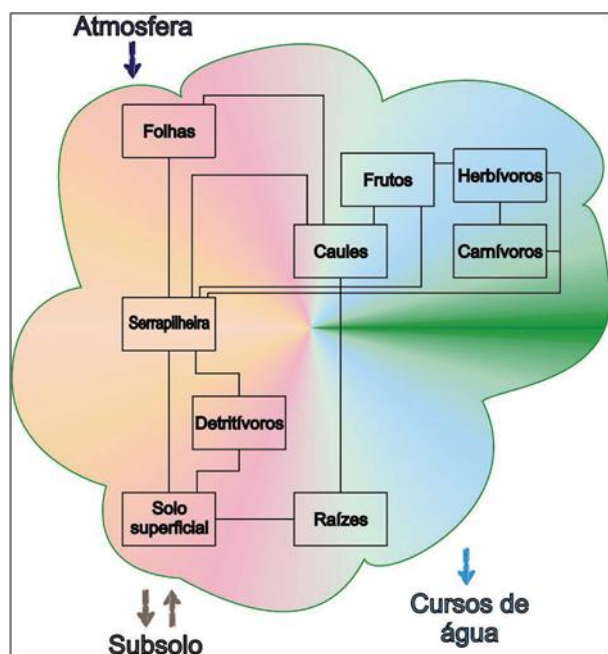
2.5 Ciclagem de elementos químicos

A acumulação de elementos químicos nos compartimentos biológicos é uma das estratégias das espécies tropicais para a sobrevivência em solos de baixa fertilidade. A ciclagem mineral desempenha função fundamental na conservação dos elementos químicos nestes compartimentos (FRANÇA, 2006; GOLLEY et al., 1986). Fatores

como clima, estresse hídrico, disponibilidade de elementos químicos e poluição afetam a ciclagem (GRANTZ et al., 2003).

A atmosfera, o subsolo e os cursos de água, que são componentes abióticos, correspondem às mais importantes entradas e, com exceção do subsolo, saídas de elementos químicos do sistema (Figura 4). A acumulação e a reciclagem dos elementos químicos ocorrem nos compartimentos bióticos como a vegetação. Assim, tem-se o solo como grande fonte de elementos químicos e as folhas como responsáveis pela dinâmica da ciclagem. As espécies mais abundantes são consideradas as mais representativas nos processos de ciclagem de elementos químicos (GOLLEY et al., 1978).

Figura 4 - Ciclagem de elementos químicos em um ecossistema.



Fonte: França (2006).

O conhecimento do processo de acumulação de elementos químicos pode ser útil na avaliação de impactos ambientais. Plantas são, em geral, bioacumuladores menos sensíveis à poluição atmosférica, mas que acumulam gases e partículas em seus tecidos. Normalmente os poluentes gasosos entram em suas folhas, os particulados são acumulados na superfície delas, e as substâncias orgânicas lipofílicas se acumulam primariamente nas camadas cerosas das plantas. Além disso, ocorrem processos de troca iônica entre os tecidos e a superfície das folhas que podem favorecer a acumulação de substâncias tóxicas (CONTI; CECHETTI, 2001).

Do ponto de vista de monitoração ambiental, é mais fácil monitorar elementos químicos tóxicos presentes em baixas concentrações nas plantas do que elementos químicos essenciais para seu crescimento, ou elementos químicos não essenciais, porém de fácil absorção (NOGUEIRA, 2006). A maior parte dos estudos sobre ciclagem em ecossistemas brasileiros é direcionada para a avaliação dos elementos químicos nutrientes. Porém, outros elementos químicos, geralmente em quantidades traços, podem ser de grande importância, cuja transferência no sistema solo-vegetação merece ser investigada. Para isso, tornam-se necessárias técnicas analíticas ou um conjunto de técnicas analíticas capazes de determinar adequadamente uma gama de elementos químicos (FRANÇA, 2006).

2.6 Técnicas analíticas

Dentre as técnicas analíticas mais comumente empregadas para a caracterização de elementos químicos e radionuclídeos em ecossistemas naturais, tem-se:

- Cintilometria. Técnica simples empregada para o levantamento radiométrico na escolha de pontos de coleta com alta e baixa radioatividades ambientais para o estudo de avaliação de impactos ambientais utilizando a interação solo-vegetação.
- Espectrometria gama de alta resolução com detector de germânio hiperpuro. Técnica analítica nuclear empregada para a quantificação de radionuclídeos naturais emissores gamas em equilíbrio secular.
- Fluorescência de raios-X por energia dispersiva - EDXRF. Técnica empregada para a quantificação de elementos químicos em folhas e solos.
- Espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente – ICP-MS. Técnica avançada e consolidada com alto nível metrológico para a quantificação de elementos químicos pesados como Cd, Sb, U e Th.

2.6.1 Cintilometria aplicada ao levantamento radiométrico

O cintilômetro é um tipo de instrumento de prospecção radiométrica de fácil operação, podendo medir diversos níveis de radioatividade gama. O método da cintilometria fundamenta-se na captura de radiação proveniente de radionuclídeos emissores gama na faixa de 500 keV a 1.500 keV. Os elementos químicos instáveis na natureza procuram obter estabilidade por meio de associações com outros átomos. Por outro lado, elementos químicos com alto número atômico, como o U^{238} , utilizam a emissão de partículas para obter a estabilidade nuclear. ^{40}K e radionuclídeos das séries do ^{232}Th e ^{238}U são comumente encontrados em minerais que formam os solos e rochas. Esses radionuclídeos são responsáveis pela maior parte das doses ambientais, devido às suas respectivas abundâncias na crosta (CORDEIRO et al., 2007). U^{238} é o primeiro de uma longa série de radionuclídeos que produz o Ra^{226} e o Rn^{222} . Ao contrário do urânio, que é sólido, o radônio possui uma grande mobilidade por ser um gás e, por esse motivo, pode movimentar-se no solo pelos poros (ARAÚJO et al., 2008). Em florestas tropicais, o processo de transporte de radônio pode ser significativamente intensificado devido à contribuição das atividades de organismos vivos, que aumentam a porosidade do solo (FARIAS et al., 2015).

2.6.1.1 Principais detectores de radiação empregados para medidas em campo

Certos materiais tem a propriedade de emitir luz quando absorvem radiação, por isso, podem ser utilizados para confeccionar os chamados detectores de cintilação para a análise de radiação alfa, beta, gama, prótons ou até mesmo nêutrons (HOLLER et al., 2009). A absorção de energia por uma substância e sua transferência sob a forma de radiação visível é conhecida como luminescência, cujas origens são a luz ou as reações químicas ou térmicas. As cintilações relacionadas com a interação da radiação nuclear têm origem na excitação e ionização produzidas no cintilador. A radiação, por conseguinte, interage com o detector provocando ionização e excitação e, posteriormente, a produção de luz. Essas ondas eletromagnéticas são transmitidas para a célula fotomultiplicadora, diretamente ou por meio de reflexão, causando a emissão de fotoelétrons. Esses elétrons por sua vez são acelerados e direcionados aos dinodos por meio de um campo elétrico. A Figura 5 mostra um modelo de cintilômetro muito utilizado na análise em campo.

Figura 5 - Cintilômetro Saphymo SRAT SPP 2.



Fonte: Adaptado de Saphymo (2015).

2.6.2 Espectrometria gama de alta resolução

Uma das principais vantagens dessa técnica é não ser um método destrutivo, embora seja menos sensível que outros métodos tradicionais que envolvem a preparação química com ácidos e a utilização de traçadores (RÓDENAS et al., 2003). Neste tipo de técnica, é importante a geometria da amostra durante a detecção da radiação, pois quanto maior a superfície de exposição entre a amostra e o detector, maior a eficiência de detecção (MARISCO, 2005). Outros parâmetros como homogeneidade e a quantidade de massa da amostra influenciam na eficiência de detecção, assim como em outras técnicas analíticas (IAEA, 2003). Uma amostra pouco homogênea pode causar distorções nos resultados dos cálculos de atividade, enquanto uma massa muito pequena de amostra pode não ser suficiente para que o detector identifique os fótons emitidos pelos radionuclídeos.

Os raios gamas emitidos pelos radionuclídeos contidos nas amostras são identificados de acordo com a sua energia por detectores de iodeto de sódio ou germânio hiper-puro – HPGe, por exemplo (IAEA, 2003). A interação da radiação com o detector gera um pulso elétrico e este, por sua vez, é traduzido em fotopicos.

2.6.2.1 Detector de HPGe

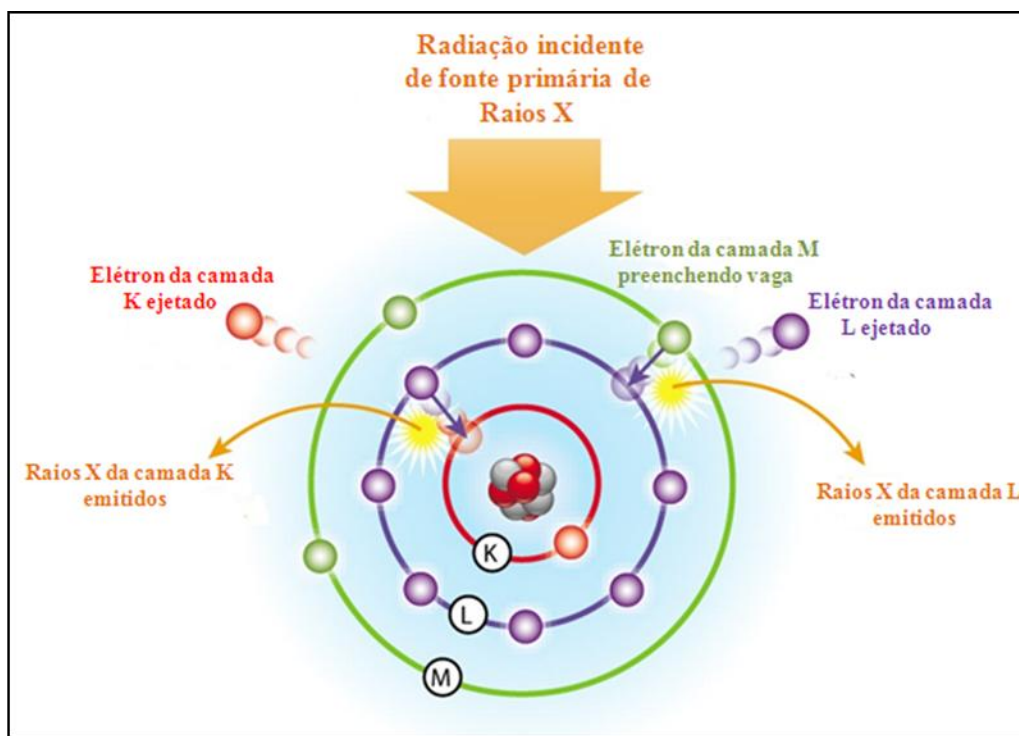
O detector tem papel fundamental na determinação e quantificação de radionuclídeos por espectrometria de raios gama, pois é por meio da interação da radiação com os cristais de germânio hiper-puro que há transferência de energia (CID, 2011). Os processos físicos efeito fotoelétrico, efeito Compton e formação de pares fazem parte da interação dos fótons com o detector. Os detectores de HPGe são semicondutores de diodo, em que a região intrínseca é sensível à radiação ionizante, em particular aos raios-X e raios gama. Sob polarização reversa e a baixas temperaturas, um campo elétrico se estende por toda região intrínseca. Quando fótons interagem com o material dentro do detector, partículas carregadas são produzidas e depois removidas pelo campo elétrico produzido pelos eletrodos p e n . Posteriormente, estas partículas carregadas com energia dos fótons de entrada do detector são convertidas em pulsos de tensão por um amplificador (CANBERRA, 2009).

2.6.3 Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)

A fluorescência de raios-X é uma técnica para análise mutielementar muito versátil, com empregada para a caracterização de elementos químicos para amostras sólidas, sem a necessidade de uma preparação prévia muito complexa da amostra, ou líquidas, necessitando de tratamento químico. Nesta técnica, o tratamento de dados é usualmente feito por meio de curvas analíticas univariadas, em que são relacionadas as intensidades dos raios-X característicos com as correspondentes concentrações dos elementos químicos dos padrões (SCHIMIDT; POPPI, 2002).

A absorção de radiação pelos átomos, gerada por uma fonte externa, produz íons eletronicamente excitados que retornam ao estado fundamental por transição dos elétrons de níveis de energia mais alta. Como mostrado na Figura 6, um íon excitado com vacância na camada K é produzido, após um período o íon volta ao seu estado fundamental por meio de uma série de transições eletrônicas caracterizadas pela emissão de radiação X denominada fluorescência (SKOOG et al., 2002). Cada transição representa a perda de energia por um elétron, que é emitida na forma de um fóton de raio-X. A energia característica dessa radiação permite a identificação do elemento químico de origem (LEDERER, 1967).

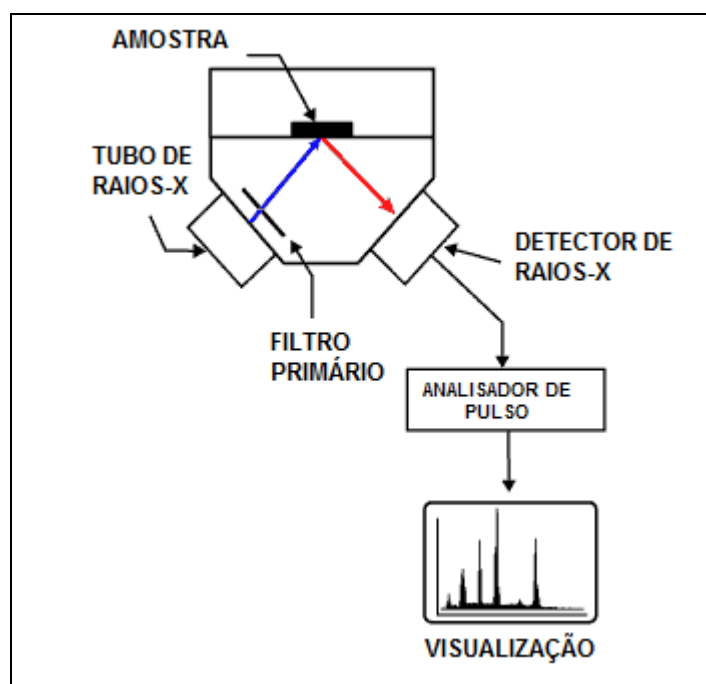
Figura 6 - Excitação de átomo a partir de raios-X.



Fonte: Adaptado de Thermo Scientific (2015).

Assim, pode-se, resumidamente, relacionar as etapas da análise por fluorescência de raios-X como a excitação dos átomos dos elementos químicos constituinte da amostra, a dispersão dos raios-X característicos emitidos e detecção e medição desses raios-X. A Figura 7 mostra o esquema geral de um EDXRF, composto, basicamente, pela fonte geradora de radiação eletromagnética (tubo de raios-X), filtros para a radiação primária, a irradiação da amostra com consequente geração de raios-X característicos incidindo sobre a superfície do detector, seguido pelos sistemas eletrônico e de interpretação de dados (SKOOG et al., 2002).

Figura 7 - Esquema de um espectrômetro EDXRF.



Fonte: Adaptada de HOLLER et al. (2009)

2.6.3.1 Excitação dos átomos dos elementos químicos

Os elementos químicos constituintes da amostra podem ser excitados para a emissão de raios-X característicos de várias maneiras, por exemplo, usando partículas carregadas aceleradas, como elétrons, prótons ou íons; ou por raios-X, radiação gama e partículas alfa e beta, emitidos por radionuclídeos. Dentre os radionuclídeos mais interessantes do ponto de vista experimental, destacam-se aqueles que se desintegram por captura eletrônica, com conseqüente emissão de raios-X, como o Fe^{55} (meia-vida física de 2,7 anos; emissor de raios-X $\text{Mn-K}\alpha$, de 5,9 keV) e Cd^{109} (meia-vida de 1,27 anos; raios-X $\text{Ag-K}\alpha$, 22,2 keV), e por emissão de partícula alfa, como o ^{238}Pu (meia-vida de 86,4 anos; raios-X U-L , de 13,6 e 17,2 keV) e ^{241}Am (meia-vida de 428 anos; raios-X Np-L , de 13,9 keV e 17,7 keV, e ainda os raios gama de 59,5 keV) (MORAES, 2004).

Outra maneira de excitar os átomos dos elementos constituintes de uma amostra é por meio de raios-X gerados em tubos. O tubo de raios-X consiste em um cátodo constituído por um filamento de tungstênio e um ânodo volumoso inseridos em um invólucro de alta resistência sob vácuo. O ânodo geralmente é feito de um bloco pesado de cobre com um alvo metálico depositado ou incrustado na superfície. Os metais-alvo

podem ser cobalto, cobre, cromo, escândio, ferro, molibdênio, prata, ródio e tungstênio. Circuitos distintos servem para aquecer o filamento e acelerar os elétrons emitidos pelo cátodo em direção ao alvo, controlando a intensidade dos raios-X emitidos e sua energia ou comprimento de onda. No impacto contra o alvo, os elétrons são levados à condição de repouso, transferindo sua energia cinética aos átomos do alvo de molibdênio (material anódico). O resultado é a emissão de raios-X na forma de um espectro contínuo. Nem toda a energia elétrica é convertida em energia radiante, o restante perde-se na forma de calor, por isso a necessidade de refrigerar o tubo (SKOOG et al., 2002).

2.6.3.2 Dispersão dos raios-X

Os métodos de dispersão usados na maioria dos espectrômetros de raios-X podem ser classificados nas categorias de dispersão por comprimento de onda (WDXRF) e de dispersão por energia (EDXRF). No EDXRF, os raios-X são selecionados por meio de pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, sendo as amplitudes destes pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios-X. No WDXRF, os raios-X característicos são selecionados por um cristal, de acordo com seus comprimentos de onda.

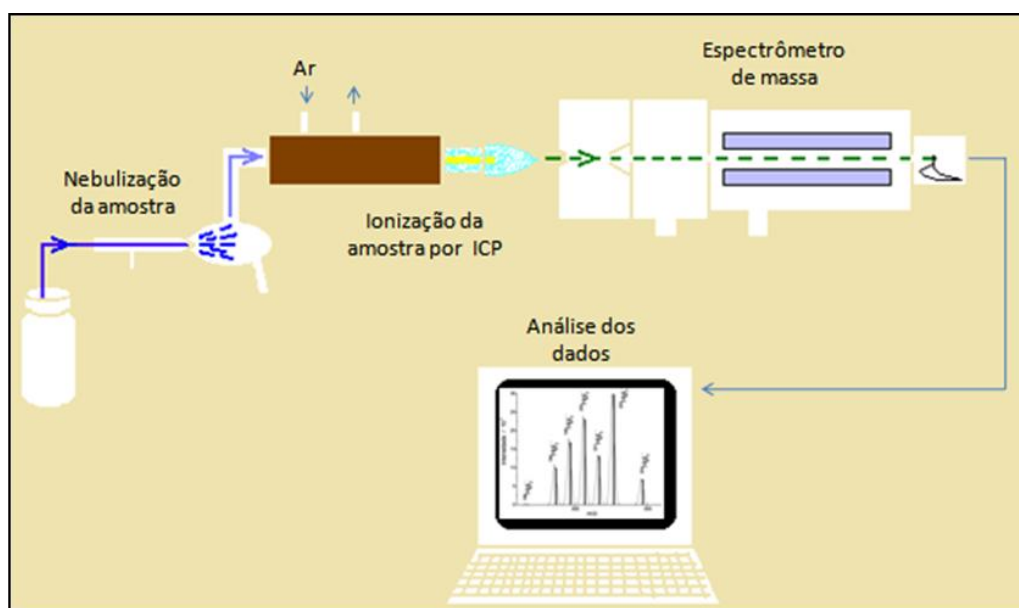
2.6.3.3 Detecção e medida dos raios-X

Os antigos equipamentos de raios-X usavam emulsões fotográficas para a detecção e medidas da radiação. Todavia com a evolução da instrumentação eletrônica, os equipamentos têm transdutores que convertem a energia da radiação em sinais elétricos. Os tipos mais utilizados são, transdutores a gás, contadores de cintilação e transdutores de semicondutores (SKOOG et al., 2002). São empregados no EDXRF, os semicondutores de Si(Li), Ge(Li) e Ge hiperpuro, denominados de alta resolução, pois têm a habilidade de separar diretamente os raios-X característicos. Os detectores mais utilizados na WDXRF são os transdutores a gás e os cintiladores sólidos de NaI(Tl), denominados de baixa resolução (nota-se que neste caso a separação dos raios-X é feita pelo cristal difrator).

2.6.4 Espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)

Desde o início dos anos 1980, a Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS tornou-se uma das mais importantes técnicas para análise química devido aos seus baixos limites de detecção para a maioria dos elementos químicos, ao seu alto grau de seletividade e à sua razoável precisão e exatidão. Oferece ainda, limites de detecção na faixa de partes por trilhão (ppt) e também permite a quantificação no nível de partes por milhão. Uma tocha de ICP (plasma acoplado indutivamente) serve como atomizador e ionizador. Para soluções, a introdução das amostras é efetuada por um nebulizador ultra-sônico convencional. No equipamento, os íons produzidos por uma tocha de ICP convencional possibilitam a separação das espécies iônicas e a discriminação é realizada por espectrômetro de massa quadripolar (Figura 8) por espectrometria de massa (DELVES, 1988). Os espectros produzidos dessa forma são notavelmente simples, e consistem em uma série simples de picos dos isótopos de cada um dos elementos químicos presentes. Esses espectros são utilizados para determinação qualitativa. Para determinação quantitativa, são utilizadas curvas analíticas nas quais a razão entre as contagens de íons para um analito e de um padrão interno são relacionadas em função da concentração do analito no padrão interno (SKOOG et al., 2002).

Figura 8 – Esquema ilustrado de análise química por ICP-MS.

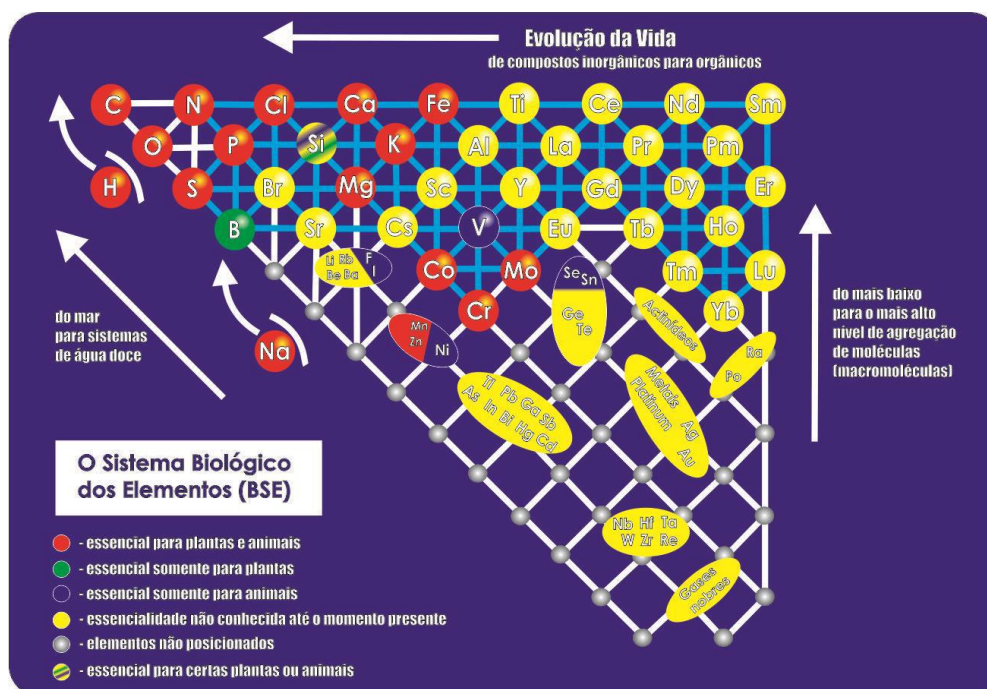


Fonte: Adaptado pelo autor de Kvech e Worley (2014).

2.7 Elementos Químicos

Alguns elementos químicos são essenciais para o desenvolvimento normal dos organismos terrestres, e são divididos em macronutrientes e micronutrientes, de acordo com a quantidade necessária para o desempenho de suas funções biológicas, contudo nem todos os elementos químicos possuem suas funções biológicas claramente conhecidas. Fränzle e Markert (2000) construíram o Sistema Biológico dos Elementos, SBE, a partir da correlação de dados da função fisiológica dos elementos individuais em organismos vivos, do desenvolvimento evolutivo do ambiente inorgânico e de informações da absorção dos elementos pela planta (molécula simples ou troca de íons) para elucidar a utilização dos elementos químicos pelos organismos (Figura 9). Algumas peculiaridades do SBE são referentes ao H e Na, que exercem várias funções no sistema biológico, por isso não são fixos no sistema. Outros não foram posicionados devido à ausência de informações, como é o caso de elementos tóxicos, lantanídeos e actinídeos.

Figura 9 - Sistema Biológico dos Elementos – SBE*.



*Baseado na correlação entre dados da função fisiológica dos elementos químicos individuais em organismos vivos, do desenvolvimento evolutivo do ambiente inorgânico e de informações da absorção dos elementos químicos pelas plantas. Fonte: Adaptado de Fränzle e Markert (2000).

Os macronutrientes são cálcio, enxofre, fósforo, potássio, magnésio e nitrogênio, enquanto boro, cloro, cobalto, cobre, ferro, zinco, manganês e molibdênio são considerados micronutrientes. Os elementos químicos essenciais podem, ainda, ser classificados de acordo com sua funcionalidade nos processos fisiológicos essenciais dos organismos vivos. De acordo com esse critério, os elementos essenciais podem ser subdivididos 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) (MARKERT et al., 2000).

Esses mesmos elementos químicos essenciais, quando acima de determinadas concentrações, tornam-se tóxicos, como é o caso do cobalto, cobre, ferro, manganês, níquel, selênio e zinco que são benéficos em pequenas quantidades para os seres vivos, todavia podem causar efeitos danosos quando presentes em grande quantidade (LUOMA; RAINBOW, 2005; FRÄNZLE; MARKERT, 2000). Alguns elementos químicos mesmo em concentrações traço, são considerados tóxicos como o alumínio, antimônio, arsênio, bário, berílio, chumbo e mercúrio, por exemplo. Alguns elementos químicos, mesmo não tendo grande toxicidade, são de relevância ambiental, pois, na maior parte das vezes, seu efeito indesejado não é completamente conhecido (FRANÇA, 2006). Estudos ambientais envolvendo as mais diversas substâncias químicas tornam-se, assim, necessários para o entendimento do uso, acumulação e toxicidade dos elementos químicos para um ecossistema.

2.8 Radionuclídeos

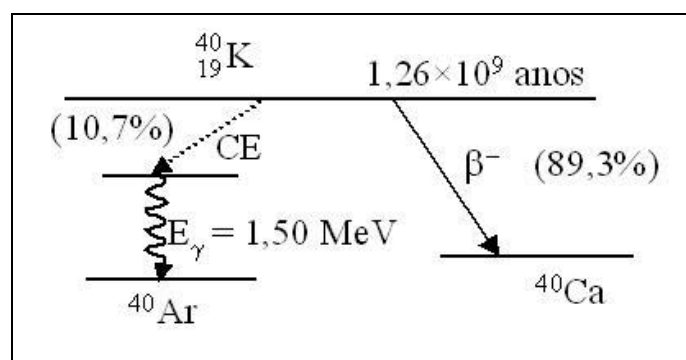
Os isótopos radioativos naturalmente ocorrentes - NORM podem ser de origem cosmogênica, provenientes das séries radioativas do ^{238}U (Série do Urânio), do ^{235}U (Série do Actínio) e do ^{232}Th (Série do Tório) ou isolados como é o caso do ^{40}K (KATHREN, 1998). Para as séries radioativas, o decaimento radioativo dos nuclídeos-pais acontece predominantemente por emissão alfa e beta, com liberação ou não de radiação gama. Os nuclídeos gerados a partir do decaimento dos núcleos-pais são denominados de nuclídeos-filhos.

Os núclídeos-filhos, gerados a partir de um núcleo-pai, podem apresentar propriedades químicas diferentes. Por exemplo, o ^{222}Rn e ^{210}Pb que fazem parte da série do ^{238}U , enquanto ^{222}Rn é um gás nobre, o ^{210}Pb apresenta-se como sólido (BIRD, 2002). Radionuclídeos primordiais como ^{40}K , ^{232}Th , ^{235}U e ^{238}U estão presentes na Terra desde a sua formação, apresentando-se em grandes quantidades na natureza e com meias-vidas comparadas com à idade da Terra (EISENBUD; GESELL, 1997).

2.8.1 Potássio – 40 (^{40}K)

Do potássio natural ocorrente, 0,0118% é referente ao isótopo radioativo (meia-vida de $1,3 \times 10^9$ anos) sendo responsável por uma das mais importantes fontes de radiação natural do planeta (BRADY, 1989), ou seja, 98% da radiação gama emitida pelos radionuclídeos primordiais que estão presentes na crosta terrestre (PIRES, 1995). Quando um núcleo desse nuclídeo decai, pode ser emitida uma partícula beta negativa (β^-) com energia máxima de 1,314 MeV, transformando-se no elemento estável ^{40}Ca (Figura 10). Essa forma de decaimento ocorre com 89,3% de probabilidade, porém há outra forma de decaimento desse núcleo, com probabilidade de 10,7%, por meio da captura eletrônica (CE), quando um próton do núcleo captura um dos elétrons que fica próximo ao núcleo. Nessa forma de decaimento, o núcleo de ^{40}K captura um elétron orbital, transformando, assim, um próton do núcleo em um nêutron, seguido de emissão de um fóton da radiação gama com energia de 1,46 MeV, que resulta em argônio estável (Figura 10).

Figura 10 - Esquema de decaimento do ^{40}K



Fonte: Paiva (2014).

Esse nuclídeo é encontrado em níveis altos na maioria dos solos de clima temperado, tornando-se disponível quando está adsorvido às partículas de argila,

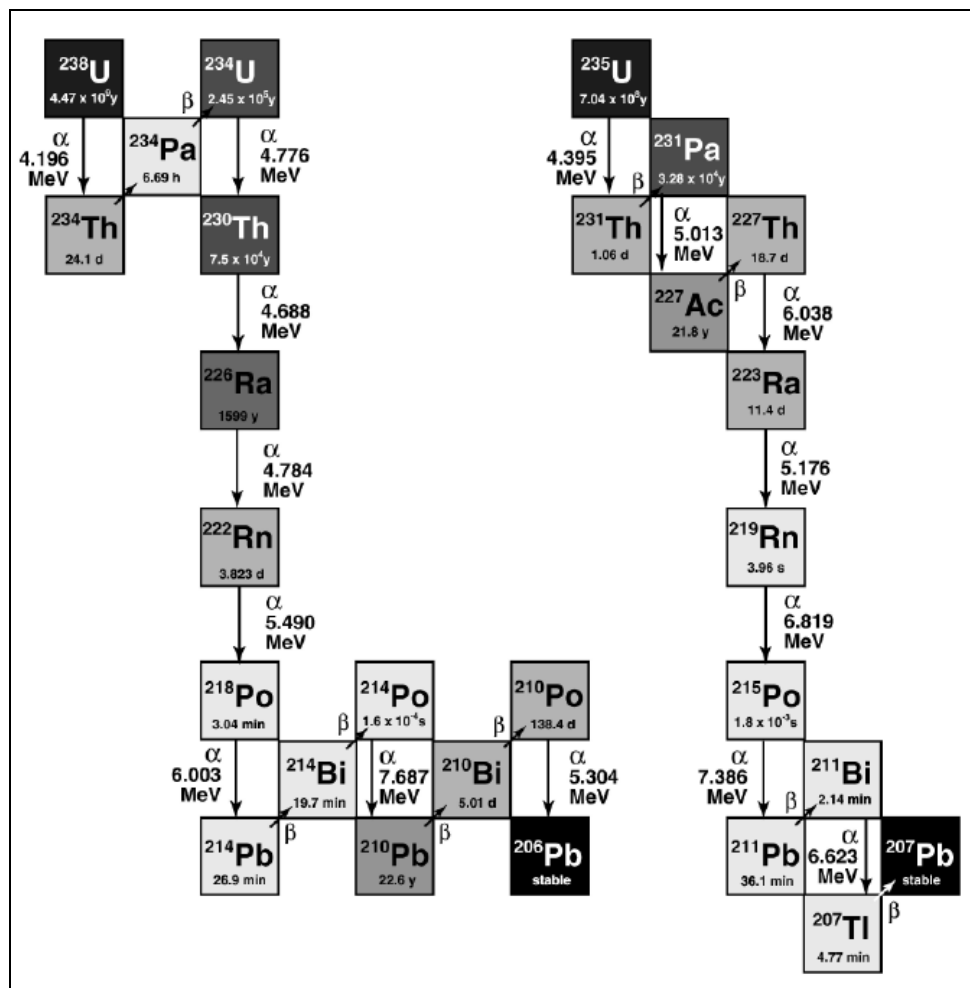
facilitando a absorção desse radionuclídeo facilmente (BRADY, 1989). O comportamento do ^{40}K , no corpo humano, é muito parecido ao do respectivo nutriente essencial, K estável, encontrado nos tecidos musculares, cuja concentração se apresenta constante devido ao equilíbrio homeostático (KATHREN, 1998).

Em rochas, K ocorre na proporção que varia de 0,3 a 4,5%, sendo normalmente associado aos minerais das rochas que contenham feldspato potássico (ANJOS et al., 2005). A média mundial da concentração de atividade deste radionuclídeo na crosta terrestre é 412 Bq kg^{-1} , variando de 100 Bq kg^{-1} a 700 Bq kg^{-1} (MCAULAY; MORAN, 1988; UNSCEAR, 2015).

2.8.2 Série do ^{238}U

O urânio natural é encontrado principalmente na forma de óxidos, sendo um dos mais importantes a uraninita (UO_2). O urânio possui três isótopos, ^{238}U , ^{235}U e ^{234}U , com abundâncias isotópicas de 99,2740%, 0,7204% e 0,0056% respectivamente. Os isótopos ^{238}U e ^{235}U são nuclídeos-pais de duas séries de decaimento radioativo (EISENBUD; GESELL, 1997) como mostra a Figura 11. O teor médio de urânio na crosta terrestre é muito baixo, aproximadamente $2,8 \text{ mg kg}^{-1}$, podendo sua fração de massa variar de 0,5 a 5 mg.kg^{-1} (EISEBUND; GESELL, 1997). A atividade média de ^{238}U em solo corresponde a 25 Bq kg^{-1} (DIMOVA et al., 2003). Ambas as séries finalizam-se com isótopos estáveis de Pb.

Figura 11 - Séries radioativas do ^{238}U e ^{235}U .



Fonte: Bourdon et al. (2004).

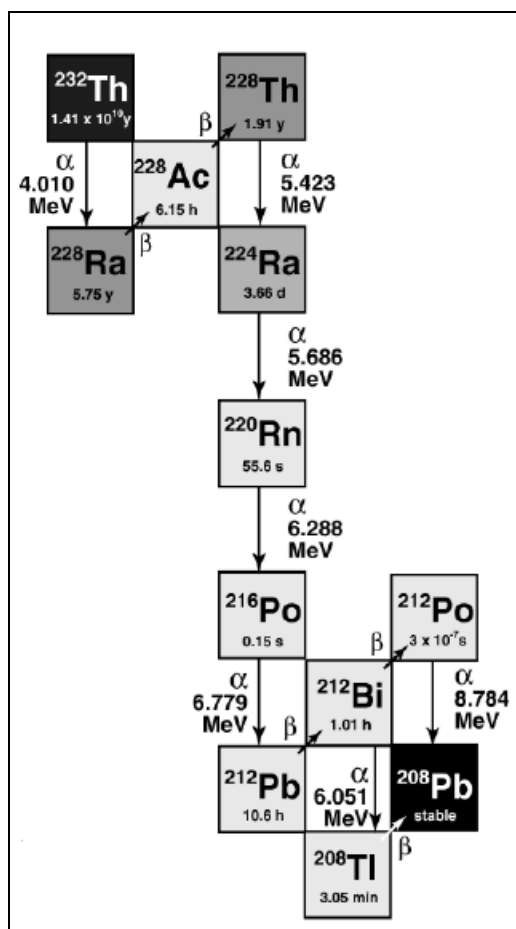
Segundo a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA, 2003) na série de decaimento radioativo do ^{238}U , em um sistema fechado, todos os radionuclídeos filhos estão em equilíbrio radioativo com o radionuclídeo pai (^{238}U). Porém, pode ocorrer desequilíbrio devido à remoção completa ou parcial de um ou mais produtos da cadeia radioativa, como é o caso do ^{222}Rn , que, por ser um gás nobre, pode escapar do solo e rochas para a atmosfera. Tal fato cria a possibilidade de erros nos cálculos das concentrações da atividade de ^{238}U por espectrometria gama, caso o equilíbrio secular não seja alcançado no momento da análise. Outro fator complicador nos estudos envolvendo radionuclídeos da série do Urânio está relacionado ao fato dos radionuclídeos-filhos da série do ^{238}U possuírem características físico-químicas diferenciadas (BOURDON et al., 2004), por isso, podem ser diferentemente acumulados em diversos órgãos de vegetais, como folhas e frutos. Do ponto de vista

biológico, o ^{226}Ra é um dos radionuclídeos mais importantes da série do ^{238}U . Isto se deve a sua longa meia-vida (1.622 anos), ao seu decaimento alfa, que forma o ^{222}Rn , e a sua similaridade química com o Ca. Esse radionuclídeo está presente em rochas e solos em quantidade variável (EISENBUD; GESELL, 1997), porém, segundo UNSCEAR (2015), a concentração de atividade média de ^{226}Ra estimada na superfície do solo é 30 Bq kg^{-1} .

2.8.3 Série do ^{232}Th

O tório apresenta seis isótopos radioativos naturais (^{227}Th , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{231}Th , ^{232}Th e ^{234}Th), resultado de decaimento das séries do ^{235}U , ^{238}U e ^{232}Th . O ^{232}Th é um radionuclídeo precursor da série natural de decaimento (série do Tório), que origina o ^{208}Pb , isótopo estável, após 7 transformações do tipo alfa e 5 do tipo beta como mostra a Figura 12 (BOURDON et al., 2004). O tório-232 pode ser encontrado em concentrações que variam de 8 mg kg^{-1} a 33 mg kg^{-1} em rochas ígneas (IAEA, 2003). Estando presente em diversos tipos de rochas e solos, sua concentração média de atividade no solo é 40 Bq kg^{-1} (PAPP et al., 1997).

Figura 12 - Série radioativa do ^{232}Th .



Fonte: Bourdon et al. (2004).

A absorção de ^{232}Th pelas plantas é muito pequena devido à baixa solubilidade. Por isso, a sua concentração em materiais biológicos pode ser insignificante (EISENBUD; GESELL, 1987), dependendo do organismo estudado. Entretanto, como a série do tório possui radionuclídeos com os mesmos comportamentos daqueles da série do urânio dada a semelhança química entre ^{228}Ra e Ca, cria-se a possibilidade de serem absorvidos e depositados em alguns órgãos de plantas (UMISEDO, 2007).

3. MATERIAL E MÉTODOS

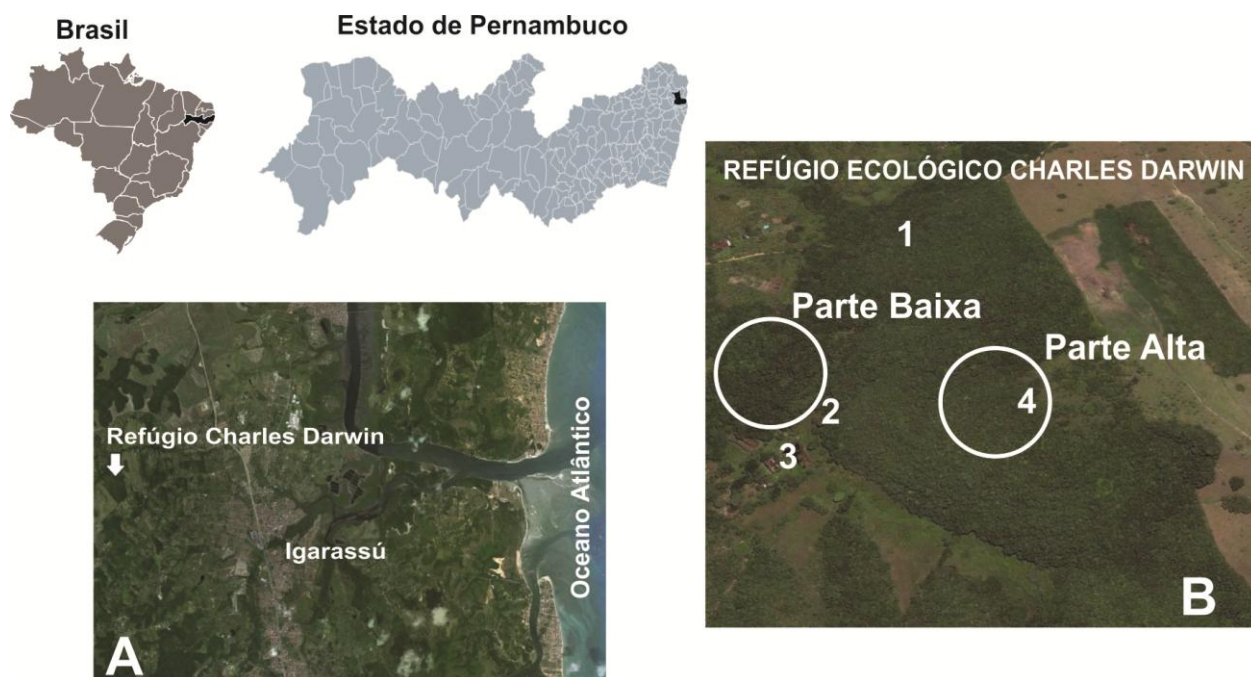
Para o desenvolvimento deste trabalho, foram quantificados elementos químicos presentes no solo e na vegetação do Refúgio Ecológico Charles Darwin no município de Igarassu, Estado de Pernambuco. Neste trabalho, os elementos químicos Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P, S, Sb, Sr, Th, U e Zn foram estudados nas folhas de algumas espécies arbóreas; Al, Br, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Sr, Si, Ti, Th, U e Zn, e os radionuclídeos ^{40}K , ^{214}Bi , ^{214}Pb e ^{228}Ac , foram estudados no solo, aplicando-se as técnicas analíticas disponíveis no Serviço de Monitoração Ambiental – SEAMB do CRCN-NE.

3.1 Área de estudo

O Refúgio Ecológico Charles Darwin é um remanescente de Mata Atlântica com área de aproximadamente 60 ha (Figura 13). A vegetação é do tipo Floresta Ombrófila Aberta (HIROTA et al., 2015), situada dentro da subzona de Mata Úmida de Pernambuco, localizada no município de Igarassu, litoral norte do Estado de Pernambuco (coordenadas geográficas: latitude $07^{\circ}48'37''\text{S}$ e $07^{\circ}49'2''\text{S}$ e longitude $34^{\circ}27'25''\text{W}$ e $34^{\circ}56'52''\text{W}$). A área é cortada pelo Rio Jacoca, também chamado de Tabatinga, que é perene e faz parte da Bacia Hidrográfica do Rio Botafogo. O local apresenta uma trilha principal e trilhas acessórias destinadas às caminhadas dos visitantes no interior da mata (SANTIAGO, 2003). As áreas florestais do município de Igarassu vêm sendo bastante degradadas ao longo dos anos com o desmatamento para fins agropecuários. Essa degradação é observada também nas áreas em torno do refúgio, contudo, devido às medidas de proteção, os 60 ha da área de estudo estão em processo de recomposição principalmente na parte sul da reserva.

O clima do local é do tipo Am's segundo a classificação de Köppen, com transição para o tipo As. A temperatura média anual é de 27°C , com umidade relativa do ar em torno de 80% (ANDRADE-LIMA, 1961). A floresta é formada por estrato arbóreo com dossel variando entre 8 e 15 m de altura e um estrato herbáceo-arbustivo. Espécies invasoras estão presentes na unidade de conservação. O solo da região do Refúgio Ecológico Charles Darwin é do tipo cambissolo, formado principalmente por rochas calcáreas (ARAÚJO FILHO, 2000).

Figura 13 - Localização do Refúgio Ecológico Charles Darwin no Município de Igarassu, Pernambuco. A. Município de Igarassu. B. Detalhe do Refúgio Ecológico Charles Darwin. Números indicam locais selecionados para a realização do levantamento radiométrico.



3.2 Levantamento florístico

O levantamento florístico foi empregado como principal ferramenta para o conhecimento da vegetação do Refúgio Ecológico Charles Darwin. Foram realizadas duas expedições à área de estudo, a primeira em janeiro de 2014 e a segunda em setembro de 2014 (período chuvoso) com o objetivo de realizar um levantamento e observação da população no campo e a posterior amostragem de folhas e solo sob a projeção da copa das árvores. Foram observadas fisionomias diferenciadas entre duas áreas da reserva, isto é, a área alta da reserva apresentou grande quantidade de indivíduos da Família Myrtaceae, enquanto na parte baixa, observou-se um domínio de uma espécie invasora, a *Pachira aquatica* (Figura 13).

A Tabela 5 apresenta as espécies coletadas para o estudo. A espécie *Pachira aquatica*, nome vulgar Carolina, é nativa do sul do México até o norte da América do Sul. Na Amazônia, ocorre em terrenos sujeitos a inundações periódicas, especialmente

às margens de rios e córregos. É uma espécie muito cultivada como ornamental para arborização de praças e jardins (PEIXOTO; ESCUDEIRO, 2002). A *Tapirira guianensis* é uma espécie determinante em áreas em estágios avançados de regeneração e atingem de 15 e 20 m de altura e destaca-se como típica de floresta secundária (GUEDES, 1998). A *Schefflera morototoni*, conhecida como embaúba do sexo masculino, é uma espécie pioneira bem conhecida na América Tropical, cuja madeira leve é empregada como substituta de certos tipos de madeira de balsa.

Myrtaceae constitui uma das mais importantes famílias de Angiospermas no Brasil, de acordo com Soares-Silva (2000), a família Myrtaceae corresponde a 1,32% do total de angiospermas conhecidas, sendo assim, bastante representativa, considerando-se um total de 400 famílias. Particularmente para a Mata Atlântica, a diversidade de Myrtaceae é indicativo do grau de conservação do ecossistema (DUARTE, 2003).

A espécie arbórea *Simarouba amara* ocorre nas Índias Ocidentais, na Amazônia e nos Estados da Bahia, Ceará e Pernambuco. A espécie habita matas de várzeas e é ocasional nas capoeiras e savanas de solo arenoso. A madeira é fácil de trabalhar e muito resistente ao ataque de insetos (LOUREIRO et al., 1979).

Já a *Cyathea microdonta* é uma pteridófita arborescente associada a cursos d'água (SANTIAGO; BARROS, 2003). Os indivíduos desta família podem alcançar mais de cinco metros de altura e apresentam caules lenhosos formados por tecidos primários (FERNANDES, 2003).

Tabela 5: Listagem das espécies coletadas no Refúgio Ecológico Charles Darwin no Município de Igarassu, Pernambuco.

Família	Espécie	Abreviação	N	Ilustração*
Anacardiaceae	<i>Tapirira guianensis</i> Aubl.	Tgui	3	
Araliaceae	<i>Schefflera morototoni</i> (Aubl.) Maguire, Steyerl. & Frodin	Smor	4	
Malvaceae	<i>Pachira aquatica</i> Aubl.	Paqua	11	
Myrtaceae	<i>Myrcia</i> sp.	Myrt	16	
Simaroubaceae	<i>Simarouba amara</i> Aubl.	Sama	2	
Cyatheaceae	<i>Cyathea microdonta</i> (Desv.) Domin	<i>Cyathea</i>	8	

Fonte: O Autor.

3.3 Amostragem e preparação das amostras

Para o presente estudo, espécies arbóreas mais abundantes (Tabela 5) foram selecionadas para a caracterização química dos compartimentos ecológicos vegetação e solo sob a projeção das copas das árvores no Refúgio Ecológico Charles Darwin.

3.3.1 Levantamento radiométrico

O cintilômetro portátil Saphymo foi empregado para monitorar a radiação de fundo na unidade de conservação. Este equipamento consiste de um cristal de NaI (Tl) com o diâmetro e comprimento de 1,5 "e 1", respectivamente. O detector opera na faixa de radiação gama de 500 keV a 1.500 keV com 70% de eficiência. Durante seis horas, a unidade de conservação foi monitorada por meio de medições realizadas a 0,7 m do solo. As leituras foram obtidas com uma contagem gama de 0 cps (choques por segundo) a 150 cps. A partir dos valores obtidos no levantamento radiométrico, foi possível diferenciar duas áreas na Reserva Ecológica Charles Darwin, uma área apresentando contagens baixas e outra, na parte mais alta, com contagens mais elevadas (Figura 13).

3.3.2 Compartimento geológico

Foram amostrados solos sob a projeção das copas das árvores selecionadas na profundidade de 0-15 cm com auxílio de pá de jardinagem. Foram coletadas 41 amostras simples, das quais 20 foram coletadas na parte alta da reserva e 21 foram coletadas na parte baixa da reserva (Figura 13). As amostras foram acondicionadas em sacos de coleta e levados para o Laboratório de Amostras Geológicas do CRCN-NE. As amostras foram secas em estufa à 60 °C e, posteriormente, cominuídas com auxílio do almofariz e pistilo a partículas de diâmetros menores que 0,5 mm. Porções analíticas independentes foram direcionadas a EGAR, a EDXRF e a ICP-MS para a realização das análises químicas e radiométricas.

3.3.3 Compartimento biológico

Folhas de espécies arbóreas de maior ocorrência na região¹ foram coletadas a partir do protocolo modificado de Ernst (1995). Os indivíduos vegetais foram marcados por plaquetas numeradas para facilitar a localização dos indivíduos (Figuras 14 e 15). As Figuras 14 e 15 apresentam croquis mostrando a distribuição das árvores, cujas folhas foram coletadas na parte baixa e na parte alta, respectivamente. Vale ressaltar que na parte alta, uma das árvores de *Schefflera morototoni* – Smor está crescendo na antiga estrada, indicando área de regeneração (Figura 15).

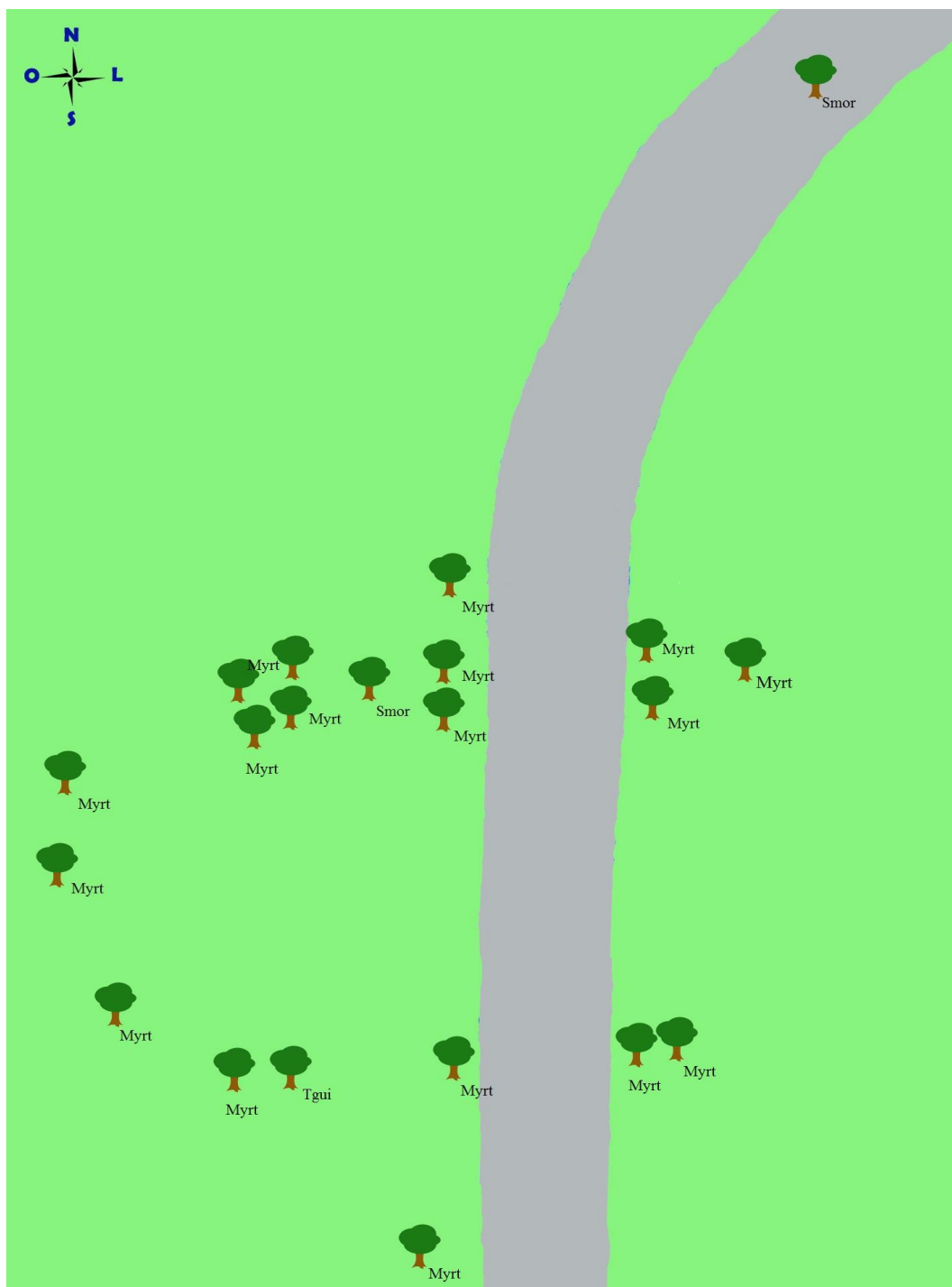
¹ ARAÚJO, F. Levantamento Florístico do Refúgio Ecológico Charles Darwin. 2013. Dados não publicados

Figura 14 - Croqui representando as árvores coletadas na parte baixa do Refúgio Ecológico Charles Darwin. Cyathea = *Cyathea microdonta*. Paqua = *Pachira aquatica*. Sama = *Simarouba amara*. Smor = *Schefflera morototoni*. Tgui = *Tapirira guianensis*. A área verde refere-se ao dossel da floresta, ou seja, as árvores coletadas foram ressaltadas na ilustração.



Fonte: O Autor.

Figura 15– Representação dos indivíduos amostrados na parte alta do Refúgio Ecológico Charles Darwin. Myrt = espécies da Família Myrtaceae. Smor = *Schefflera morototoni*. Tgui = *Tapirira guianensis*. A área verde refere-se ao dossel da floresta, ou seja, as árvores coletadas foram ressaltadas na ilustração.



Fonte: O Autor.

As coletas de material vegetal foram realizadas em Janeiro e Setembro de 2014. Cerca de 500 g de folhas das árvores com perímetro a altura do peito (PAP) acima de 15 cm foram retiradas com auxílio de tesoura de alto-poda do tipo empregado na poda de árvores próximas de rede de transmissão elétrica (Figura 16) dos terços médio e inferior das copas das árvores (FRANÇA, 2006). Informações sobre herbivoria e infestação por fungos foram registradas durante as coletas. Tipicamente, as folhas apresentaram 15% de herbivoria e infestação. As amostras de folhas foram lavadas com água de torneira, secas em estufa à 60 °C até peso constante e moídas em liquidificador industrial com lâminas de titânio para a redução do tamanho das partículas (< 1 mm). Porções analíticas independentes foram direcionadas a EDXRF e a ICP-MS para a realização das análises químicas. De acordo com os resultados de Paiva (2014), a análise radiométrica por EGAR de vegetação deve ser realizada a partir de procedimento especial, necessitando de geometria apropriada (Marinelli adaptado) e grande quantidade de amostra (cerca de 200 g em peso seco). Por isso, os radionuclídeos não foram avaliados nas folhas das espécies do Refúgio Ecológico Charles Darwin.

Figura 16 - Tesoura de poda com cabo telescópico para coleta de amostra.



Fonte: O Autor.

3.4 Determinação de radionuclídeos no solo

Após a homogeneização, porções analíticas de aproximadamente 40 g foram transferidas para recipientes de polietileno de geometria circular de raio 3 cm e altura de 1,4 cm (Figura 17). Todos os recipientes contendo as amostras foram vedados com silicone para garantir o equilíbrio secular. A utilização de menor massa é justificada pelo fato do solo apresentar uma maior quantidade de radionuclídeos do que nas folhas, facilitando a detecção por espectrometria gama de alta resolução - EGAR. A geometria circular foi escolhida por ser uma geometria padrão para solos no Laboratório de Espectrometria Gama do CRCN-NE/CNEN.

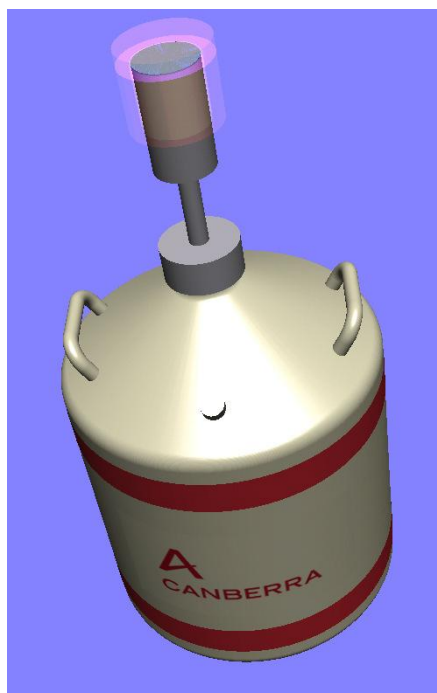
Figura 17 - Recipientes de polietileno para a quantificação de radionuclídeos nas amostras de solos.



Fonte: O Autor.

A quantificação da radioatividade natural foi realizada por meio de um detector de Germânio Hiper-puro (HPGe) da Canberra (Figura 18), modelo GC4018, resolução de 2,2 keV no fotopico de 1,33 MeV do ^{60}Co . O tempo de contagem utilizado para análise dos solos foi 80.000 segundos e para o branco analítico 1.000.000 segundos, tempos de medição normalmente empregados para a quantificação de radionuclídeos naturais em solos por EGAR.

Figura 18 - Detecor de Germânio Hiper-puro (HPGe) da Canberra.



Fonte: O Autor.

A curva de eficiência do detector foi obtida a partir da dopagem de um padrão interno de solo com solução de ^{133}Ba , ^{137}Cs , ^{152}Eu e ^{241}Am de atividades conhecidas. Após detecção da radioatividade do padrão dopado, o ajuste polinomial foi realizado no programa de computador Genie. As concentrações de atividade de ^{40}K , ^{226}Ra e ^{228}Ra foram, então, quantificadas utilizando o programa de computador Genie da Canberra (CANBERRA, 2009). Também foram estimadas as incertezas analíticas combinadas e, posteriormente, expandidas em nível de 95% de confiança a partir do Genie (CANBERRA, 2009). Detalhes da obtenção da curva de eficiência, do procedimento analítico e do cálculo de incertezas analíticas podem ser consultados em Paiva (2014).

3.5 Análises químicas de solos e folhas por EDXRF

Porções analíticas de 1 g de folhas e solos foram transferidas para tubos de polietileno vedados com filme de polipropileno específicos para a análise por EDXRF. O equipamento EDX-720 da Shimadzu foi empregado para a realização das análises, consistindo de tubo de raios-X de ródio e detector de Si(Li) para a quantificação dos raios-X característicos (Figura 19). Para a demonstração da qualidade do procedimento analítico, porções dos materiais de referência certificados SRM 1547 - Peach Leaves,

SRM 2976 - Mussel Tissue, SRM 8415 - Whole Egg Powder, IAEA-SOIL-7 e SRM 2709 San Joaquin Soil, produzidos pelo National Institute of Standard and Technology – NIST e pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA foram analisadas juntamente com as amostras. A quantificação dos elementos químicos contidos na amostra foi obtida a partir de curvas analíticas geradas a partir das análises de material de referência (SOUSA et al., 2013). Foi utilizada voltagem de 15 kV para a determinação dos elementos químicos de número atômico (< 22) e de 50 kV para os demais elementos químicos (Tabela 6).

Figura 19 - Equipamento EDX – 720 da Shimadzu.



Fonte: O Autor.

Tabela 6 - Parâmetros específicos para quantificação de elementos químicos por EDXRF.

Voltagem (kV)	Analito	Corrente elétrica (μA)	Energia do fotopico (keV)	Filtro*
15	Cloro	1000	2,62	Alumínio
15	Fósforo	300	2,01	Nenhum
15	Magnésio	300	1,25	Nenhum
50	Cobre	50	8,02	Nenhum
50	Estrôncio	50	14,14	Nenhum
50	Ferro	80	6,40	Titânio
50	Manganês	80	5,90	Titânio
50	Zinco	635	8,64	Prata

*Auxilia na redução de ruídos durante as medições.

Após as quantificações dos analitos, os resultados foram compilados em planilha Excel da Microsoft para os cálculos das concentrações dos elementos químicos e estimativa de incertezas analíticas.

3.6 Análises químicas de solos e folhas por ICP-MS

3.6.1 Tratamento químico das amostras

3.6.1.1 Amostras de solos

Aproximadamente 0,5 g das amostras de solo foram submetidas ao tratamento químico para possibilitar a análise por ICP-MS. O branco analítico foi analisado juntamente com as amostras. Também foram transferidos 0,5 g dos materiais de referência certificados SRM 2709 e SRM 2711 Montana Soil diretamente em tubos de teflon de capacidade de 30 ml, sendo as etapas do procedimento relacionadas abaixo:

- Adição de 9,0 ml de HNO₃ (ácido nítrico) concentrado p.a. (~65%);
- Repouso da solução por 24 horas em capela de fluxo laminar;
- Agitação da solução manualmente a fim de evitar a adesão da mistura às paredes dos frascos;
- Adição de 3,0 ml de ácido fluorídrico concentrado (HF).

- Aquecimento da solução em micro-ondas (Figura 20), conforme programa de ciclos adaptado para esse trabalho.
- Após a digestão foi adicionado à amostra uma pequena quantidade de ácido bórico como objetivo de eliminar o HF remanescente na amostra e, assim, proteger partes sensíveis do ICP-MS.
- Por fim a amostra foi filtrada e acondicionada em potes de polietileno contendo 50 ml de solução final de amostras e materiais de referência certificados.

Figura 20 - Forno digestor de amostras MarsXpress 5 CEM.



Fonte: O Autor.

3.6.1.2 Amostras de folhas

Para as amostras de folhas, aproximadamente 1 g do material foram submetidas ao tratamento químico para possibilitar a análise por ICP-MS. O branco analítico foi analisado juntamente com as amostras, assim como os materiais de referência certificados. Todas as amostras foram colocadas em um balão de 200 ml, sendo as etapas do procedimento relacionadas abaixo:

- Adição de 12,0 ml de HNO_3 (ácido nítrico) concentrado p.a. (~65%);
- Repouso da solução por 24 horas em capela de fluxo laminar;

- Agitação da solução manualmente a fim de evitar a adesão da mistura às paredes dos frascos;
- Aquecimento da solução se deu em chapa aquecedora até restar cerca de 1 ml da solução (Figura 21);
- Adição de 1,0 ml de ácido perclórico concentrado (HClO_4) com o objetivo de digestão da matéria orgânica residual;
- Finalmente, a amostra foi filtrada e acondicionada em potes de polietileno de 100 mL.

Figura 21 – Tratamento químico das amostras de folhas em balão de fundo chato.



Fonte: O Autor.

3.6.2 Análise química das amostras de solos e folhas por ICP-MS

Alíquotas de 20 μl das soluções de materiais de referência, amostras e brancos analíticos foram analisadas no equipamento NexION 300 ICP-MS, PerkinElmerSCIEX (Figura 22) para a determinação de Cd, Sb, Th e U. Este equipamento é considerado um dos mais modernos disponíveis no mercado e possui três modos de operação:

- modo padrão para medições de rotina;
- modo colisão para medições sujeitas a interferências durante a análise,
- modo reação, em que interferências são quase totalmente removidas.

Para a determinação da configuração do equipamento, empregou-se solução contendo $1 \mu\text{g l}^{-1}$ de Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb e U. Tal procedimento referiu-se aos parâmetros potência, fluxo do gás de nebulização, fluxo do gás refrigerante, temperatura de aquecimento, potencial de viés do quadrupolo, voltagem do multiplicador, fluxo do gás argônio e tempo de retenção (Tabela 7). Juntamente, o equipamento realizou automaticamente a verificação da razão de CeO/Ce, cujo valor não deve ultrapassar 2,5%. Caso este parâmetro não tenha sido aprovado, foi novamente ajustada as configurações relacionadas com a nebulização e o vácuo durante as análises. O equipamento foi calibrado empregando-se solução-padrão (Merck) multielementares de concentrações conhecidas para cada elemento químico analisado.

Figura 22 - Equipamento NexION 300 ICP-MS, PerkinElmerSCIEX.



Fonte: O autor.

Tabela 7 - Condições operacionais do ICP-MS.

Parâmetros	Valores
<i>Nebulizer gas flow</i>	1,095 L min ⁻¹
<i>Auxiliary gas flow</i>	1,20 L min ⁻¹
<i>Plasma gas</i>	18,00 L min ⁻¹
<i>ICP RF Power</i>	1470 W
<i>Analog stage voltage</i>	-1642 W
<i>Pulse stage voltage</i>	848 V
<i>Sweeps/reading</i>	60
<i>Readings/replicates</i>	1
<i>Replicates</i>	3
<i>Detector</i>	Analog
<i>Scanning mode</i>	Peak hopping

Fonte: O Autor.

Após as quantificações dos analitos, os resultados de concentração de elementos químicos foram compilados em planilha Excel da Microsoft para o cálculo das concentrações em mg kg⁻¹ e estimativa das incertezas analíticas associadas ao resultado.

3.7 Análise dos resultados

3.7.1 Incertezas analíticas

As incertezas analíticas combinadas das medições por EDXRF e ICP-MS foram obtidas a partir da soma quadrática das incertezas referentes à precisão e à exatidão com a conseguinte obtenção das incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança (ELISON; WILLIAMS, 2012).

3.7.2 Qualidade do procedimento analítico – Número E_n

A garantia de qualidade do procedimento analítico foi demonstrada a partir dos resultados dos materiais de referência analisados. O Número E_n (Equação 1) foi empregado para a avaliação da qualidade dos procedimentos analíticos conforme a

ISO 13528 (2005), em que valores entre -1 e 1 são indicativos de controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança.

$$E_n = \frac{V_{\text{obt}} - V_{\text{ref}}}{\sqrt{U_{\text{obt}}^2 + U_{\text{ref}}^2}} \quad (1)$$

na qual,

V_{obt} = valor obtido do elemento químico;

V_{ref} = valor de referência constante do certificado de análise dos materiais de referência certificados;

U_{obt} = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor obtido;

U_{ref} = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor de referência.

3.7.3 Análise estatística

3.7.3.1 Matriz de gráficos de dispersão

A matriz de gráficos de dispersão permite identificar elementos químicos correspondentes, esclarecendo pontos problemáticos de uma situação multidimensional. Na forma abordada para esse trabalho, a ferramenta apresenta estas relações em formato de uma matriz contendo vários gráficos de dispersão, em que as relações entre os elementos químicos podem ser facilmente verificadas e entendidas. O diagrama de dispersão (ou correlação) é um gráfico, em que pontos no espaço cartesiano XY são usados para representar simultaneamente os valores de duas variáveis quantitativas medidas em cada elemento do conjunto de dados. Também é apresentado na matriz um histograma para cada elemento químico presente, e assim pode-se constatar ou não a normalidade dos dados. Na matriz de gráficos de dispersão, observam-se possíveis pontos fora de controle bivariados, ou seja, fora da elipse de predição em nível de 95% de confiança. Podem ser observadas as correlações positivas, inclusive o achatamento das elipses é indicativo de maior correlação entre os elementos químicos. A normalidade bivariada pode ser avaliada pela matriz de gráfico de dispersão, permitindo assumir normalidade multivariada a partir da comprovação da normalidade dessas

distribuições marginais. Todas as análises foram realizadas no programa de computador Statistica (STATSOFT, 2004).

3.7.3.2 Análise fatorial

A análise fatorial por componentes principais possibilita a redução de muitas variáveis observadas a fatores subjacentes não observados. Ou seja, a principal função das diferentes técnicas de análise fatorial é reduzir uma grande quantidade de variáveis observadas em um número menor de fatores, que são combinações lineares das variáveis (FIGUEIREDO FILHO; SILVA JUNIOR, 2010). A partir das cargas fatoriais é possível agrupar nos fatores os elementos químicos que estão, por algum motivo, correlacionados. Todas as análises foram realizadas no programa de computador Statistica (STATSOFT, 2004). Os valores dos fatores foram empregados na análise de agrupamento.

3.7.3.3 Análise de agrupamento

Análise de agrupamento ou *Cluster analysis* é uma sequência de regras (algoritmo) para agrupar objetos sem inferência de probabilidade *a priori* dos grupos. Consiste em técnica estatística utilizada em classificadores denominados de ‘não supervisionados’, em que dado um conjunto de ‘n’ unidades amostrais os quais são medidas ‘p’ variáveis, permite a obtenção de algoritmo para agrupamento de variáveis ou indivíduos (REGAZZI, 2000). Dentre as análises, o dendrograma é um gráfico em forma de árvore, em que se podem observar alterações dos níveis de similaridade para as sucessivas etapas do agrupamento. Todas as análises foram realizadas no programa de computador Statistica (STATSOFT, 2004).

3.7.3.4 Teste t para médias pareadas

A análise estatística univariada foi baseada em teste t para médias pareadas em nível de 95% de confiança. Foi aplicado teste de Shapiro-Wilk para avaliar a proximidade da distribuição dos desvios à função de densidade de probabilidade normal em nível de 95% de confiança.

3.7.4 Fator de transferência solo-vegetação - FT

Ainda pouco se conhece sobre a transferência de elementos químicos no sistema solo-planta em florestas naturais. A vegetação, na maioria das vezes composta por espécies nativas e exóticas, absorve elementos químicos do solo acumulando-os nos compartimentos biológicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984). O cálculo de fatores de transferência (FT) adotado nesse trabalho é descrito pela Equação 2 a partir das concentrações dos elementos químicos obtidas nos compartimentos folha e solo (Equação 2).

$$FT = \frac{C}{C_{Substrato}} \quad (2)$$

na qual,

C = concentração nas folhas avaliadas (mg kg^{-1}),

$C_{\text{substrato}}$ = concentração no substrato (mg kg^{-1}).

Para facilitar o entendimento dos fatores de transferência, aplicou-se a Equação 3 utilizada por Silmón et al. (2002) para estudar a absorção de radionuclídeos pela vegetação.

$$FT = A * C_{\text{substrato}}^{(1-b)} \quad (2)$$

na qual,

$C_{\text{substrato}}$ = concentração no substrato (mg kg^{-1})

A, b = parâmetros a serem ajustados do modelo

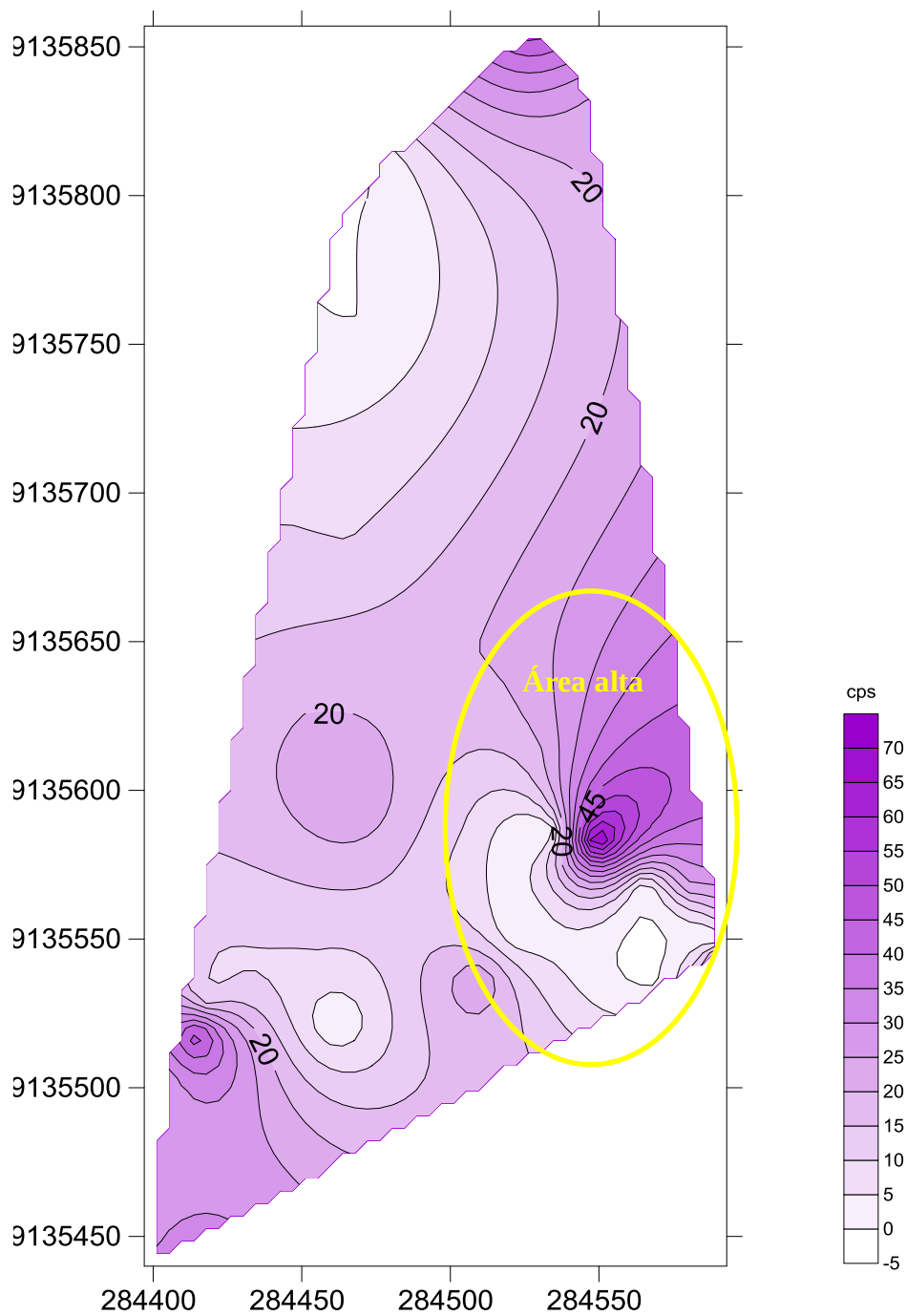
Cerca de 1.000 iterações foram empregadas utilizando a função de estimação não linear do STATISTICA (STATSOFT, 2004) com métodos dos quadrados mínimos para a obtenção dos parâmetros A e b . Para avaliar a qualidade do ajuste, foram calculados os resíduos, que foi avaliada a sua distribuição aproximada à normalidade em nível de 95% de confiança.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Levantamento radiométrico

Segundo o levantamento radiométrico, o menor nível de radiação gama de fundo (*background*) foi 5 contagens por segundo (cps) para o Refúgio Ecológico Charles Darwin. A Figura 23 mostra o mapa radiométrico obtido para os níveis de radiação gama na unidade de conservação. Na verdade, os resultados foram bastante semelhantes aos obtidos por Souza (2006), para áreas de baixa influência de urânio durante seu estudo sobre a distribuição de fosforito no Estado de Pernambuco. A taxa de contagem máxima encontrada na porção central do Refúgio Ecológico Charles Darwin foi 75 cps, ou seja, cerca de quinze vezes superior ao da radiação de fundo. Para fins de comparação, a área de hotspot para a atividade de urânio chegou a 250 cps no Município de Abreu e Lima, Estado de Pernambuco. Os resultados corroboraram a definição das regiões de estudo para a vegetação da parte alta e da parte baixa do Refúgio Ecológico Charles Darwin.

Figura 23 - Mapa radiométrico do Refúgio Ecológico Charles Darwin.



Fonte: O Autor.

4.2 Radionuclídeos naturais nos solos do Refúgio Charles Darwin

4.2.1 Qualidade do procedimento analítico

Os resultados da avaliação da qualidade do procedimento analítico das determinações de radionuclídeos no solo a partir das análises dos materiais de referência IAEA 314 *Stream Sediment* produzido pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA e do padrão interno de solo RadCheMTM *CustomSoil Standard* do Programa Nacional de Intercomparação (PNI), organizado pelo Instituto de Radioproteção e Dosimetria, IRD/CNEN, estão na Tabela 8. Considerando que para as amostras analisadas foi estabelecido equilíbrio secular entre os nuclídeos-filhos e os nuclídeos-pais, selecionou-se os nuclídeos ^{214}Bi (energias: 1120 keV; 1764 keV) e ^{214}Pb (energias: 295 keV; 351 keV) para o cálculo das concentrações de atividade de ^{226}Ra , enquanto que ^{228}Ac (energias: 911 keV; 968 keV) foi empregado para a determinação de ^{228}Ra . Os Números E_n estiveram entre -1 e 1, por isso, foram indicativos de controle de qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança (Tabela 8).

Tabela 8 – Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-314 e o padrão interno de solo RadCheMTM CustomSoil Standard IRD.

IAEA 314 <i>Stream Sediment</i>			
Nuclídeo	Valor de referência (Bq kg ⁻¹)	Valor obtido (Bq kg ⁻¹)	Número E_n
^{214}Pb (^{226}Ra)	732 ± 54,5	695 ± 10	-0,67
^{214}Bi (^{226}Ra)	732 ± 54,5	692 ± 32	-0,63
Padrão interno de solo RadCheMTM <i>CustomSoil Standard</i>			
Nuclídeo	Valor de referência (Bq kg ⁻¹)	Valor obtido (Bq kg ⁻¹)	Número E_n
^{40}K	381 ± 66	383 ± 23	0,03
^{228}Ac (^{228}Ra)	46,6 ± 8,1	41,9 ± 5,0	-0,49

Fonte: O Autor.

4.2.2 Radionuclídeos naturais nos solos

Os resultados das concentrações de atividades dos radionuclídeos naturais ^{214}Bi , ^{214}Pb e ^{228}Ac , determinados em amostras de solo do Refúgio Ecológico Charles Darwin estão apresentados na Tabela 9 para as partes baixa e alta. O radionuclídeo ^{40}K apresentou valores abaixo da concentração de atividade mínima detectável de 39 Bq kg^{-1} .

Tabela 9 - Valores da concentração de atividades dos (Bq kg^{-1}) radionuclídeos determinados no solo do Refúgio Ecológico Charles Darwin.

Parte Alta (Bq kg^{-1})				Parte Baixa (Bq kg^{-1})			
Número	^{214}Bi	^{214}Pb	^{228}Ac	Número	^{214}Bi	^{214}Pb	^{228}Ac
1	47 $\pm$ 5	49 $\pm$ 2	63 $\pm$ 3	21	16 $\pm$ 4	28 $\pm$ 1	19 $\pm$ 2
2	39 $\pm$ 6	43 $\pm$ 2	55 $\pm$ 3	22	36 $\pm$ 7	42 $\pm$ 2	46 $\pm$ 3
3	51 $\pm$ 6	54 $\pm$ 2	90 $\pm$ 3	23	18 $\pm$ 5	18 $\pm$ 1	23 $\pm$ 2
4	30 $\pm$ 5	29 $\pm$ 2	45 $\pm$ 2	24	25 $\pm$ 5	29 $\pm$ 2	27 $\pm$ 2
5	54 $\pm$ 5	47 $\pm$ 2	62 $\pm$ 3	25	25 $\pm$ 4	21 $\pm$ 1	24 $\pm$ 2
6	48 $\pm$ 5	47 $\pm$ 2	71 $\pm$ 3	26	30 $\pm$ 6	30 $\pm$ 2	37 $\pm$ 3
7	42 $\pm$ 5	45 $\pm$ 2	69 $\pm$ 3	27	25 $\pm$ 5	28 $\pm$ 1	23 $\pm$ 2
8	49 $\pm$ 6	51 $\pm$ 2	99 $\pm$ 3	28	24 $\pm$ 4	25 $\pm$ 1	24 $\pm$ 2
9	45 $\pm$ 5	43 $\pm$ 2	44 $\pm$ 3	29	25 $\pm$ 5	19 $\pm$ 2	24 $\pm$ 2
10	41 $\pm$ 5	38 $\pm$ 1	50 $\pm$ 2	30	36 $\pm$ 5	30 $\pm$ 1	27 $\pm$ 2
11	38 $\pm$ 5	36 $\pm$ 2	48 $\pm$ 3	31	42 $\pm$ 4	39 $\pm$ 2	39 $\pm$ 2
12	37 $\pm$ 5	28 $\pm$ 2	40 $\pm$ 3	32	29 $\pm$ 5	27 $\pm$ 1	30 $\pm$ 2
13	23 $\pm$ 4	22 $\pm$ 1	29 $\pm$ 2	33	28 $\pm$ 4	26 $\pm$ 1	30 $\pm$ 2
14	40 $\pm$ 5	42 $\pm$ 2	57 $\pm$ 3	34	68 $\pm$ 4	28 $\pm$ 2	25 $\pm$ 3
15	34 $\pm$ 6	34 $\pm$ 2	47 $\pm$ 3	35	36 $\pm$ 7	42 $\pm$ 2	54 $\pm$ 4
16	47 $\pm$ 5	40 $\pm$ 2	59 $\pm$ 3	36	44 $\pm$ 7	43 $\pm$ 2	50 $\pm$ 4
17	25 $\pm$ 5	34 $\pm$ 2	40 $\pm$ 3	37	14 $\pm$ 4	11 $\pm$ 1	54 $\pm$ 4
18	46 $\pm$ 6	52 $\pm$ 2	104 $\pm$ 4	38	27 $\pm$ 4	22 $\pm$ 1	20 $\pm$ 2
19	21 $\pm$ 4	34 $\pm$ 2	30 $\pm$ 2	39	40 $\pm$ 5	36 $\pm$ 2	35 $\pm$ 3
20	27 $\pm$ 5	23 $\pm$ 2	31 $\pm$ 3	40	34 $\pm$ 5	29 $\pm$ 2	28 $\pm$ 2
				41	49 $\pm$ 6	40 $\pm$ 2	45 $\pm$ 3
Média	39	40	57	Média	32	29	33
Máximo	54	54	104	Máximo	68	43	54
Mínimo	21	22	29	Mínimo	14	11	19
DP	9,7	9,5	21,5	DP	12,3	8,6	11,2
CV%	25	24	38	CV%	39	29	34

Fonte: O Autor.

Observou-se que, nos solos, as concentrações de atividade do ^{226}Ra variaram de 21 Bq kg⁻¹ a 54 Bq kg⁻¹ com média de (39 ± 10) Bq kg⁻¹ para a parte alta, enquanto que, para a parte baixa, as concentrações de atividade variaram de 14 Bq kg⁻¹ a 68 Bq kg⁻¹ com média de (32 ± 12) Bq kg⁻¹. Para ^{228}Ra , a situação foi mais diferenciada, pois as médias foram (57 ± 21) Bq kg⁻¹ e (33 ± 11) Bq kg⁻¹ para partes altas e baixas, respectivamente. Mesmo considerando as diferenças encontradas, as médias obtidas são muito parecidas aos valores médios mundiais desses radionuclídeos em solos (UNSCEAR, 2015).

4.3 Caracterização de elementos químicos dos compartimentos solo e folhas do Refúgio Ecológico Charles Darwin

4.3.1 Qualidade do procedimento analítico

4.3.1.1 Materiais de referência geológicos para as análises químicas por EDXRF

Os valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para os elementos químicos analisados nos materiais de referência SRM 2709 - San Joaquin Soil e IAEA-SOIL-7 por EDXRF estão apresentados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

Tabela 10 - Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinado no material de referência SRM 2709 analisado por EDXRF (n = 5).

Analito	SRM 2709 - San Joaquin Soil	
	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	Valor certificado (mg kg ⁻¹)
Al	70100 $\pm$ 5100	75000 $\pm$ 600
Br	9 $\pm$ 3	=
Ca	18300 $\pm$ 1000	18900 $\pm$ 500
Co	14,0 $\pm$ 1,0	13,4 $\pm$ 0,7
Cu	32 $\pm$ 5	34 $\pm$ 0,7
Ni	99 $\pm$ 15	88 $\pm$ 5
Fe	33700 $\pm$ 1400	35000 $\pm$ 1100
K	1900 $\pm$ 1600	20300 $\pm$ 600
La	30 $\pm$ 5	23 $\pm$ 4,6
Mg	17200 $\pm$ 3000	15100 $\pm$ 500
Mn	552 $\pm$ 54	538 $\pm$ 17
P	446 $\pm$ 169	620 $\pm$ 50
Pb	20 $\pm$ 12	18,9 $\pm$ 0,5
Rb	98,0 $\pm$ 6	96 $\pm$ 2
Si	267600 $\pm$ 29400	296600 $\pm$ 2300
Sr	234 $\pm$ 11	231 $\pm$ 2
Ti	3600 $\pm$ 510	3420 $\pm$ 240
V	144 $\pm$ 35	112 $\pm$ 5
Zn	117 $\pm$ 17	106 $\pm$ 3

Fonte: O Autor.

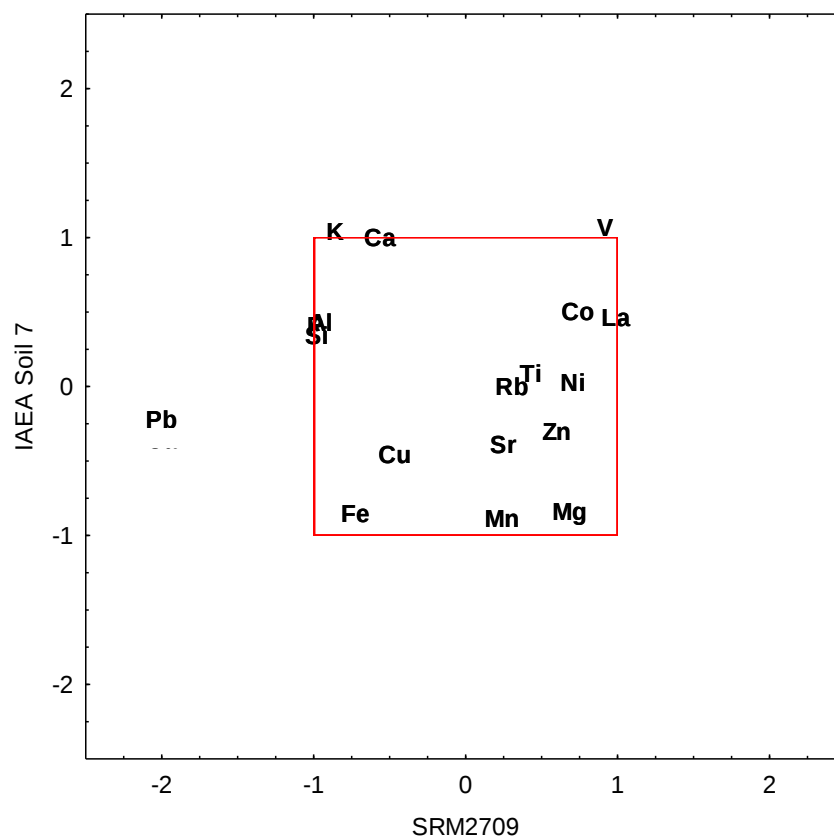
Tabela 11 - Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência IAEA-Soil-7 analisado por EDXRF (n = 5)

Analito	IAEA-SOIL-7	
	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	Valor certificado (mg kg ⁻¹)
Al	49000 ± 4960	47000 ± 7000
Br	8 ± 3	7 ± 3,5
Ca	171000 ± 1100	163000 ± 17000
Co	9 ± 0,7	8,9 ± 1,6
Cu	9 ± 3	11 ± 2
Fe	24000 ± 1400	25700 ± 1100
K	13700 ± 1600	12100 ± 1400
La	30 ± 5	28 ± 2
Mg	8200 ± 3200	11300 ± 800
Mn	561 ± 54	631 ± 46
Ni	25 ± 7	26 ± 8
P	521 ± 198	460 ± 2
Pb	54 ± 5	60 ± 16
Rb	50 ± 5	51 ± 9
Si	188000 ± 29400	180000 ± 32000
Sr	102 ± 11	108 ± 11
Ti	3000 ± 295	3000 ± 1100
V	103 ± 37	66 ± 14
Zn	97 ± 17	104 ± 12

Fonte: O Autor.

Os valores do Número E_n estiveram dentro do intervalo entre -1 e 1 para os materiais de referência analisados conforme mostra a Figura 24, indicando controle da qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança. Ao considerar-se uma incerteza analítica expandida de 20% (valor máximo admitido para a maior parte dos elementos químicos constantes dos certificados de análise dos materiais de referência), os resultados mostraram-se satisfatórios. O elemento químico Pb só possui valor de referência passível de determinação por EDXRF para o material de referência IAEA-Soil-7, por isso deve-se considerar somente o valor -0,25 (Figura 24).

Figura 24 - Valores obtidos do Número E_n em nível de 95% de confiança para os materiais de referência SRM 2709 e IAEA-Soil-7, analisados por EDXRF.



Fonte: O Autor.

4.3.1.2 Materiais de referência biológicos analisados por EDXRF

Os valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para os elementos químicos analisados nos materiais de referência SRM 1547 – Peach Leaves e no SRM 2976 - Mussel Tissue, SRM 8415 - Whole Egg Powder, por EDXRF estão apresentados nas Tabelas 12 e 13, respectivamente. Os valores do Número E_n estiveram dentro do intervalo entre -1 e 1 (Figura 25), indicando controle da qualidade do procedimento analítico em nível de 95% de confiança (ISO 13528, 2005). É importante ressaltar que o EDXRF é bastante dependente da matriz a ser analisada, por isso, tem-se necessidade ainda maior da demonstração da qualidade do procedimento analítico. Os materiais de referência empregados na construção da curva analítica foram de diversas matrizes, incluindo tecidos de animais e plantas (SOUSA et al., 2013), corroborando os resultados obtidos para a determinação de elementos químicos em amostras de folhas.

Tabela 12 - Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência SRM 1547 analisados por EDXRF (n = 6).

Analito	SRM 1547 - Peach Leaves	
	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	Valor certificado (mg kg ⁻¹)
Al	330 ± 92	249 ± 8
Ba	98 ± 26	124 ± 4
Ca	17900 ± 2580	15600 ± 200
Cu	5 ± 0,8	3,7 ± 0,4
Fe	231 ± 12	218 ± 14
K	23940 ± 1200	24300 ± 300
Mg	4520 ± 770	4320 ± 80
Mn	99 ± 9	98 ± 3
P	1200 ± 155	1370 ± 70
Sr	49 ± 6	53 ± 4
Zn	20 ± 2	17,9 ± 0,4

Fonte: O Autor.

Tabela 13 - Valores obtidos e certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para o material de referência SRM 2976 e SRM 8415 analisados por EDXRF.

Analito	SRM 2976 - Mussel Tissue	
	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	Valor certificado (mg kg ⁻¹)
As	13 ± 1,3	13,3 ± 1,8
Ca	6600 ± 2600	7600 ± 300
Cl	57000 ± 350	57000 ± 5000
Cu	5,0 ± 1,0	4,02 ± 0,33
Fe	172 ± 15	171 ± 4,9
K	8500 ± 1100	9700 ± 500
Mg	4800 ± 800	5300 ± 500
Mn	37 ± 8	33 ± 2
Na	35000 ± 5000	35000 ± 1000
P	9500 ± 170	8300 ± 1660
Sr	87 ± 7	93 ± 2
Zn	144 ± 7	137 ± 13

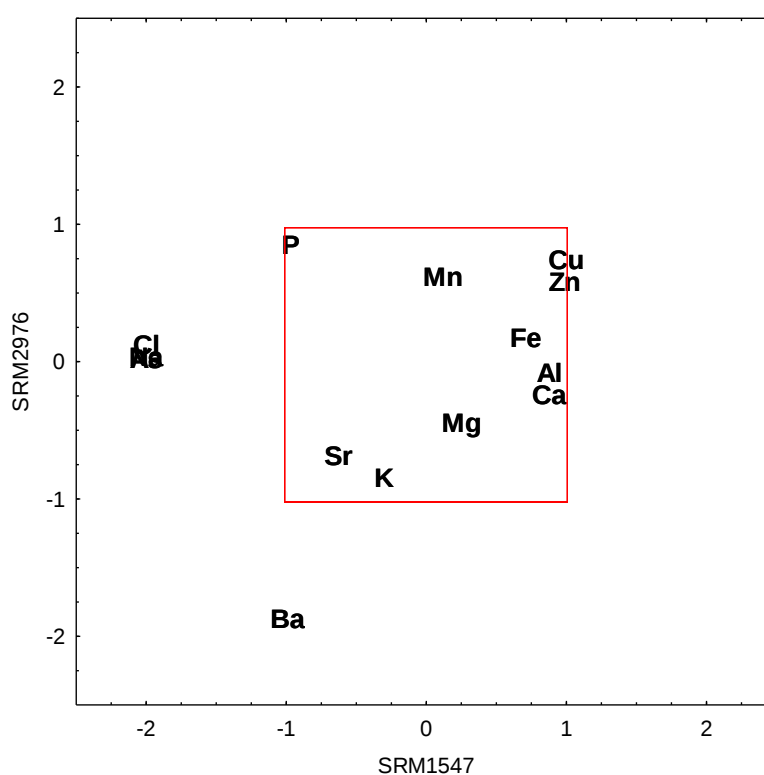
Analito	SRM 8415 - Whole Egg Powder	
	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	Valor certificado (mg kg ⁻¹)
S	5250 ± 600	5120 ± 500

Fonte: O Autor.

Estes resultados estão dentro do intervalo esperado para o valor de E_n (entre -1 e 1), comprovando a qualidade analítica para este elemento químico como está apresentado na Figura 25. O resultado do Número E_n para o material SRM 8415 -

Whole Egg Powder de 0,2 também indicou boa qualidade do procedimento analítico para a análise de S, considerando incerteza analítica expandida de 20% (valor máximo admitido para a maior parte dos elementos químicos constantes dos certificados de análise dos materiais de referência). Os elementos químicos As, Cl e Na estão presentes em concentrações certificadas somente para o material de referência certificado SRM 2976, enquanto que Ba somente foi determinado no material de referência certificado SRM 1547 (Figura 25).

Figura 25 - Valores obtidos do Número E_n em nível de 95% de confiança para os materiais de referência SRM 2976 e SRM 1547, analisados por EDXRF.



Fonte: O Autor.

4.3.1.3 Materiais de referência geológicos analisados por ICP-MS

Para a técnica de ICP-MS, foram empregados os materiais de referência certificados SRM 2709 – San Joaquin Soil e SRM 2711 – Montana Soil, cujos valores das concentrações obtidos, valores de referência dos certificados de análise e Números E_n calculados estão apresentados na Tabela 14. Como esses valores também se encontram no intervalo entre -1 e 1 (Tabela 14), faixa considerada adequada em nível de

95% de confiança, garantiu-se a qualidade do procedimento analítico para a determinação dos elementos químicos nas amostras de solos do Refúgio Ecológico Charles Darwin.

Tabela 14 - Valores obtidos e certificados, as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e Números E_n para os elementos químicos determinados nos materiais de referência certificados SRM 2709 e SRM 2711, analisados por ICP-MS.

Analito	SRM 2709 - San Joaquin Soil		
	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	Valor certificado (mg kg ⁻¹)	E_n
Cd	0,36 ± 0,06	0,38 ± 0,01	-0,4
Sb	6,6 ± 1,4	7,9 ± 0,6	-0,9
U	2,3 ± 0,4	3 ± 0,9	-0,7
Th	11,5 ± 1,4	11 ± 3,3	0,1
Analito	SRM 2711 - Montana Soil		
	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	Valor certificado (mg kg ⁻¹)	E_n
Cd	43 ± 8	41,7 ± 0,25	0,2
Sb	21 ± 4	19,4 ± 1,8	0,4
U	2,0 ± 0,4	2,6 ± 0,8	-0,4
Th	15,3 ± 1,8	14 ± 4,2	0,3

Fonte: O Autor.

Como observado anteriormente, os valores do Número E_n encontram-se dentro dos limites estabelecidos, isto é, entre -1 e 1, o que demonstrou a qualidade do procedimento analítico para a determinação de Cd, Sb, U e Th.

4.3.1.4 Materiais de referência biológicos analisados por ICP-MS

A Tabela 15 apresenta os resultados da análise do material de referência IAEA-V-10 Hay Powder e SRM 1547 – Peach Leaves por ICP-MS para Cd, Sb, U e Th, assim como suas respectivas incertezas, valores certificados e Números E_n calculados para demonstrar a qualidade do procedimento analítico.

Tabela 15 - Valores obtidos e certificados, as respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança e Números E_n para os elementos químicos determinados nos materiais de referência certificados IAEA-V-10 e SRM 1547 analisados por ICP-MS.

Analito	IAEA-V-10 Hay Powder (n = 5)		
	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	Valor certificado (mg kg ⁻¹)	E_n
Cd	0,034 ± 0,004	0,026 ± 0,01	-0,0
Sb	0,024 ± 0,006	0,02 ± 0,006	0,4
U	0,0105 ± 0,0017	0,015 ± 0,01	-0,4
Th	0,055 ± 0,008	0,05 ± 0,015	0,3
Analito	SRM 1547 Peach Leaves (n = 3)		
	Valor obtido (mg kg ⁻¹)	Valor certificado (mg kg ⁻¹)	E_n
Cd	0,030 ± 0,010	0,026 ± 0,003	0,3
Sb	0,019 ± 0,001	0,020 ± 0,005	0,1
Th	0,011 ± 0,0016	0,013 ± 0,0015	-0,8

Fonte: O Autor.

Resultados satisfatórios para o material IAEA V-10 e para o material SRM 1547- Peach Leaves também foram alcançados em comparação com os valores certificados para Cd, Sb, U e Th, cujos Números E_n encontram-se entre o valor esperado de 1 e -1.

4.3.2 Elementos químicos e radionuclídeos no compartimento solo do Refúgio Ecológico Charles Darwin

A Tabela 16 apresenta as médias das concentrações (mg kg⁻¹) dos elementos químicos determinados nos solos por EDXRF e ICP-MS e as concentrações de atividade (Bq kg⁻¹) dos radionuclídeos ²²⁸Ac, ²¹⁴Bi e ²¹⁴Pb quantificados por EGAR.

Tabela 16 - Concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos e concentrações de atividade de radionuclídeos (Bq kg⁻¹) determinados nas amostras de solo do RECD.

Parte Alta							
	Ac-228*	Al	Bi-214*	Br	Cd	Ca	Cu
Média	5,7E+01	9,6E+04	3,9E+01	1,9E+01	6,6E-02	3,3E+03	1,3E+01
Máximo	1,0E+02	1,4E+05	5,4E+01	3,8E+01	1,3E-01	5,9E+03	1,8E+01
CV%	38	22	25	35	38	27	22
	Fe	Mn	Ni	P	Pb-214*	Sb	Si
Média	2,0E+04	1,5E+02	1,8E+01	2,7E+02	4,0E+01	5,9E-01	2,7E+05
Máximo	3,4E+04	1,7E+02	2,7E+01	2,7E+02	5,4E+01	2,8E+00	3,2E+05
CV%	27	7	22	1	24	92	13
	Sr	Th	Ti	U	V	Zn	
Média	5,3E+01	1,1E+01	5,9E+03	2,3E+00	3,8E+02	5,1E+01	
Máximo	8,1E+01	1,6E+01	7,2E+03	3,4E+00	4,8E+02	6,0E+01	
CV%	29	27	11	27	15	10	
Parte Baixa							
	Ac-228*	Al	Bi-214*	Br	Cd	Ca	Cu
Média	3,4E+01	7,2E+04	3,5E+01	2,1E+01	9,8E-02	2,8E+03	1,3E+01
Máximo	5,4E+01	1,1E+05	6,8E+01	4,9E+01	8,3E-01	5,0E+03	1,9E+01
CV%	33	26	36	74	163	22	21
	Fe	Mn	Ni	P	Pb-214*	Sb	Si
Média	1,4E+04	1,4E+02	1,6E+01	2,7E+02	3,0E+01	2,0E-01	2,8E+05
Máximo	2,6E+04	1,6E+02	2,2E+01	2,7E+02	4,3E+01	9,9E-01	3,6E+05
CV%	34	6	17	1	29	86	15
	Sr	Th	Ti	U	V	Zn	
Média	3,1E+01	6,5E+00	4,8E+03	1,3E+00	2,9E+02	5,0E+01	
Máximo	6,3E+01	1,1E+01	6,3E+03	2,1E+00	4,1E+02	7,4E+01	
CV%	55	32	17	37	23	16	

*Valores em concentração de atividade (Bq.kg⁻¹)

França (2006) estabeleceu valores de concentração de elementos químicos em solos da Unidade de Conservação Parque Estadual Carlos Botelho – PECB (Tabela 17), que é uma área remanescente de Mata Atlântica em São Paulo.

Tabela 17- Concentrações médias (mg kg^{-1}) dos elementos químicos nos 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

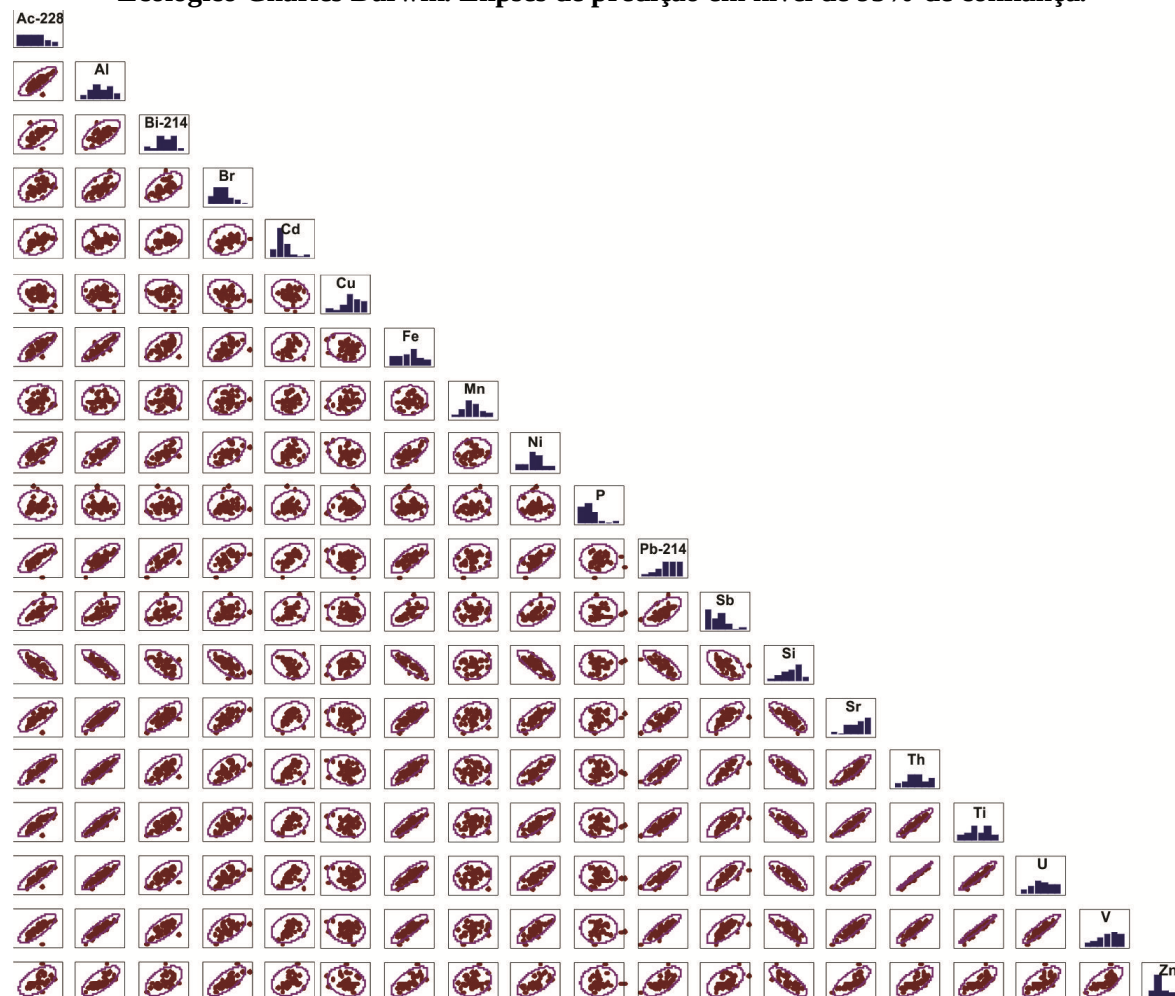
Fonte: Adaptado de França (2006).

Foram quantificados valores de Fe em solo do PECB, cuja concentração observada foi $24.200 \text{ mg kg}^{-1}$ (Tabela 17). Todavia, no Refúgio Ecológico Charles Darwin, as concentrações médias de Fe foram $20.000 \text{ mg kg}^{-1}$ para a parte alta e $14.000 \text{ mg kg}^{-1}$ para a parte baixa. Bromo foi quantificado nos solos de PECB na ordem de $23,0 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto que, neste trabalho, as concentrações médias deste elemento químico foram 19 mg kg^{-1} e 21 mg kg^{-1} para os solos das partes alta e baixa, respectivamente. Valores de Sr também foram obtidos para o PECB com concentração média de 310 mg kg^{-1} . Como anteriormente notado, os valores do RECD foram também inferiores quando comparados com os solos de PECB, com concentrações de 53 mg kg^{-1} para a parte alta e 31 mg kg^{-1} para a parte baixa. Para Th, os valores dos solos de RECD foram 11 mg kg^{-1} e $6,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para a área alta e baixa, respectivamente. No PECB, a concentração média no solo foi $15,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Exceção foi encontrada para Zn, em que as concentrações do elemento químico na Reserva Ecológica Charles Darwin foram maiores do que aquelas encontradas por França (2006). Para o PECB, os solos apresentaram valor de concentração média de $36,5 \text{ mg kg}^{-1}$, enquanto que os valores dos solos do RECD foram 51 mg kg^{-1} na parte alta e 50 mg kg^{-1} na parte baixa. No PECB, predominam cambissolos com textura argilosa ou areno-argilosa, variando de profundos a pouco profundos provenientes de rochas graníticas (RODRIGUES, 2005), diferentemente do Refúgio Ecológico Charles Darwin, cujo cambissolo é formado principalmente a partir de rochas sedimentares (ARAÚJO FILHO, 2000). Desse modo, as diferenças encontradas são esperadas devido às diferentes composições químicas das rochas-mãe e a condição ambiente de formação dos solos.

Para o conhecimento das correlações entre os elementos químicos e radionuclídeos quantificados no solo do Refúgio Ecológico Charles Darwin, matriz de gráficos de dispersão foi construída como mostra a Figura 26. Alguns pontos fora de controle, ou seja, fora das elipses de predição em nível de 95% de confiança foram

encontrados (entre U e Zn, por exemplo). Foram encontradas correlações positivas muito bem definidas para alguns elementos químicos, assim como correlações negativas bem definidas entre o Si e os demais elementos químicos da matriz. O maior teor de Si está associado à presença de fração areia (Si_2O), ou seja, à fração argila foram atribuídas as maiores quantidades de elementos químicos. A matriz também apresenta resultados de normalidade univariada para todos os 20 elementos que compõem a matriz assim como uma normalidade bivariada quando se avaliam os elementos químicos em pares. A Figura 26 permite ainda inferir a normalidade multivariada devido à propriedade de distribuições marginais bivariadas, necessária para aplicação das análises multivariadas subsequentes.

Figura 26 - Matriz de gráficos de dispersão para os elementos químicos e radionuclídeos determinados no solo superficial do Refúgio Ecológico Charles Darwin. Elipses de predição em nível de 95% de confiança.



Fonte: O Autor

Na Tabela 18 são apresentados os resultados da aplicação de análise fatorial por componentes principais com rotação varimax às concentrações de elementos químicos determinados nos solos. Pelas correlações entre elementos químicos, foi possível a redução de 20 variáveis (elementos químicos) para apenas 3 fatores, cuja contribuição de cada fator para a variação total observada do elemento químico é representada pela comunalidade. A cada fator estão correlacionados diversos elementos químicos, sendo a redução no número de variáveis uma das principais vantagens da estatística multivariada (FRANÇA, 2006). Os fatores foram nomeados de acordo com a distribuição de cada elemento químico, sendo o primeiro fator correlacionado com a maior parte dos elementos químicos (^{228}Ac , Al, ^{214}Bi , Br, Co, Fe, Ni, ^{214}Pb , Sb, Si, Sr, Th, Ti, V, U e Zn), o segundo com os elementos químicos nutrientes Cu e Mn, e o último fator com Cd, Co e P.

Tabela 18 - Cargas fatoriais rotacionadas (rotação=varimax) obtidas pela aplicação da análise fatorial por componentes principais.

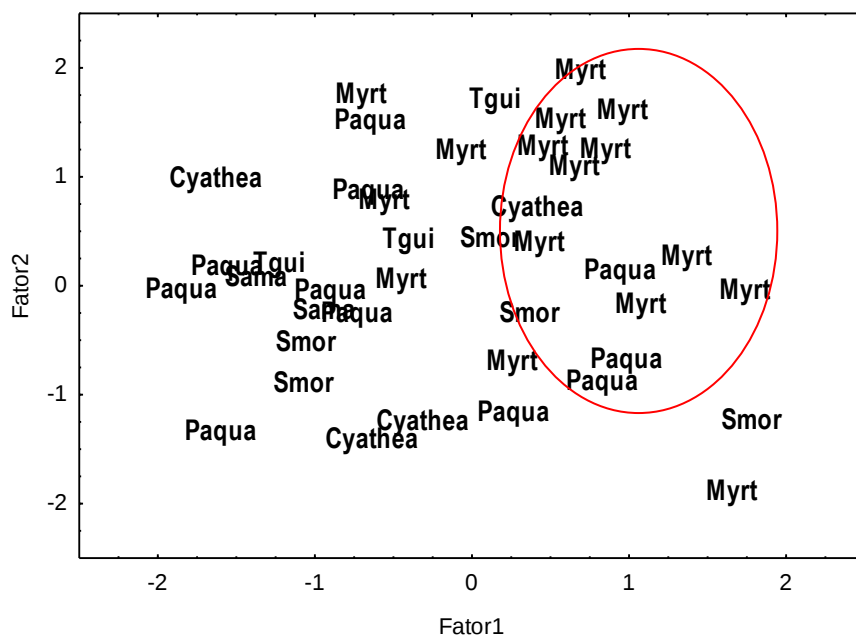
	Fator1	Fator2	Fator3	Comunalidade
Ac-228	0,88	0,00	0,01	0,77
Al	0,94	-0,09	0,00	0,90
Bi-214	0,69	-0,03	0,37	0,61
Br	0,60	-0,27	0,31	0,53
Cd	0,20	-0,13	0,70	0,54
Cu	-0,18	0,81	-0,13	0,71
Fe	0,93	-0,11	-0,05	0,87
Mn	0,18	0,68	0,23	0,55
Ni	0,85	-0,08	0,01	0,73
P	-0,10	0,32	0,73	0,65
Pb-214	0,85	0,03	0,24	0,78
Sb	0,75	0,26	0,07	0,64
Si	-0,88	0,31	-0,12	0,89
Sr	0,89	0,07	0,31	0,89
Th	0,95	0,00	0,12	0,91
Ti	0,97	0,07	0,11	0,96
U	0,95	0,04	0,12	0,92
V	0,95	0,07	0,13	0,93
Zn	0,72	-0,12	0,30	0,62

Fonte: O Autor

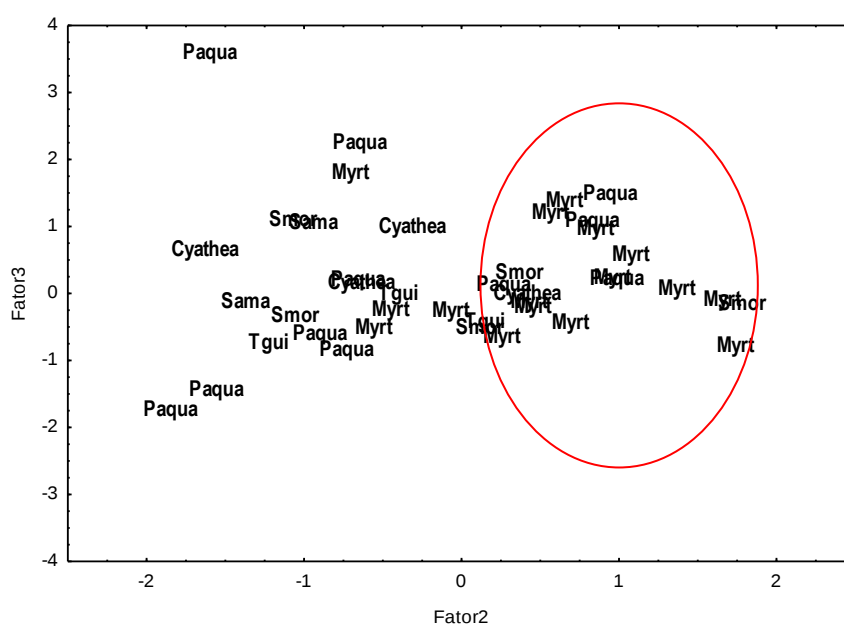
Utilizando os valores das respectivas cargas fatoriais, foram construídos gráficos de dispersão (dois a dois fatores) para averiguar a formação de grupos de solos baseados na

composição de elementos químicos (Figura 27). A Figura 27-A apresenta o resultado dos valores dos fatores da análise fatorial por componentes principais entre os Fatores 1 e 2, em que a maior parte dos resultados não foram agrupados. Porém, foi verificada tendência de agrupamento entre os solos referentes às espécies de Myrtaceae, pontos correspondentes à parte alta do RECD. A Figura 27-B mostra os resultados para os Fatores 2 e 3, cuja nenhuma tendência clara de formação de grupos pôde ser avaliada. De maneira geral, as concentrações dos elementos químicos característicos do solo indicaram similaridade dos solos estudados quanto à composição química.

Figura 27 - Valores dos fatores para os dados de elementos químicos e radionuclídeos em solos do Refúgio Ecológico Charles Darwin. Análise fatorial por componentes principais (rotação = varimax). A. Resultados dos Fatores 1 e 2. B. Resultados dos Fatores 1 e 3.



A



B

4.3.3 Caracterização de elementos químicos no Compartimento Folha

As folhas de ambientes de Mata Atlântica possuem concentração de elementos químicos elevada, em comparação com outros órgãos da planta. Além disso, são produzidas constantemente durante todo o ciclo de vida (FRANÇA, 2006). Neste capítulo, as concentrações de elementos químicos obtidas no compartimento folha foram comparadas entre as épocas de coletas, entre as diversas espécies analisadas e entre diferentes ecossistemas de Mata Atlântica. A análise química das folhas das espécies arbóreas por EDXRF e por ICP-MS permitiu a avaliação das concentrações Al, Ca, Cd, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, S, Sr, Th, U e Zn no compartimento folha das amostras coletadas no Refúgio Ecológico Charles Darwin.

As Tabelas 19 e 20 apresentam as médias das concentrações (mg kg^{-1}) de elementos químicos encontradas nas folhas das espécies arbóreas, os coeficientes de variação e os valores máximos e mínimos encontrados para as coletas realizadas em Janeiro de 2014 e Setembro de 2014, respectivamente. Altas concentrações de Ca foram observadas nas folhas de *Pachira aquatica* quando comparada a demais espécies, atingindo o valor máximo de 3,4%. Para os solos, os valores de Ca foram abaixo de 0,3%, sendo que a situação é pior para a parte baixa, local de ocupação de *P. aquatica*. Desse modo, forte tendência da *Pachira aquatica* em acumular Ca pôde ser comprovada. Tal estratégia pode corroborar a dominância da espécie nesse tipo de *habitat*, o que prejudicaria o crescimento das espécies nativas na área. Concentrações de Zn consistentes foram observadas em folha de *Schefflera morototoni*, atingindo cerca de 100 mg kg^{-1} . Esse valor também foi acumulado por *Endlicheria paniculata* – Família Lauraceae no Parque Estadual Carlos Botelho (FRANÇA et al., 2010). Por ser associado ao Ca, Sr também foi acumulado nas folhas dessa espécie.

Tabela 19 – Concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos encontradas nas 20 amostras de folhas das espécies coletadas em Janeiro de 2014.

Espécie	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Sr	Th	U	Zn
<i>Cyathea microdonta</i>	6,60E+03	9,20E-02	1,40E+04	8,00E+00	3,10E+02	8,90E+03	7,60E+03	3,20E+01	3,40E+01	8,20E-02	1,10E-02	6,30E+01
CV %	19	182	11	7	46	11	9	23	14	94	65	18
Máximo	8,30E+03	3,40E-01	1,50E+04	8,40E+00	5,00E+02	1,00E+04	8,30E+03	3,90E+01	3,90E+01	1,90E-01	2,20E-02	7,30E+01
Mínimo	5,62E+03	5,48E-03	1,17E+04	7,20E+00	1,90E+02	7,85E+03	6,77E+03	2,21E+01	2,79E+01	1,95E-02	5,66E-03	4,92E+01
<i>Myrcia</i> sp.	9,20E+03	1,20E-02	5,00E+03	7,10E+00	7,40E+01	4,60E+03	2,70E+03	4,70E+01	5,20E+01	1,70E-02	7,10E-03	2,90E+01
CV %	23	64	25	4	35	39	46	110	36	37	25	19
Máximo	1,50E+04	2,80E-02	8,40E+03	7,50E+00	1,30E+02	8,20E+03	6,80E+03	2,30E+02	1,10E+02	2,60E-02	9,60E-03	4,80E+01
Mínimo	6,77E+03	4,00E-03	3,11E+03	6,40E+00	3,57E+01	1,49E+03	1,75E+03	1,49E+01	2,60E+01	6,10E-03	4,40E-03	2,43E+01
<i>Pachira aquatica</i>	1,90E+04	5,60E-03	9,70E+03	7,70E+00	1,50E+02	1,50E+04	7,80E+03	6,20E+01	1,20E+02	1,40E-02	3,10E-03	3,50E+01
CV %	41	75	22	6	54	40	24	68	33	65	71	12
Máximo	3,40E+04	1,70E-02	1,30E+04	8,30E+00	3,30E+02	2,50E+04	1,10E+04	1,50E+02	2,00E+02	4,00E-02	7,80E-03	4,10E+01
Mínimo	8,21E+03	7,34E-04	5,50E+03	6,60E+00	5,93E+01	5,91E+03	4,42E+03	1,58E+01	4,36E+01	7,10E-03	8,26E-04	2,78E+01
<i>Shefflera morototoni</i>	1,80E+04	1,70E-02	7,90E+03	7,10E+00	1,00E+02	6,70E+03	4,00E+03	1,30E+02	7,10E+01	2,70E-02	8,20E-03	1,00E+02
CV %	20	25	41	6	34	29	14	37	25	30	42	39
Máximo	2,30E+04	2,30E-02	1,10E+04	7,70E+00	1,30E+02	9,40E+03	4,60E+03	1,80E+02	8,70E+01	3,30E-02	1,20E-02	1,40E+02
Mínimo	1,53E+04	1,33E-02	3,33E+03	6,70E+00	5,89E+01	4,95E+03	3,35E+03	6,31E+01	4,84E+01	1,60E-02	4,01E-03	6,59E+01
<i>Simarouba amara</i>	1,26E+04	4,00E-03	4,29E+03	6,70E+00	4,01E+01	3,32E+03	2,15E+03	3,11E+01	4,22E+01	2,98E-03	4,08E-03	3,56E+01
CV %	1	34	14	3	21	11	10	35	18	39	30	3
Máximo	9,20E+03	1,90E-02	6,10E+03	7,10E+00	4,40E+01	8,10E+03	2,80E+03	2,40E+01	2,70E+01	1,10E-02	3,00E-03	2,40E+01
Mínimo	9,07E+03	1,53E-02	5,55E+03	6,95E+00	3,80E+01	7,57E+03	2,65E+03	1,93E+01	2,37E+01	8,83E-03	2,49E-03	2,35E+01
<i>Tapirira guianensis</i>	1,90E+04	1,80E-02	6,10E+03	7,60E+00	4,90E+01	5,60E+03	4,60E+03	1,10E+02	1,00E+02	5,30E-03	4,50E-03	4,40E+01
CV %	29	135	27	11	19	66	73	98	50	65	9	23
Máximo	2,30E+04	4,60E-02	7,40E+03	8,40E+00	5,90E+01	9,80E+03	8,30E+03	2,20E+02	1,30E+02	9,20E-03	4,90E-03	5,60E+01
Mínimo	9,07E+03	1,53E-02	5,55E+03	6,95E+00	3,80E+01	7,57E+03	2,65E+03	1,93E+01	2,37E+01	8,83E-03	2,49E-03	2,35E+01

Fonte: O Autor.

Tabela 20 - Concentrações (mg kg⁻¹) de elementos químicos encontradas nas 20 amostras de folhas das espécies coletadas em Setembro de 2014.

Espécie	Ca	Cd	Cl	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Sr	Th	U	Zn
<i>Cyathea microdonta</i>	5,70E+03	1,40E-02	1,10E+04	7,70E+00	1,40E+02	1,10E+04	6,00E+03	3,00E+01	2,80E+01	1,30E-02	5,10E-03	5,20E+01
CV %	33	76	18	8	35	33	20	9	35	69	42	19
Máximo	7,80E+03	2,90E-02	1,30E+04	8,30E+00	1,80E+02	1,50E+04	6,90E+03	3,10E+01	3,70E+01	2,40E-02	7,60E-03	6,60E+01
Mínimo	3,27E+03	4,00E-03	8,16E+03	7,00E+00	7,47E+01	7,61E+03	4,26E+03	2,58E+01	1,59E+01	5,85E-03	3,03E-03	4,51E+01
<i>Myrcia</i> sp.	9,00E+03	1,90E-02	5,80E+03	7,10E+00	5,50E+01	6,00E+03	3,30E+03	5,40E+01	4,40E+01	1,50E-02	7,70E-03	3,00E+01
CV %	26	93	25	5	41	34	59	123	64	55	52	22
Máximo	1,50E+04	6,60E-02	9,00E+03	7,70E+00	1,20E+02	8,90E+03	8,50E+03	2,30E+02	1,40E+02	3,30E-02	2,00E-02	4,90E+01
Mínimo	6,33E+03	4,00E-03	3,19E+03	6,40E+00	2,54E+01	1,82E+03	1,22E+03	1,36E+01	2,08E+01	4,50E-03	3,10E-03	2,43E+01
<i>Pachira aquatica</i>	2,00E+04	9,20E-03	8,20E+03	7,60E+00	1,60E+02	1,40E+04	7,50E+03	6,70E+01	1,20E+02	1,30E-02	4,40E-03	3,80E+01
CV %	62	61	23	9	53	58	32	75	56	39	22	24
Máximo	4,70E+04	1,70E-02	1,10E+04	8,80E+00	2,90E+02	2,90E+04	1,10E+04	1,70E+02	2,30E+02	2,10E-02	5,60E-03	6,20E+01
Mínimo	6,44E+03	4,00E-03	4,91E+03	6,70E+00	3,81E+01	6,08E+03	3,01E+03	1,63E+01	4,28E+01	6,94E-03	2,00E-03	2,80E+01
<i>Shefflera morototoni</i>	1,60E+04	2,20E-02	6,80E+03	7,30E+00	7,30E+01	1,00E+04	3,50E+03	1,10E+02	6,40E+01	1,80E-02	7,20E-03	1,00E+02
CV %	47	20	43	9	24	82	19	60	58	63	49	52
Máximo	2,30E+04	2,60E-02	1,00E+04	8,10E+00	9,20E+01	2,30E+04	4,30E+03	1,80E+02	1,20E+02	2,60E-02	1,10E-02	1,60E+02
Mínimo	6,24E+03	1,57E-02	3,33E+03	6,70E+00	5,08E+01	4,74E+03	2,79E+03	3,26E+01	3,15E+01	2,11E-03	3,28E-03	5,07E+01
<i>Samarouba amara</i>	7,90E+03	1,40E-02	5,50E+03	6,50E+00	2,00E+01	8,10E+03	2,70E+03	1,40E+01	2,00E+01	5,40E-03	4,70E-03	2,30E+01
CV %	50	28	34	9	9	16	10	12	17	86	3	4
Máximo	1,10E+04	1,60E-02	6,80E+03	6,90E+00	2,10E+01	9,00E+03	2,90E+03	1,60E+01	2,20E+01	8,70E-03	4,80E-03	2,40E+01
<i>Tapirira guianensis</i>	1,30E+04	5,20E-03	4,60E+03	7,80E+00	5,10E+01	7,90E+03	2,70E+03	4,00E+01	6,70E+01	1,30E-02	5,80E-03	3,20E+01
CV %	72	39	7	7	18	31	43	71	64	72	45	16
Máximo	2,40E+04	7,50E-03	4,90E+03	8,20E+00	6,20E+01	1,10E+04	4,00E+03	7,10E+01	1,20E+02	2,10E-02	8,60E-03	3,70E+01
Mínimo	7,71E+03	4,00E-03	4,32E+03	7,20E+00	4,52E+01	6,38E+03	1,83E+03	1,42E+01	4,00E+01	3,26E-03	3,68E-03	2,68E+01

Fonte: O Autor.

A concentração de Sb nas folhas das espécies foi bastante variável, verificando-se concentração máxima de $11 \mu\text{g kg}^{-1}$ nas folhas de um indivíduo de *Schefflera morototoni*, enquanto a faixa esperada em plantas terrestres é $0,1\text{-}200 \mu\text{g kg}^{-1}$ (SCHÜÜRMAN; MARKERT, 1998). Mesmos os maiores valores de Cd determinados nas folhas estiveram também na faixa de $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ a $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ proposta por Schüürmann e Markert (1998). A presença de Cd no ecossistema também foi verificada por Magalhães (2015) durante seus estudos com insetos terrestres. A concentração máxima esperada de Cd em insetos foi $0,28 \text{ mg kg}^{-1}$ (MAGALHÃES, 2015).

França (2006) em trabalho realizado no Parque Estadual Carlos Botelho no Estado de São Paulo quantificou diversos elementos químicos em folhas de espécies arbóreas da Família Myrtaceae. A Tabela 21 apresenta dados para os elementos químicos Ca, Cl, Fe, K, Mg, Sr, Th e Zn em espécies de Myrtaceae analisadas por França (2006) e comparadas com os valores obtidos nas Myrtaceae da Reserva Charles Darwin. As folhas apresentaram concentrações elevadas de Ca na faixa de 5.800 mg kg^{-1} a $15.000 \text{ mg kg}^{-1}$, valores próximos ao encontrado nas Myrtaceae do Refúgio Ecológico Charles Darwin, em que as amostras apresentaram média de 9.000 mg kg^{-1} , com valores máximos de $15.000 \text{ mg kg}^{-1}$. As principais diferenças foram obtidas para K, Mn e Sr, cujos valores foram superiores àqueles quantificados por França (2006).

Tabela 21 - Comparação da concentração (mg kg^{-1}) de elementos químicos entre Myrtaceae no Estado de São Paulo e as da Reserva Charles Darwin.

	<i>Calycorectes australis</i>	<i>Eugenia cuprea</i>	<i>Eugenia melanogyna</i>	<i>Eugenia mosenii</i>	<i>Myrcia sp.</i> (este trabalho)
Ca	1,20E+04	1,00E+04	1,50E+04	6,10E+03	9,00E+03
Cl	8,70E+03	8,70E+03	2,30E+04	1,30E+04	5,70E+03
Fe	8,70E+01	1,30E+02	1,00E+02	7,50E+01	7,40E+01
K	1,60E+04	8,60E+03	1,40E+04	1,60E+04	6,00E+03
Mn	3,70E+02	1,50E+02	4,00E+01	8,70E+01	2,70E+02
Sr	1,60E+02	2,00E+02	2,20E+02	1,00E+02	5,00E+01
Th	1,80E-02	3,10E-02	2,20E-02	1,60E-02	5,00E+01
Zn	2,50E+01	2,10E+01	1,40E+01	1,50E+01	3,00E+01

Fonte: O Autor.

A variação das concentrações de elementos químicos foi testada a partir de coletas realizadas em diferentes épocas (6 meses). Ocorreu maior acúmulo de elementos químicos nas folhas na coleta referente ao período de secas (Janeiro de 2014) comparado aos valores dos elementos químicos determinados nas folhas das mesmas árvores coletadas em Setembro de 2014. O teste de Shapiro-Wilk foi utilizado para a avaliação da distribuição normal das concentrações dos elementos químicos determinados nas folhas. Assim, foi aplicado teste t para médias pareadas de modo a avaliar as diferenças entre os resultados das concentrações dos elementos químicos das folhas coletadas em duas ocasiões. A Tabela 22 apresenta os resultados das probabilidades, em que valores menores que 0,05 indicam diferenças significativas em nível de 95% de confiança entre as médias para cada elemento químico.

Tabela 22 – Resultados do teste t para os valores médios de concentração de elementos químicos entre as coletas de Janeiro e Setembro. Valores em negrito significativos em nível de 95% de confiança

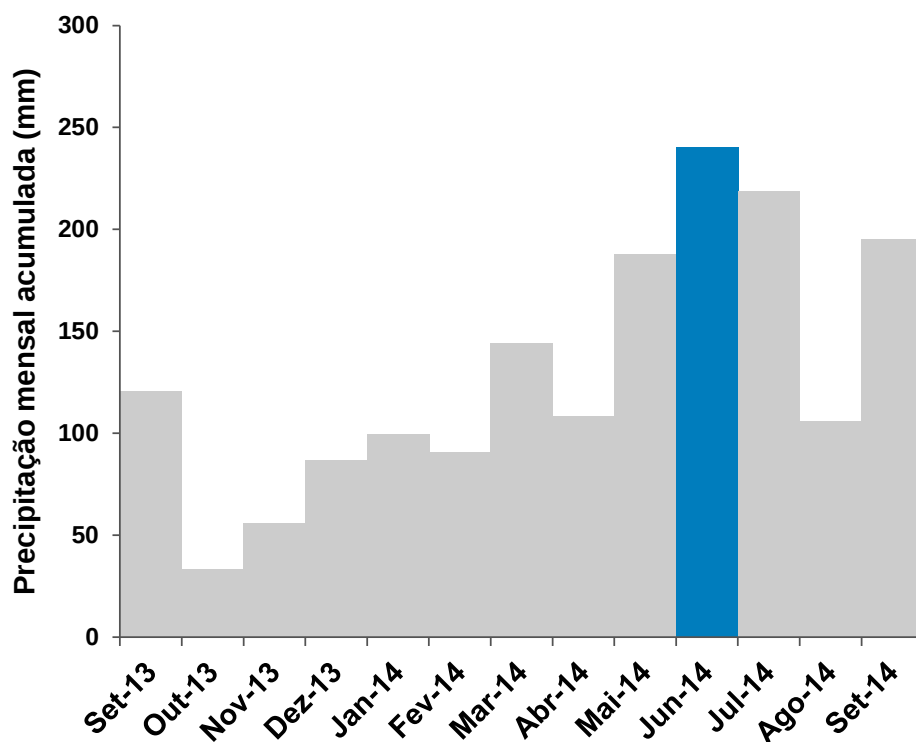
	P valor		P valor		P valor
Al	0,08	Fe	0,02	S	<0,0001
Ca	0,3	K	0,06	Sr	0,09
Cl	0,03	Mg	0,3	Th	0,05
Cu	0,3	Mn	0,3	U	0,5
Cd	0,03	P	0,08	Zn	0,3

Fonte: O Autor.

Os elementos químicos Cl, Cd, Fe e S mostraram diferenças significativas em nível de 95% de confiança entre os resultados das épocas de coleta. Para os demais elementos químicos, não houve diferenças significativas, contudo, para Th, o valor da probabilidade quase significativo (Tabela 22).

De acordo com os dados pluviométricos obtidos do posto Pluviométrico 294, Igarassu (Usina São José) da Figura 28, a precipitação mensal acumulada foi muito maior no período que antecede a segunda coleta, o que pôde ser responsável pelas diferenças encontradas entre as concentrações dos elementos químicos Cl, Cd, Fe e S determinadas nas folhas coletadas em Janeiro e Setembro de 2014.

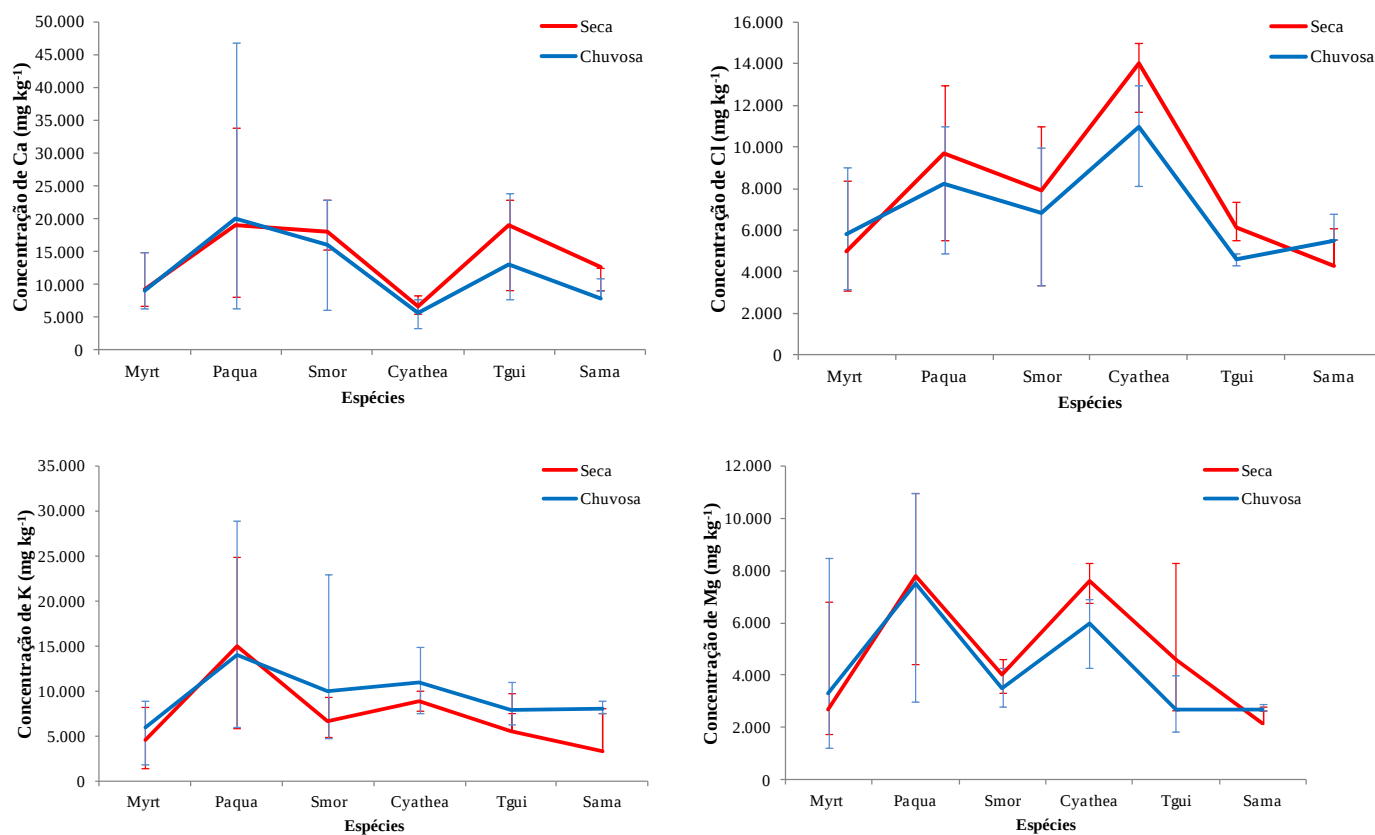
Figura 28 - Precipitação mensal acumulada (mm) para o período de Setembro de 2013 a Setembro de 2014 para o Posto Pluviométrico 294, Igarassu (Usina São José).



Fonte: O Autor.

Para verificar o comportamento de cada espécie arbórea a Figura 29 apresenta as variações de concentrações de elementos químicos nutrientes em mg kg^{-1} para Ca, Cl, K e Mg, das espécies, *Tapirira guianensis*, *Schefflera morototoni*, *Pachira aquática*, *Myrcia* sp., *Simarouba amara* e *Cyathea microdonta* nas diferentes épocas de coletas.

Figura 29- Concentrações médias (mg kg^{-1}) dos nutrientes Ca, Cl, K e Mg determinadas nas folhas das espécies arbóreas coletadas em Janeiro e Setembro de 2014.



Fonte: O Autor.

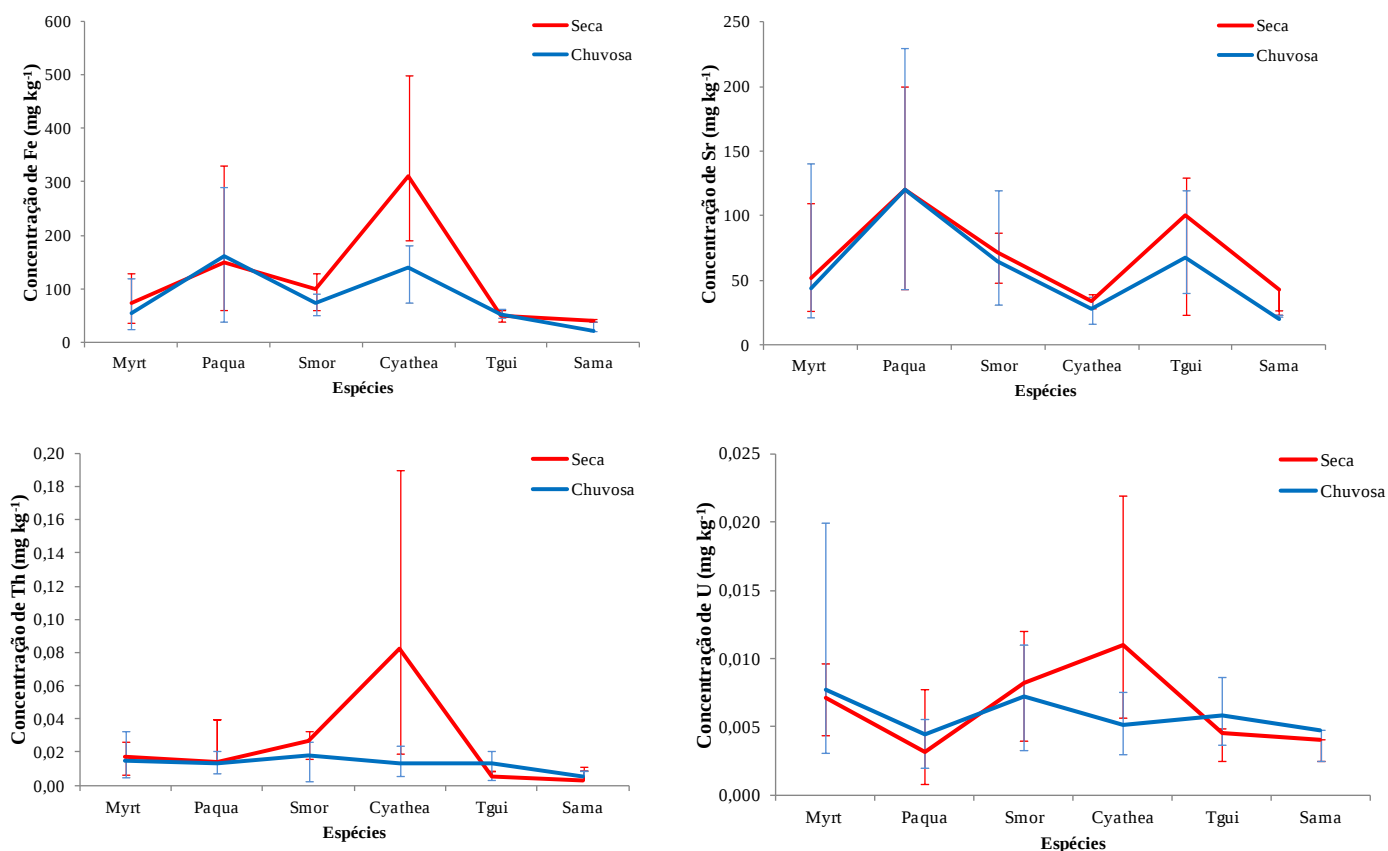
As concentrações médias de Ca na folha de *Pachira aquatica* apresentaram valores de $19.000 \text{ mg kg}^{-1}$ e $20.000 \text{ mg kg}^{-1}$ nos períodos seco e chuvoso, respectivamente. Também foi observada concentração média de Ca de $19.000 \text{ mg kg}^{-1}$ nas folhas de *Tapirira guianensis* no período seco, contudo a concentração média foi inferior no período chuvoso. Para as folhas de *Schefflera morototoni*, os valores foram $18.000 \text{ mg kg}^{-1}$ e $16.000 \text{ mg kg}^{-1}$ nos períodos seco e chuvoso, respectivamente. Os valores de Ca nessas três espécies foram superiores à concentração esperada de $10.000 \text{ mg kg}^{-1}$ estipulada por Schuurmann e Market (1998). França (2006) determinou concentrações menores deste elemento em folhas das espécies da Família Myrtaceae com valores variando de $12.000 \text{ mg kg}^{-1}$ a $15.000 \text{ mg kg}^{-1}$. Para *Alsophila sternbergii* também da família Cyatheaceae como *Cyathea microdonta*, a concentração de Ca foi 5.000 mg kg^{-1} , ou seja, valores semelhantes aos obtidos no RECD. Deste modo, Ca pode ser considerado um elemento químico limitante para o ecossistema como ocorre para outras florestas tropicais (FRANÇA, 2006).

Para as concentrações de Cl, as folhas de *Cyathea microdonta* também apresentaram os maiores valores, atingindo 14000 mg kg⁻¹ e 11000 mg kg⁻¹ nos períodos seco e chuvoso respectivamente. Esses valores de Cl encontrados da RECD estão de acordo com a faixa de concentração proposta Schuurmann e Market (1998), isto é, de 2.000 mg kg⁻¹ a 20.000 mg kg⁻¹. França (2006) determinou concentrações variando de 13.000 mg kg⁻¹ a 32.000 mg kg⁻¹ de Cl. Para *Alsophila sternbergii* (família Cyatheaceae), a concentração de Cl foi 5.000 mg kg⁻¹. As espécies de Myrtaceae da Mata Atlântica de São Paulo demonstraram tendência em acumular maiores quantidades de Cl nas folhas em comparação com as espécies do RECD. Contudo, *Cyathea microdonta* (RECD) acumulou mais Cl do que *Alsophila sternbergii* (PECB). Uma possível explicação para esta diferença nas concentrações de Cl entre as duas unidades de conservação é a proximidade do oceano e as condições do relevo, em que o PECB perfaz parte da cadeia montanhosa que se estende desde o Rio de Janeiro até o norte de Santa Catarina.

A faixa de concentração de K propostos por Schuurmann e Market (1998) esperada em plantas varia de 5.000 mg kg⁻¹ a 34.000 mg kg⁻¹. No RECD, os maiores valores médios de K foram encontrados para as árvores de *Pachira aquatica* (15.000 mg kg⁻¹ e 14.000 mg kg⁻¹ nos períodos seco e chuvoso, respectivamente). Folhas de *Schefflera morototoni* e de *Cyathea microdonta* apresentaram valores de concentração deste elemento químico de 10.000 mg kg⁻¹ e 11.000 mg kg⁻¹ no período seco. As máximas concentrações médias de K determinadas por França (2006) no PECB atingiram 24.000 mg kg⁻¹ nas folhas de *Guapira opposita* (família Nyctaginaceae). *Alsophila sternbergii* (família Cyatheaceae) apresentou concentração deste elemento químico de 16.000 mg kg⁻¹, ou seja, superior àquelas observadas da RECD. Aparentemente, o solo do RECD possui menores concentrações de K disponíveis para as espécies vegetais, diferentemente do PECB, cuja média foi 29.700 mg kg⁻¹.

A Figura 30 apresenta as variações de concentrações de elementos químicos em mg kg⁻¹ para Fe, K, Mg e Mn nas espécies analisadas. *Cyathea microdonta* apresentou concentração de 310 mg kg⁻¹ para Fe no período seco, sendo esse valor superior ao proposto por Schuurmann e Market (1998), ou seja, de 5 mg kg⁻¹ a 200 mg kg⁻¹. As concentrações de Fe determinadas por França (2006) em seu trabalho no PECB atingiram 220 mg kg⁻¹ nas folhas de *Alsophila sternbergii* (família Cyatheaceae), indicando a acumulação preferencial deste elemento químicos nas folhas desta espécie.

Figura 30- Concentrações médias (mg kg^{-1}) dos elementos terrígenos Fe, Sr, Th e U determinadas nas folhas das espécies arbóreas coletadas em Janeiro e Setembro de 2014.



Fonte: O Autor.

As concentrações mais elevadas de Sr foram observadas nas folhas das espécies *Paquir aquatica* no período seco e no período chuvoso (concentração média de 120 mg kg^{-1}) e *Tapirira guianensis* no período seco (concentração média de 100 mg kg^{-1}). Esses valores estão de acordo com a faixa de concentração de 3-400 mg kg^{-1} em plantas (SCHUURMANN; MARKET, 1998). França (2006) determinou plantas possivelmente acumuladoras de Sr na Mata Atlântica como *Coussarea contracta* (família Rubiaceae), cuja acumulação alcançou 950 mg kg^{-1} de Sr.

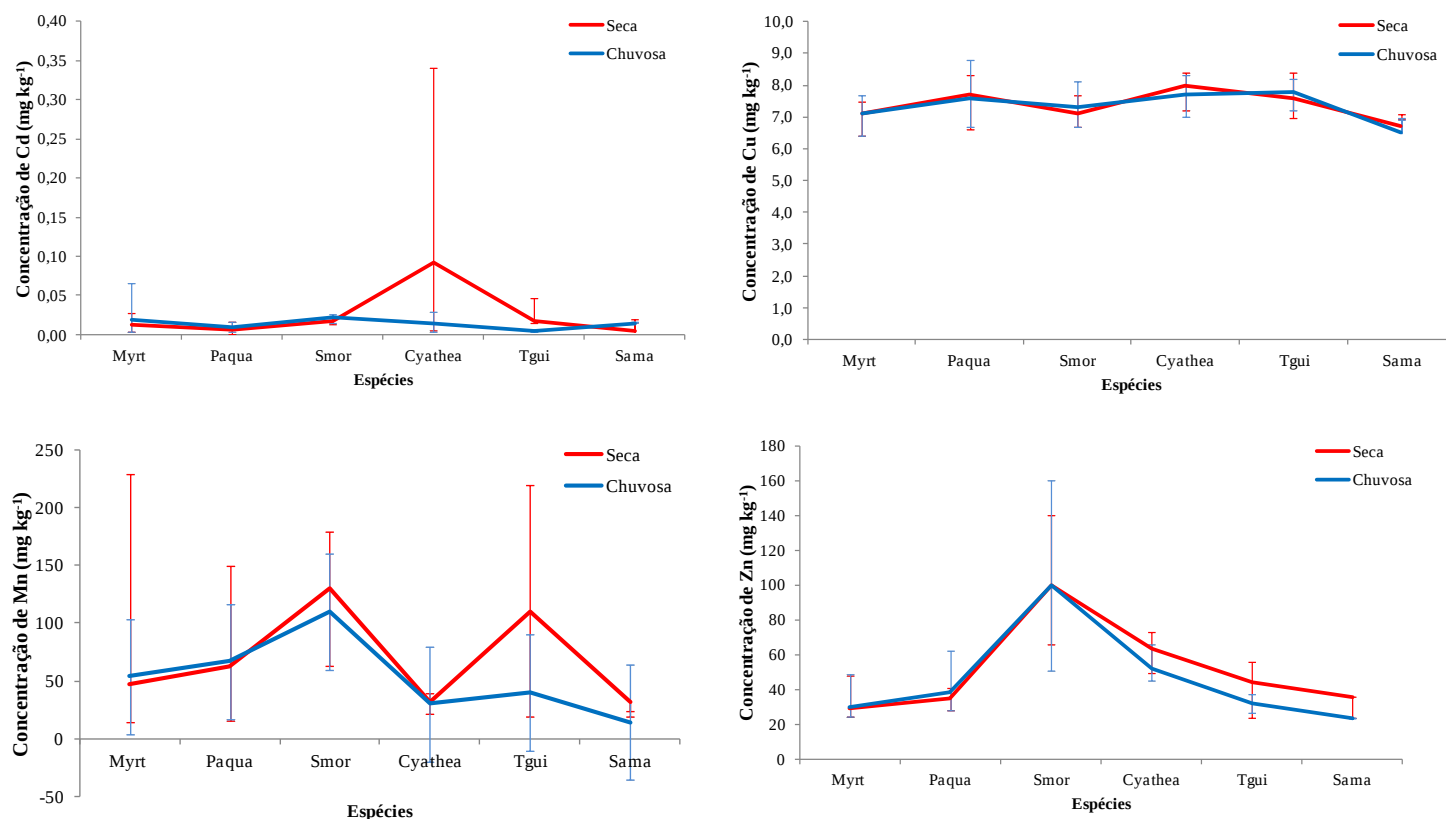
A concentração máxima de Th encontrada nas espécies analisadas no RECD foi 0,19 mg kg^{-1} em *Cyathea microdonta* coletada no período seco, assim como observado para o elemento químico U (Figura 30). Os valores de concentração de Th estipulados por Schuurmann e Market (1998) variam de 0,03 mg kg^{-1} a 1,3 mg kg^{-1} . Essa concentração encontrada na RECD foi maior do que a concentração média encontrada por França (2006) nas espécies de *Alsophila sternbergii* (família Cyatheaceae) presentes no PECB de 0,048 mg kg^{-1} . As espécies *Euterpe edulis* (família Aracaceae) e *Eugenia*

cuprea (família Myrtaceae) apresentaram $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,031 \text{ mg kg}^{-1}$ de Th, respectivamente, no PECB. Tório pode estar associado à contaminação da superfície de folhas, assim como, Fe e U, conforme o estudo realizado por Ferrari et al. (2006).

A Figura 31 apresenta as variações de concentrações de elementos químicos Cd, Cu, Mn e Zn em mg kg^{-1} nas folhas das espécies arbóreas do RECD coletadas em Janeiro e Setembro de 2014. *Cyathea microdonta* no período seco apresentou valor médio de Cd na ordem de $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo esse valor de acordo com a faixa de $0,03\text{-}0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para plantas (SCHUURMANN; MARKET, 1998). Folhas de *Schefflera morototoni* e *Tapirira guianensis* no período seco apresentaram maiores concentrações médias de Mn de 130 mg kg^{-1} e 110 mg kg^{-1} , respectivamente. Todavia, os valores estão de acordo com a faixa proposta por Schuurmann e Market (1998) de 1 mg kg^{-1} a 700 mg kg^{-1} . As concentrações de Mn determinadas por França (2006) foram bem maiores para o PECB, alcançando 580 mg kg^{-1} nas espécies *Euterpe edulis* (família Aracaceae).

As espécies *Schefflera morototoni* e *Cyathea microdonta* apresentaram altas concentrações de Zn (Figura 31), apresentando valores de concentração média de 100 mg kg^{-1} e 140 mg kg^{-1} , respectivamente. Já *Cyathea microdonta* apresentou valores de concentração média de 63 mg kg^{-1} e 52 mg kg^{-1} nos períodos seco e chuvoso respectivamente, valores maiores que aqueles encontrados por França (2006) nas espécies de *Alsophila sternbergii* (família Cyatheaceae) do PECB (41 mg kg^{-1}). França (2006) também classificou duas espécies como acumuladoras de Zn, isto é, *Euterpe edulis* (família Aracaceae) e *Endlicheria paniculata* (família Lauraceae).

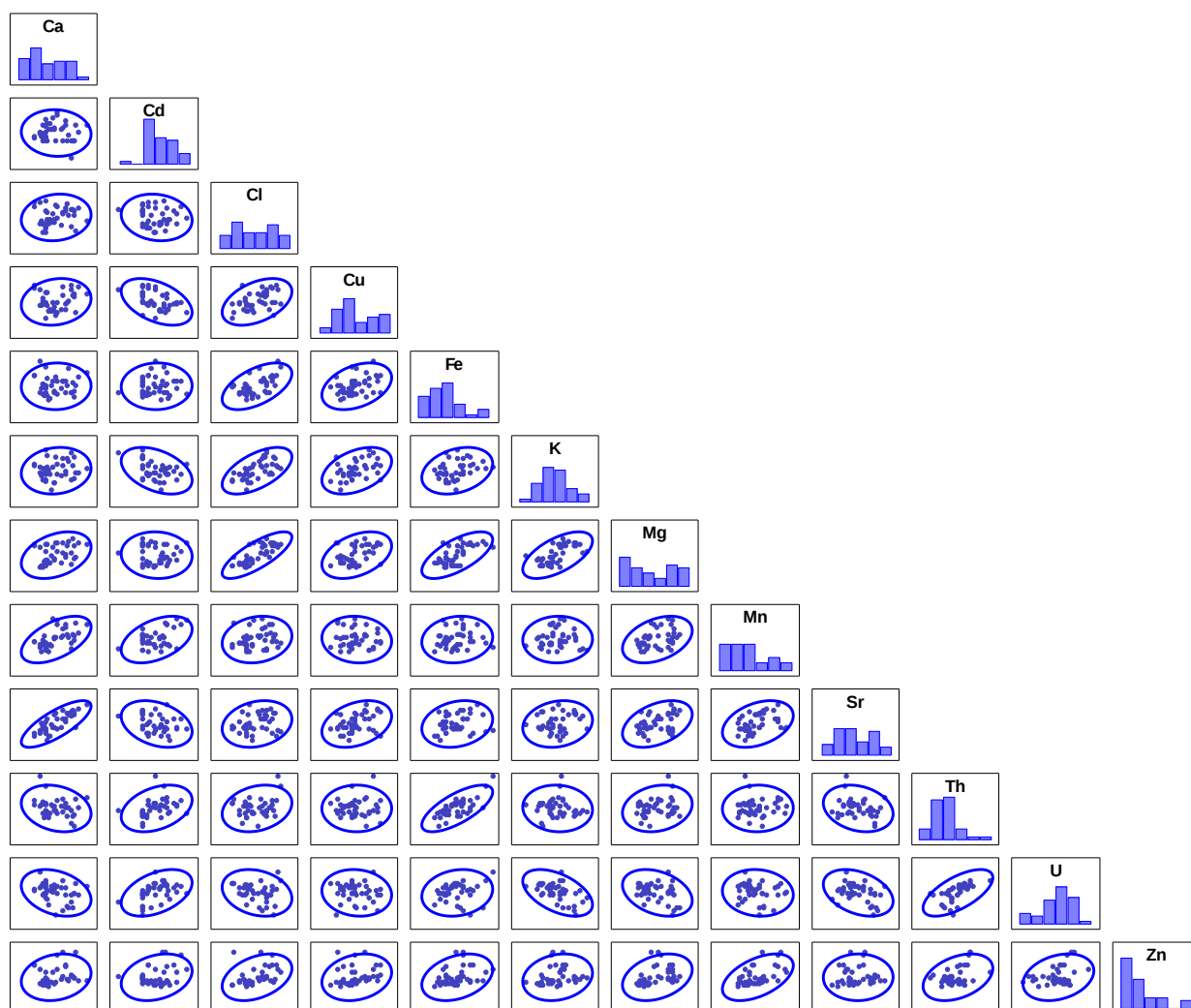
Figura 31- Concentrações médias (mg kg^{-1}) dos elementos Cd, Cu, Mn e Zn determinadas nas folhas das espécies arbóreas coletadas em Janeiro e Setembro de 2014.



Fonte: O Autor.

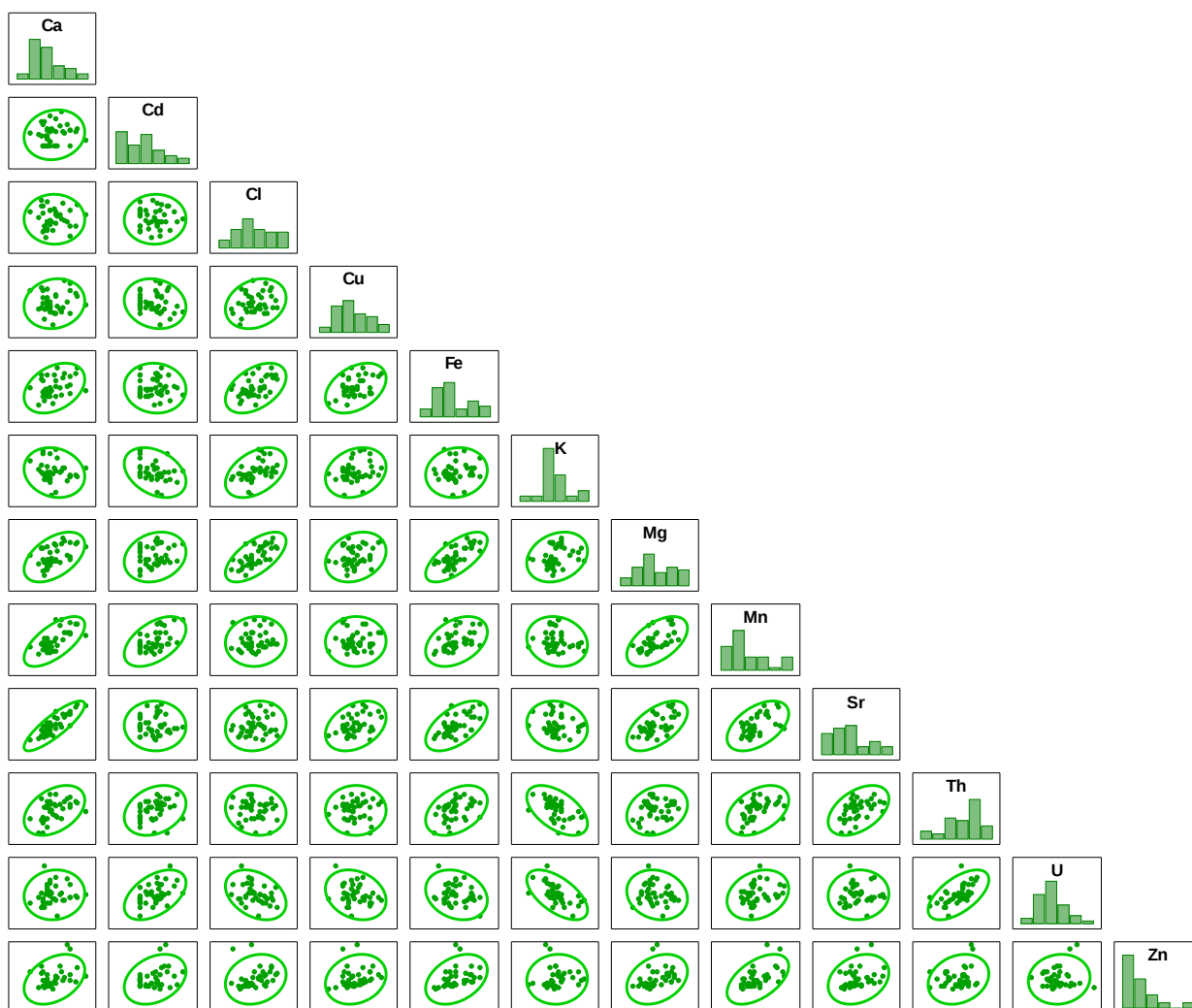
Do ponto de vista multivariado, a partir dos dados padronizados das folhas, matriz de gráfico de dispersão foi construída para averiguar as correlações de 11 elementos químicos para a primeira coleta realizada em Janeiro de 2014 (Figura 32) e para a segunda coleta realizada em Setembro de 2014 (Figura 33). A separação foi necessária devido às diferenças encontradas para alguns elementos químicos como explicado anteriormente.

Figura 32 - Matriz de gráficos de dispersão para as concentrações dos elementos químicos determinados em folhas das espécies arbóreas coletadas em Janeiro de 2014 no Refúgio Ecológico Charles Darwin. Elipses de predição em nível de 95% de confiança.



Fonte: O Autor.

Figura 33 - Matriz de gráficos de dispersão para as concentrações dos elementos químicos determinados em folhas das espécies arbóreas coletadas em Setembro de 2014 no Refúgio Ecológico Charles Darwin. Elipses de predição em nível de 95% de confiança.



Fonte: O Autor.

Pelas elipses de predição em nível de 95% de confiança dos gráficos de dispersão, a normalidade bivariada entre os elementos químicos pôde ser avaliada. Quanto mais achatadas e inclinadas as elipses, maiores são as correlações entre os elementos químicos. Nota-se claramente a presença de pontos fora de controle e a possível formação de grupos de dados como ocorre para o gráfico de dispersão entre U e Zn (Figuras 32 e 33), a ser comprovada posteriormente pela análise de agrupamentos. Confirmando-se a distribuição aproximada à normalidade para 60% dos elementos químicos, foi realizada análise fatorial por componentes principais.

Na Tabela 23, a nova organização dos dados referente aos valores das cargas fatoriais em destaque separaram os elementos químicos correlacionados com cada fator. Quatro fatores foram necessários para explicar a distribuição dos elementos químicos nas folhas, corroborando a complexidade da acumulação por espécies nativas. Os elementos Cl, Fe, K e Mg passaram a constituir o Fator 1, podendo estar associados às fontes de *spray* marinho devido à proximidade da área de coleta com o mar. Fe, Th, U e Zn formaram o fator 2, cuja classificação determina influência de terra ressuspensa nas amostras (FERRARI et al., 2006). O Fator 3 agrupou os metais alcalinos terrosos Ca e Sr com Mn, enquanto que o Fator 4 agrupou Cd, Cu, Mn e Zn. Ao correlacionar Cd, Mn e Zn a este último fator, efeitos negativos de atividades antropogênicas podem estar contribuindo para a acumulação desses elementos químicos nas folhas.

Tabela 23 - Cargas fatoriais rotacionadas (rotação=varimax) obtidas pela aplicação da análise fatorial por componentes principais para a coleta de Janeiro de 2014.

Comunalidade = proporção da variância explicada para cada variável.

	Fator1	Fator2	Fator3	Fator4	Comunalidade
	Spray marinho?	Terra ressuspensa	Alcalinos terrosos	Antropogênico?	
Ca	0,08	-0,15	0,90	0,16	0,87
Cd	-0,21	0,30	-0,14	0,83	0,83
Cl	0,87	0,17	0,07	-0,01	0,79
Cu	0,45	0,25	0,31	-0,56	0,67
Fe	0,56	0,69	0,13	-0,09	0,81
K	0,85	-0,22	-0,01	-0,18	0,80
Mg	0,85	0,14	0,33	0,09	0,86
Mn	0,19	0,01	0,54	0,74	0,87
Sr	0,16	-0,08	0,91	-0,19	0,90
Th	0,15	0,89	-0,21	0,15	0,88
U	-0,44	0,79	-0,21	0,13	0,88
Zn	0,37	0,45	0,17	0,46	0,58

De acordo com os resultados da análise fatorial por componentes principais, as variáveis também foram reorganizadas em quatro fatores (Tabela 24). Diferentemente da Tabela 23, os resultados da Tabela 24 foram um pouco mais complexos, em que os elementos alcalinos terrosos Ca e Sr foram agrupados junto com o Mn no Fator 1. U e Th foram agrupados no Fator 2, indicando terra ressuspensa, contudo, com a ausência da correlação com Fe é difícil comprovar tal afirmação. O Fator 3 agrupou consistentemente Cd, Mn e Zn, podendo corroborar efeitos antropogênicos. Já o Fator 4

agrupou os elementos químicos Cl, Cu, Fe e Mg, que poderiam ser relacionados com fontes atmosféricas marinhas. A correlação negativa com K foi algo diferenciado, porém pode estar associada à transformação dos dados aplicadas às concentrações do elemento químico.

Tabela 24 - Cargas fatoriais rotacionadas (rotação=varimax) obtidas pela aplicação da análise fatorial por componentes principais para a coleta de Setembro de 2014.

Comunalidade = proporção da variância explicada para cada variável.

	Fator1	Fator2	Fator3	Fator4	Comunalidade
	Alcalinos terrosos	Terra ressuspendida	Antropogênico?	Spray marinho?	
Ca	0,92	0,09	0,23	0,09	0,92
Cd	-0,14	0,39	0,80	-0,07	0,81
Cl	-0,21	-0,32	0,27	0,77	0,81
Cu	0,20	-0,11	-0,24	0,57	0,43
Fe	0,35	0,07	0,07	0,81	0,80
K	-0,09	-0,83	0,00	0,26	0,76
Mg	0,33	-0,10	0,42	0,72	0,81
Mn	0,56	0,17	0,70	0,11	0,84
Sr	0,84	0,18	0,01	0,39	0,90
Th	0,31	0,82	0,11	0,26	0,85
U	-0,05	0,82	0,25	-0,25	0,80
Zn	0,32	-0,05	0,62	0,20	0,53

Os valores dos fatores obtidos nas AFCP permitiram a construção de dendrogramas para cada época de coleta, isto é, Janeiro de 2014 (Figura 34) e Setembro de 2014 (Figura 35), em que ficaram evidentes as formações de grupos característicos das amostras de *Pachira aquatica*, *Schefflera morototoni*, *Cyathea microdonta* e de árvores da Família Myrtaceae. Vale ressaltar que os agrupamentos demonstraram composição intrínseca das folhas das espécies analisadas conforme encontrado por França (2006).

4.4 Transferência de elementos químicos no Sistema Solo-Vegetação

As razões entre as concentrações totais determinadas no solo sob a projeção das copas das árvores e aquelas encontradas nas folhas foram utilizadas para estimar os fatores de transferência entre os compartimentos solo e folha - FT (Tabela 23). Os valores de FT do Refúgio Ecológico Charles Darwin para Ca, K, Sr e Zn foram maiores que aqueles encontrados por França et al (2007) na Mata Atlântica do Estado de São Paulo. De fato, a maior transferência para esses elementos químicos indica sua limitação para o ecossistema em questão.

A transferência de Sb ocorreu principalmente para *Schefflera morototoni*, independentemente da época de coleta. Vale ressaltar que a transferência de Cd no sistema biogeoquímico é considerável (Tabela 25 e Figuras 36 e 37).

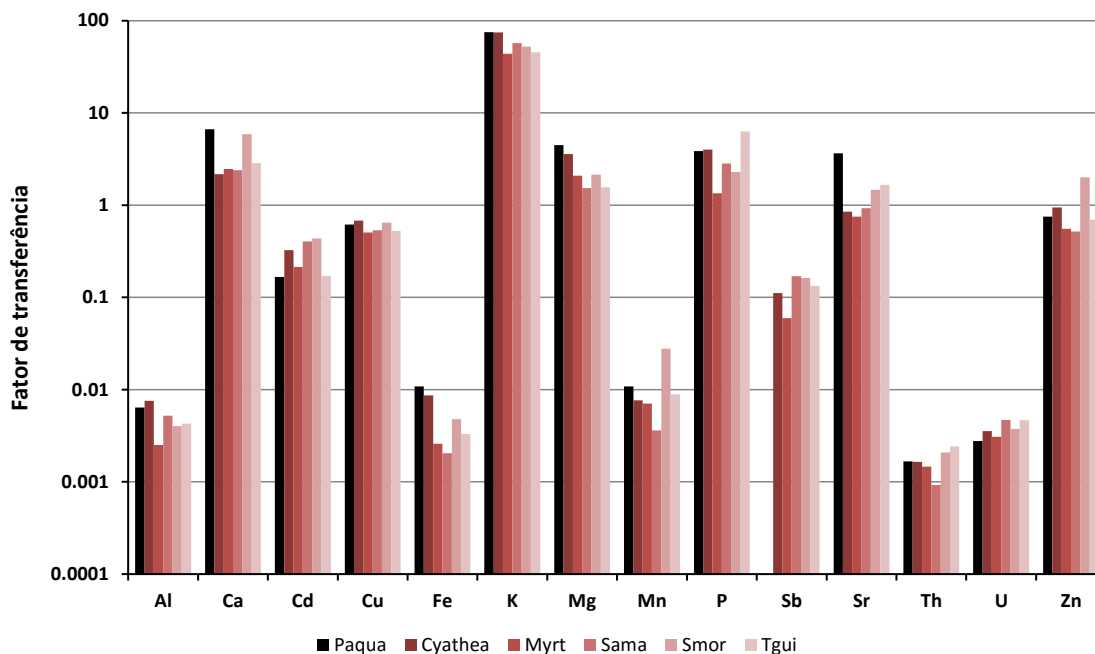
Ficou evidente que a espécie exótica *Pachira aquatica* demonstrou habilidade de acumulação de elementos químicos, principalmente Ca, K, Mg e Sr, indicando alta exigência nutricional comparada com as espécies nativas do RECD (Figura 36 e 37). Contudo, a acumulação foi mais expressiva nas folhas coletadas em Setembro de 2014 (Figura 36).

Tabela 25 - Fatores de transferência solo-folha de elementos químicos. DP = desvio padrão e CV = coeficiente de variação em porcentagem.

Espécie	Época		Al	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	P	Sb	Sr	Th	U	Zn
<i>Cyathea macrodonta</i>	Inverno	Mediana	7,55E-03	2,16E+00	3,24E-01	6,78E-01	8,63E-03	7,45E+01	3,58E+00	7,66E-03	4,00E+00	1,11E-01	8,49E-01	1,65E-03	3,55E-03	9,43E-01
		CV%	23	33	72	18	29	31	19	9	31	12	27	75	43	17
		Max	8,84E-03	3,09E+00	6,62E-01	8,86E-01	1,11E-02	1,04E+02	3,85E+00	7,83E-03	5,24E+00	1,26E-01	9,34E-01	3,45E-03	5,72E-03	1,15E+00
	Verão	n	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
		Mediana	1,17E-02	2,73E+00	1,75E-01	6,66E-01	2,16E-02	5,99E+01	4,24E+00	8,33E-03	2,87E+00	-	1,55E+00	8,65E-03	8,03E-03	1,42E+00
		CV%	24	16	2517	48	58	9	9	22	19	-	53	161	92	25
<i>Myrcia sp.</i>	Inverno	Max	1,41E-02	3,30E+00	8,93E+00	1,13E+00	3,88E-02	6,58E+01	4,60E+00	9,65E-03	3,43E+00	-	2,62E+00	3,44E-02	2,16E-02	1,69E+00
		n	4	4	4	4	4	4	4	4	4	-	4	4	4	4
		Mediana	2,50E-03	2,47E+00	2,14E-01	5,04E-01	2,58E-03	4,38E+01	2,08E+00	7,05E-03	1,34E+00	5,95E-02	7,50E-01	1,46E-03	3,07E-03	5,54E-01
	Verão	CV%	68	42	105	34	47	32	67	235	25	60	42	56	76	17
		Max	7,74E-03	5,59E+00	8,01E-01	1,09E+00	6,15E-03	6,12E+01	6,09E+00	5,70E-02	2,30E+00	1,34E-01	1,68E+00	3,04E-03	1,08E-02	8,34E-01
		n	16	16	16	16	16	16	16	16	16	10	16	16	16	16
<i>Pachira aquatica</i>	Inverno	Mediana	1,99E-03	2,84E+00	1,69E-01	5,09E-01	3,33E-03	3,37E+01	1,69E+00	7,35E-03	1,25E+00	-	1,02E+00	1,54E-03	3,25E-03	5,59E-01
		CV%	69	24	55	34	37	35	52	177	14	-	25	35	32	18
		Max	6,61E-03	3,98E+00	3,84E-01	1,12E+00	6,64E-03	5,60E+01	4,85E+00	5,80E-02	1,86E+00	-	1,32E+00	2,58E-03	5,22E-03	8,25E-01
	Verão	n	16	16	15	16	16	16	16	16	16	-	16	16	16	16
		Mediana	6,40E-03	6,66E+00	1,67E-01	6,16E-01	1,08E-02	7,49E+01	4,47E+00	1,08E-02	3,85E+00	-	3,64E+00	1,66E-03	2,77E-03	7,48E-01
		CV%	131	63	113	20	61	82	30	116	45	-	120	57	62	21
<i>Simarouba amara</i>	Inverno	Max	2,98E-02	1,38E+01	5,75E-01	7,67E-01	2,57E-02	1,98E+02	6,31E+00	4,14E-02	7,15E+00	-	1,53E+01	4,26E-03	6,51E-03	1,01E+00
		n	11	11	11	11	11	11	11	11	11	-	11	11	11	11
		Mediana	5,72E-03	6,75E+00	2,04E-01	5,79E-01	9,34E-03	1,15E+02	4,44E+00	1,40E-02	4,26E+00	-	3,41E+00	1,75E-03	1,64E-03	7,06E-01
	Verão	CV%	115	51	65	21	54	39	24	75	30	-	152	48	129	21
		Max	1,98E-02	1,39E+01	3,17E-01	7,82E-01	1,92E-02	1,92E+02	6,08E+00	3,79E-02	7,00E+00	-	1,93E+01	3,31E-03	7,84E-03	8,59E-01
		n	11	11	11	11	11	11	11	11	11	-	11	11	11	11
<i>Schefflera morototoni</i>	Inverno	Mediana	5,21E-03	2,39E+00	4,02E-01	5,35E-01	2,05E-03	5,72E+01	1,53E+00	3,61E-03	2,83E+00	1,69E-01	9,24E-01	9,25E-04	4,69E-03	5,18E-01
		CV%	31	41	3	6	5	15	10	12	62	19	20	75	20	12
		Max	6,35E-03	3,08E+00	4,11E-01	5,56E-01	2,12E-03	6,33E+01	1,63E+00	3,93E-03	4,07E+00	1,92E-01	1,05E+00	1,42E-03	5,34E-03	5,63E-01
	Verão	n	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		Mediana	4,04E-03	2,79E+00	4,98E-01	5,72E-01	4,02E-03	5,33E+01	1,47E+00	4,83E-03	2,23E+00	-	1,11E+00	1,66E-03	2,52E-03	5,19E-01
		CV%	18	8	62	0	34	10	10	35	47	-	18	53	46	11
<i>Tapirira guianensis</i>	Inverno	Max	4,57E-03	2,95E+00	7,17E-01	5,73E-01	4,98E-03	5,70E+01	1,58E+00	6,03E-03	2,97E+00	-	1,26E+00	2,28E-03	3,34E-03	5,58E-01
		n	2	2	2	2	2	2	2	2	2	-	2	2	2	2
		Mediana	4,02E-03	5,87E+00	4,33E-01	6,46E-01	4,76E-03	5,25E+01	2,13E+00	2,77E-02	2,29E+00	1,62E-01	1,47E+00	2,08E-03	3,75E-03	2,00E+00
	Verão	CV%	162	45	35	18	30	125	32	58	106	61	74	46	28	51
		Max	1,58E-02	8,88E+00	5,64E-01	8,07E-01	6,01E-03	1,76E+02	3,10E+00	4,43E-02	6,85E+00	2,89E-01	3,02E+00	2,44E-03	5,19E-03	3,32E+00
		n	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4
<i>Tapirira guianensis</i>	Inverno	Mediana	2,44E-03	6,52E+00	4,28E-01	5,90E-01	7,20E-03	4,32E+01	2,39E+00	3,74E-02	1,80E+00	9,97E-02	2,13E+00	3,16E-03	4,38E-03	2,47E+00
		CV%	77	28	43	20	58	29	28	29	40	29	50	34	41	25
		Max	5,78E-03	8,88E+00	6,46E-01	8,07E-01	1,39E-02	6,82E+01	3,61E+00	4,43E-02	3,26E+00	1,15E-01	3,46E+00	4,80E-03	7,30E-03	2,85E+00
	Verão	n	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		Mediana	4,27E-03	2,86E+00	1,71E-01	5,22E-01	3,28E-03	4,55E+01	1,56E+00	8,90E-03	6,27E+00	1,33E-01	1,66E+00	2,41E-03	4,65E-03	6,98E-01
		CV%	17	138	34	11	25	40	38	80	70	38	140	50	29	11
<i>Tapirira guianensis</i>	Inverno	Max	4,77E-03	9,60E+00	1,75E-01	5,79E-01	4,17E-03	7,58E+01	2,21E+00	1,77E-02	1,01E+01	1,64E-01	5,52E+00	2,73E-03	5,26E-03	7,75E-01
		n	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		Mediana	3,41E-03	7,59E+00	1,08E+00	5,35E-01	3,22E-03	2,58E+01	1,77E+00	1,56E-02	4,67E+00	-	4,83E+00	6,06E-04	3,00E-03	8,84E-01
	Verão	CV%	20	31	-	13	6	86	147	165	101	-	49	45	38	32
		Max	4,27E-03	9,03E+00	1,08E+00	5,57E-01	3,26E-03	6,27E+01	5,95E+00	5,56E-02	1,10E+01	-	6,01E+00	1,03E-03	4,77E-03	1,29E+00
		N	3	3	1	3	3	3	3	3	3	-	3	3	3	3

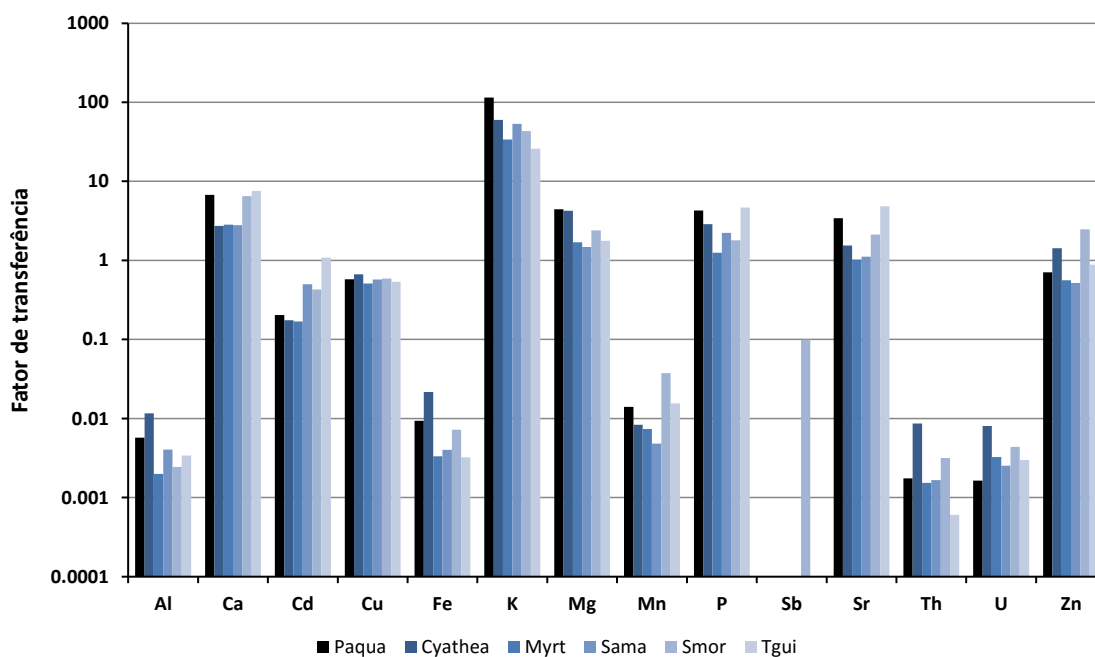
Fonte: O Autor

Figura 36 – Fatores de transferência para as espécies arbóreas amostradas em Setembro de 2014. Paqua = *Pachira aquatica*, Cyathea = *Cyathea macrodonta*, Myrt = *Myrcia* sp., Sama = *Simarouba amara*, Smor = *Schefflera morototoni*, Tgui = *Tapirira guianensis*.



Fonte: O Autor.

Figura 37 – Fatores de transferência para as espécies arbóreas amostradas em Janeiro de 2014. Paqua = *Pachira aquatica*, Cyathea = *Cyathea macrodonta*, Myrt = *Myrcia* sp., Sama = *Simarouba amara*, Smor = *Schefflera morototoni*, Tgui = *Tapirira guianensis*.

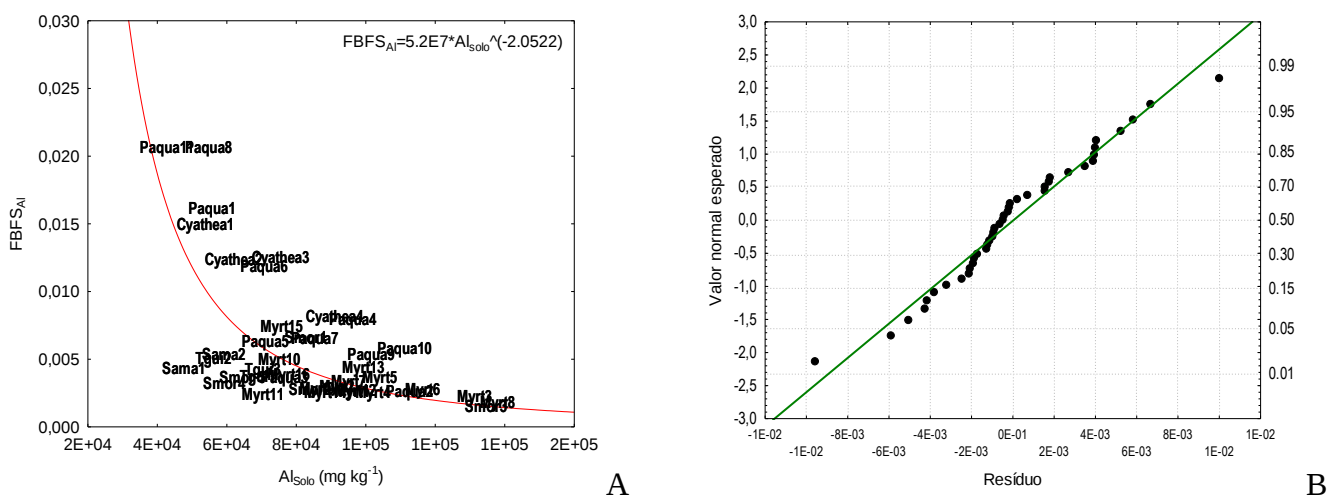


Fonte: O Autor.

4.4.1 Modelos de predição

Para este capítulo, apenas foram computados os dados de fatores de transferência - FT da coleta realizada em Janeiro de 2014. A Figura 38 apresenta o modelo de transferência para o elemento químico Al, e também apresenta a distribuição normal do resíduo (resíduo = valor observado – valor do modelo). O comportamento observado no gráfico da Figura 38 para algumas espécies esta relacionado com a absorção de Al não somente pelas raízes, porém também pelas folhas (absorção foliar) ou a acumulação preferencial de Al pelas árvores de *Cyathea microdonta*. Resultado semelhante foi obtido por Araújo et al. (2012) no Parque Estadual da Serra do Mar, contudo, para o elemento terrígeno Th. Pôde-se comprovar baixa variabilidade dos resíduos obtidos para o modelo de predição para Al, embora existam alguns desvios não normais. No entanto, a maioria dos valores dos resíduos segue a distribuição normal (Figura 38 – B).

Figura 38 – A. Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Al no Refúgio Charles Darwin. B. Resíduos obtidos e distribuição normal

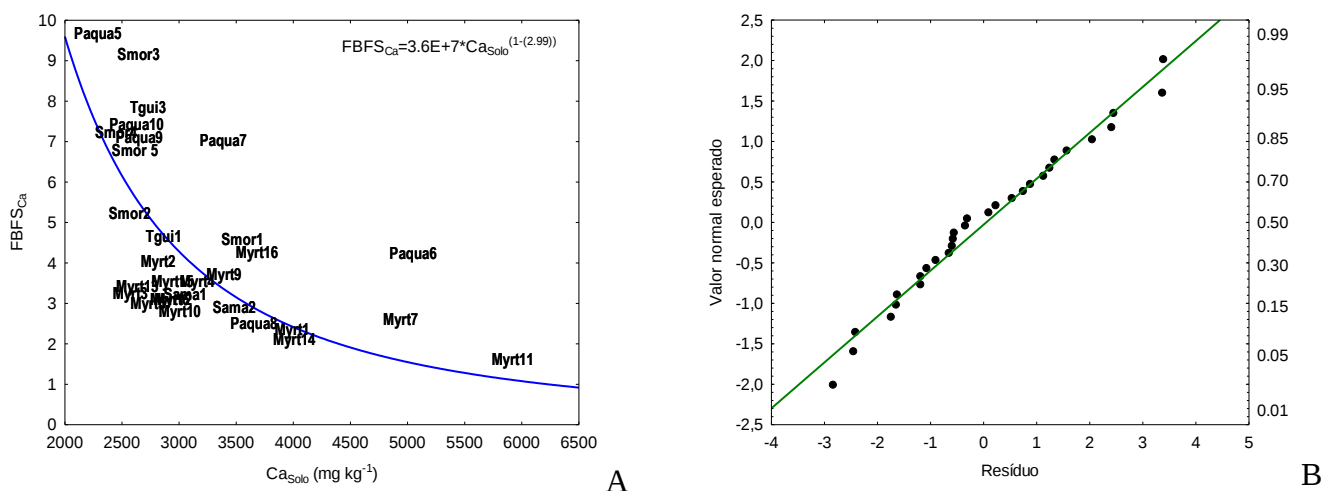


Fonte: O Autor

A Figura 39 apresenta o modelo de acumulação para o elemento químico Ca, assim como a avaliação da distribuição normal dos resíduos. Algumas árvores de *Pachira aquatica* apresentaram valores de FT muito superiores, prejudicando o ajuste ao modelo de predição. Além disso, a árvore Paqua6 apresentou valor de FT igual a 4, enquanto o modelo sugeriu FT próximo a 1. O mesmo fenômeno ocorreu com Paqua7, Smor3 e Paqua5. Apenas uma árvore de *Schefflera morototoni* apresentou valores de FT na mesma ordem de grandeza de *Pachira*

aquatica, indicando que a acumulação de Ca pode ser independente da concentração total do elemento químico no solo. Essa informação é muito importante para futuras atividades de manejo florestal no RECD.

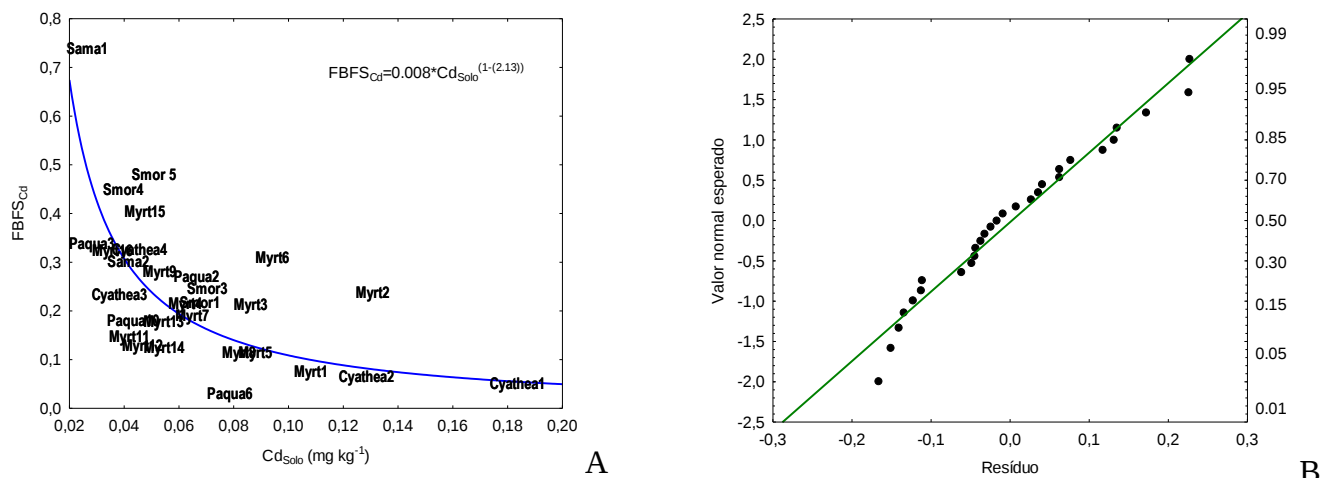
Figura 39 – A. Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Ca no Refúgio Ecológico Charles Darwin. B. Resíduos obtidos e distribuição normal.



Fonte: O Autor

A Figura 40 apresenta o modelo de transferência para o elemento químico Cd e também apresenta a distribuição normal dos resíduos. Aparentemente, a absorção de Cd segue a concentração do elemento químico no solo. Exceções aconteceram para árvores de *Simarouba amara*, *Schefflera morototoni* e espécies da Família Myrtaceae. Pela Figura 40-B, foi possível comprovar a normalidade dos resíduos. Como Cd não é um elemento químico essencial, é possível dizer que algumas espécies nativas não estejam conseguindo evitar a absorção deste elemento químico no solo. Contudo, acumulação de Cd ocorreu para *Simarouba amara* e *Myrcia* sp. Futuros estudos de biomonitoração desse elemento químico poderão ser realizados utilizando, principalmente, a espécie *S. amara*. Vale ressaltar que valores de FT para este elemento químico são raros na literatura.

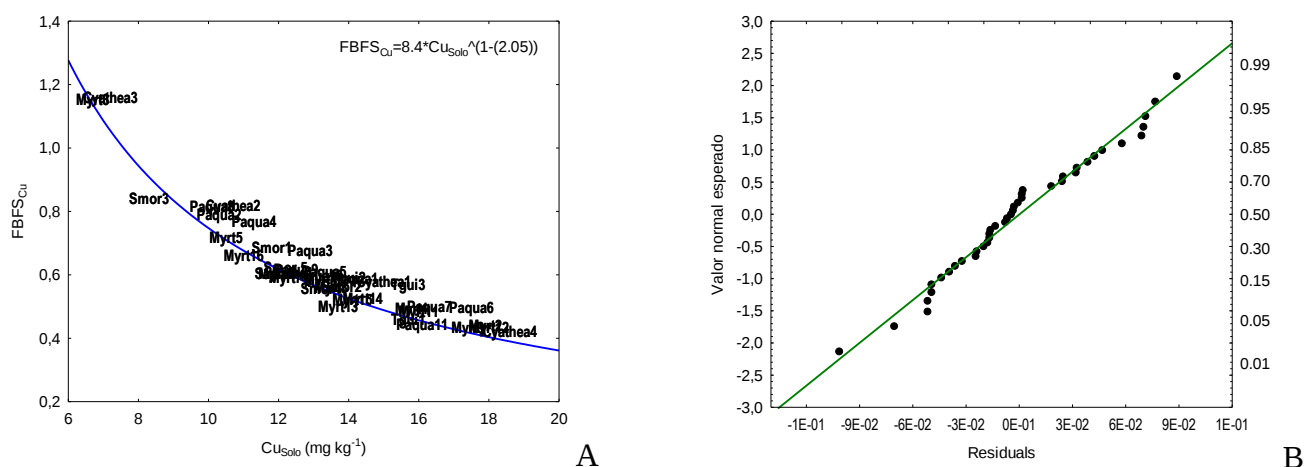
Figura 40 – A. Fatores de transferência de Cd e ajuste de modelo de predição. B. Resíduos obtidos e distribuição normal esperada.



Fonte: O Autor

A Figura 41 apresenta o modelo de transferência para o elemento químico Cu, cujos valores de FT foram perfeitamente ajustados às concentrações do elemento químico nos solos. Como aconteceu para os demais elementos químicos, os resíduos também foram considerados como normalmente distribuídos. Por ser nutriente, é normal que ocorre a acumulação do elementos nas folhas das espécies. Porém, há uma pequena tendência de *P. aquatica* acumular Cd nas folhas.

Figura 41 – A. Ajuste de modelo de predição para fatores de transferência de Cu no Refúgio Ecológico Charles Darwin. B. Resíduos obtidos e distribuição normal

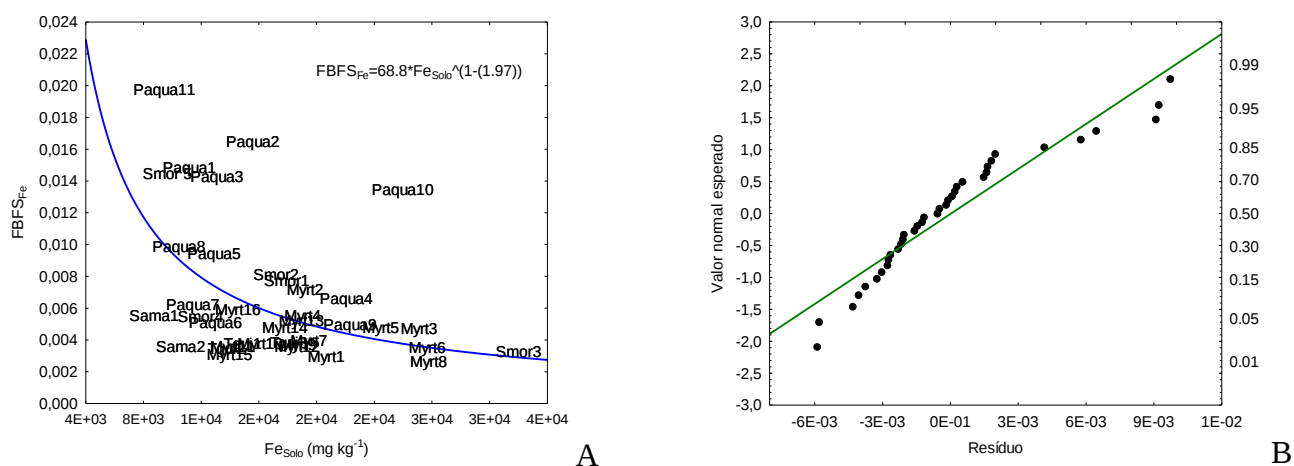


Fonte: O Autor

Diferentemente de Cu, Fe, por ser um constituinte dos solos, não apresentou fator de bioacumulação perfeitamente ajustado às concentrações totais do solo, assim como os

resíduos aparentemente não apresentarem normalidade (Figura 42). Acumulação diferenciada também foi notada para *P. aquatica*. No trabalho desenvolvido no PESM por Araújo et al. (2012), os fatores de transferência para Fe ajustaram muito bem ao modelo, principalmente para espécies de samambaias (Família Cyatheaceae). A principal dificuldade com relação ao Fe é a contribuição da contaminação da superfície das folhas com terra aderida, dificultando o conhecimento exato da transferência desse elemento químico para a vegetação, pois a concentração encontrada nas folhas podem ser dividida a terra (FRANÇA, 2006; FERRARI et al., 2006).

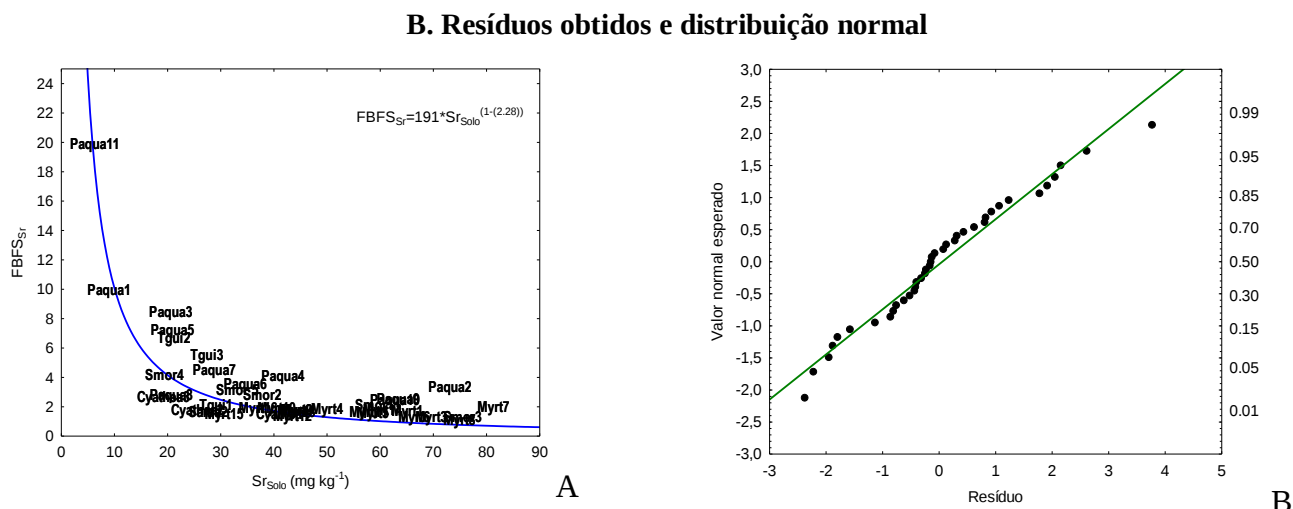
Figura 42 – A. Fatores de transferência de Fe e ajuste de modelo de previsão. B. Resíduos obtidos e distribuição normal esperada.



Fonte: O Autor

Quando comparado a Ca, os fatores de bioacumulação do traço associado Sr apresentou relação com as concentrações totais encontradas no solo, assim como normalidade dos resíduos (Figura 43). Apenas alguns pontos fora da curva foram evidenciados para *Pachira aquatica* e *Tapirira guianensis*, indicando acumulação preferencial.

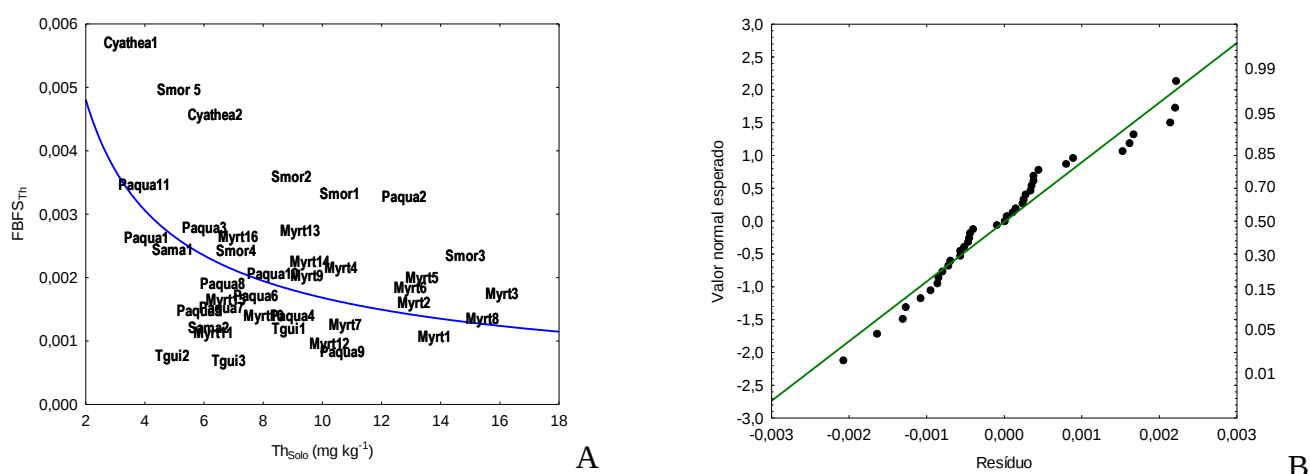
Figura 43 – A. Ajuste de modelo de predição para fatores de transferência do elemento traço Sr. B. Resíduos obtidos e distribuição normal



Fonte: O Autor

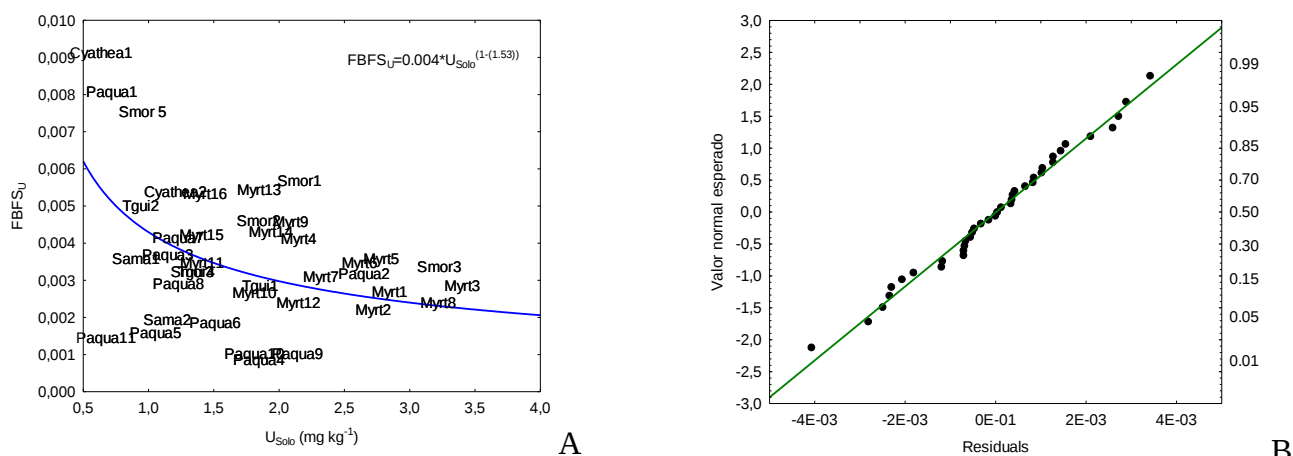
Por serem metais bastante pesados, Th e U não deveriam ser transferidos para o sistema biológico de ecossistemas naturais. De fato, as Figuras 44 e 45 demonstram a dificuldade no ajuste dos modelos. Mesmo assim, algumas espécies nativas apresentaram acumulação dos elementos químicos nas folhas como *Cyathea microdonta*, como notado por Araújo et al. (2012) no PESM. Algumas samambaias são acumuladoras de radionuclídeos naturais conforme discutido por Koyama et al. (1987).

Figura 44 – A. Ajuste de modelo de predição para fatores de transferência de Th. B. Resíduos obtidos e distribuição normal



Fonte: O Autor

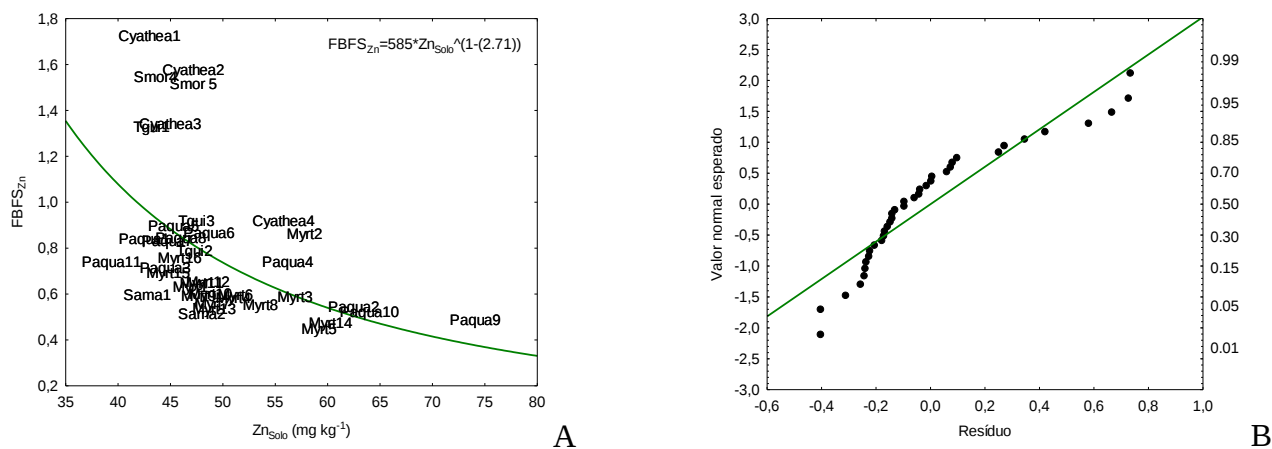
Figura 45 – A. Fatores de transferência de U e ajuste de modelo de predição. B. Resíduos obtidos e distribuição normal



Fonte: O Autor

A Figura 46 apresenta o modelo de transferência para o elemento químico Zn, assim como a distribuição normal dos resíduos. A acumulação de Zn foi muito diferenciada para algumas espécies, indicando uma possível contribuição antrópica ou uma preferência de algumas espécies em acumular zinco. A espécie *Alsophila sternbergii*, da Família Cyatheaceae, também acumulou Zn na Mata Atlântica do Estado de São Paulo (FRANÇA et al., 2010).

Figura 46 – A. Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Zn. B. Resíduos obtidos e distribuição normal.



Fonte: O Autor

4. CONCLUSÕES

A partir do emprego de solos e folhas de espécies arbóreas nativas do Refúgio Ecológico Charles Darwin para emprego da interação solo-vegetação para a avaliação de impactos ambientais, conclui-se que:

- 1- A caracterização de elementos químicos para os compartimentos ecológicos do ecossistema natural estudado foi apreciável a partir da aplicação das técnicas analíticas de EGAR, EDXRF e ICP-MS.
- 2- A análise de solo por Espectrometria Gama de Alta Resolução foi eficiente para a quantificação de radionuclídeos naturais no solo da reserva, indicando diferenças entre as partes alta e baixa do Refúgio Ecológico Charles Darwin quanto à distribuição de radionuclídeos naturais.
- 3- A partir da determinação de ^{40}K , confirmaram-se as baixas concentrações do elemento químico K no solo do RECD.
- 4- Com os esforços analíticos, os solos da unidade de conservação foram caracterizados para futuros trabalhos científicos realizados na região.
- 5- As fontes dos elementos químicos para as plantas foram convenientemente agrupadas pela análise fatorial, indicando um possível efeito de atividades humanas para a acumulação de Cd, Mn e Zn nas folhas.
- 6- As concentrações dos elementos químicos das folhas das espécies *Tapirira guianensis*, *Schefflera morototoni*, *Pachira aquatica*, *Simarouba amara*, *Cyathea microdonta* e demais espécies da Família Myrtaceae corroboraram uma identidade química das espécies, mesmo com efeito das diferentes épocas de coleta;
- 7- Os estudos realizados demonstraram a influência direta da precipitação na concentração de elementos químicos nas folhas das espécies coletadas, principalmente pela alteração dos fatores de bioacumulação devido à lavagem das folhas das árvores.

- 8- Considerando a concentração de cálcio nas folhas e no solo das duas regiões estudadas no Refúgio Ecológico Charles Darwin, a espécie *Pachira aquatica* está acumulando cálcio e mantendo o elemento químico no sistema biológico. Contudo, as demais espécies podem ser prejudicadas;
- 9- Observou-se tendência das espécies analisadas da Região Nordeste de acumular maior quantidade de elementos químicos do que espécies analisadas no Parque Estadual Carlos Botelho, fator associado ao tipo de solo e outras condições ambientais;
- 10- As espécies *Schefflera morototoni* e *Cyathea microdonta* apresentaram tendência de acumulação de Zn, inclusive se comparada a outras espécies de Mata Atlântica;
- 11- Os fatores de transferência corroboraram possíveis interações ecológicas entre as espécies vegetais, em que a espécie *P. aquatica* apresentou valores maiores para todos os elementos químicos estudados com exceção do elemento tóxico Cd e Sb;
- 12- Os resultados confirmam a distribuição pronunciada de Cd no Refúgio Ecológico Charles Darwin a partir dos dados de vegetação e solo;
- 13- Elementos químicos como Th e U foram pouco transferidos para a vegetação, embora algumas espécies demonstraram a capacidade de acumulação desses elementos em suas folhas.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE-LIMA, D. Tipos de Florestas de Pernambuco. **Anais da Associação de Geógrafos Brasileiros**, 1961. 12: 69-85.
- ANJOS, R. M.; VIEGA, R.; SOARES, T.; SANTOS, A. M. A.; AGUIAR, J. G.; FRASCÁ, M. H. B. O.; BRAGE, J. A. P.; UZÊDA, D.; MANGIA, L.; FACURE, A.; MOSQUERA, B.; CARVALHO, C.; GOMES, P. R. S. Natural radionuclide distribution in Brazilian commercial granites. **Radiation Measurements**, v.39, p.245-253, 2005.
- ARAÚJO, A. L. L. **Complexidade da acumulação de elementos químicos por árvores nativas da Mata Atlântica**. Dissertação (Mestrado). Piracicaba, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 2009, 113p.
- ARAÚJO, A. L. L.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A.; FRANÇA, E. J. Bioaccumulation pattern of lanthanides in pteridophytes and magnoliophytes species from Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.291, p.187-192, 2012.
- ARAÚJO FILHO J. C. Levantamento de reconhecimento de baixa e média intensidade dos solos do Estado de Pernambuco. **Embrapa Solos**. Rio de Janeiro, 2000.
- ARAÚJO, J. S; SILVA, C. M.; AMARAL, R. S; BRECKENFELD, M. R. O; MENEZES, R. S. C. Radium-226 in sugar cane, *Saccharum officinarum*, products in the State of Pernambuco, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v.80, p.447-449, 2008.
- BARTHLOTT, W.; MUTKE, J.; RAFIQPOOR, M. D.; KIER, G.; KREFT, H. Global centres of vascular plant diversity. **Nova Acta Leopoldina**, v.92, p.61-83, 2005.
- BIRD, C. **Química ambiental**. 2ªed. Bookman, Porto Alegre-RS, 2002, 30p.

BONATO C. M.; RUBIN C. J.; MELGES E. **Nutrição Mineral de Plantas**, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 1998. 60p.

BOURDON, G. M.; HENDERSON, C. C.; LUDSTROM S.P.; TURNER. P. Reviews in mineralogy & geochemistry. **Uranium- Series Geochemistry**, v.52, p.90, 2004.

BRADY, C. N. **Natureza e propriedade dos solos**. Rio de Janeiro: Freitas Barros, 7a ed., 1989, 899p.

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.

CANBERRA. **Genie 2000 2.3**. Customization tools manual. Meriden: Canberra, 2009. 587p.

CID, S. A. **Evolução temporal da incorporação de $^{137}\text{Cs}^+$, K^+ e Na^+ em plantas frutíferas tropicais e suas correlações com a fisiologia vegetal**, Dissertação (Mestrado), Rio de Janeiro: UFF, 2011, 71p.

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.

CONTI, M. E.; CECCHETTI, G. Biological monitoring: lichens as bioindicators of air pollution assessment - a review. **Environmental Pollution**, v.114, p.471-492, 2001.

CORDEIRO, J. S.; FERREIRA A. F.; ARANHA, P. R. A.; COSTA, R. D.; FILHO, J. A. S. Aplicação de GPR e cintilometria para a caracterização de descontinuidades estruturais e litológicas na porção leste da Serra do Cantagalo, São Tomé das Letras (MG). **Geonomos**, v.15, p.21-31, 2007.

DELVES, H. T. Biomedical applications of ICP-MS. **Chemistry in Britain**, v.24, p.1009-1012, 1988.

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.

DEPARTAMENT OF AGRICULTURE AND FOOD. Effects of soil acidity. Disponível em: < <https://www.agric.wa.gov.au/soil-acidity/effects-soil-acidity?page=0%2C1>>, Acesso em 23 de Maio de 2015.

DIMOVA, N.; KINOVA, L.; VELEVA, B.; SLAVCHEV, B. Radiochemical procedures for determination of naturally occurred uranium isotopes in environmental samples. **Geology and Geophysics**. v.46, p.241-246, 2003.

DUARTE, A. R.. **Espécies de Myrtaceae de uma parcela permanente de Floresta Ombrófila Densa Baixo Montana no Parque Estadual Carlos Botelho, município de Sete Barras-SP**. Dissertação (Mestrado), Escola Superior de "Agricultura Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, 2003, 92p.

EISENBUD, M.; GESELL, T. **Environmental radioactivity: from natural, industrial and military sources**, New York: Academic Press 3º ed., 1997, 656p.

ELISON, S. L. R.; WILLIAMS, A. **Eurachem/CITAC guide: Quantify Uncertainty in Analytical Measurement**, 3 ed, 2012. Disponível em: <www.eurachem.org> , Acesso em 23 de Janeiro de 2015.

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

FARIAS, E. E. G.; SILVA NETO, P. C.; SOUZA, E. M.; FRANÇA, E.J.; HAZIN, C. A. Radon levels and transport parameters in Atlantic Forest soils. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 2015.

FERNANDES, I. Taxonomia dos representantes de Cyatheaceae do Nordeste Oriental do Brasil. **Pesquisas Botânicas**, v.53, p.7-53, 2003.

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**, Budapest, v.270, n.1, p.69-73, 2006.

FIDEM - FUNDAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE . **Monitoramento das Reservas Ecológicas da RMR**. Recife: FIDEM, 1993.

FIGUEIREDO FILHO, D. B.; SILVA JÚNIOR, J. A. Visão além do alcance: uma introdução à análise fatorial. **Opinião Pública**, v.16, n.1, p.160-185, 2010.

FONSECA F. Y. **Aplicabilidade do compartimento ecológico fauna em estudos de avaliação da qualidade ambiental**. Dissertação (Mestrado), Piracicaba, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 2010, 107p.

FRANÇA, E. J. **A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade: espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos**. Tese (Doutorado), Piracicaba, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 2006, 376p.

FRANÇA, E. J.; CAMILLI, L.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; ELIAS, C.; RODRIGUES, V. S.; CAVALCA, I. P. O.; FONSECA, F. Y.; BARDINI JUNIOR, C. Atmospheric chemical element pollution in an urban water-associated environment. **International Journal of Environment and Health**, v.5, p.148-162, 2011.

FRANÇA, E. J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A. Native plant bioaccumulation strategies: a baseline study for biomonitoring the Atlantic Forest. **International Journal of Environment and Health**, v.4, p.181-200, 2010.

FRANÇA, E. J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A.; ELIAS, C. **Atlantic Forest: a natural reservoir of chemical elements**. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v.276, p.221-228, 2008.

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, Dordrecht, 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, Dordrecht, v.49, n.1-3, p.579-592, 2004.

FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A. ; CAVALCA, I. P. O. ; FONSECA, F.Y. ; CAMILLI, L. ; RODRIGUES, V.S. ; FERREIRA, J. R. ; BACCHI, M.A. . **Characterizing suspended sediments from the Piracicaba River Basin by means of k0 INAA.** Nuclear Instruments & Methods in Physics Research. Section A, Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, v.622, p.479-483, 2010.

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.

GUEDES, M. L. S. **A vegetação fenerogâmica da Reserva Ecológica de Dois Irmãos. Reserva Ecológica de Dois Irmãos: Estudos em um remanescente de Mata Atlântica em área urbana (Recife – Pernambuco – Brasil).** Recife, Secretaria de Ciências, Tecnologia e Meio Ambiente, Editora Universitária da UFPE. p.157-172, 1998.

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**, Amsterdam, v.176, p.3-14, 1995.

HIROTA M. **Atlas dos remanescentes florestais da Mata Atlântica período 2013-2014, Relatório Técnico**. Fundação SOS Mata Atlântica, Instituto de Pesquisas Espaciais. São Paulo, 2015, 60p.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**, 6a ed., Porto Alegre: Bookman, 2009.

IAEA - INTERNACIONAL AGENCY ATOMIC ENERGY. **Guideline for radioelement mapping using gamma ray spectrometry**, 23-67 p, 2003.

IBGE. **Mapa de Vegetação do Brasil**. Diretoria de Geociências. IBGE-Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2 ed .1993.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARTIZATION – ISO. **ISO13528 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons**. Genebra: ISO, 2005. 66p.

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

KABATA-PENDIAS A. Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. **Geoderma**. v.122, n.2-4, p.143-149, 2004.

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

KATHREN, R. L. NORM sources and their origins. **Applied Radiation and Isotopes**, v.49, p.149-168, 1998.

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**, Budapest, v.112, n.2, p.489-506, 1987.

KVECH S.; WORLEY J. ICP-MS. **WEBAPPS**. Disponível em: <<http://www.webapps.cce.vt.edu/ewt/environmental/teach/smpriper/icpms/icpms.htm>>. Acesso em: 18 de Julho de 2014.

LEDERER, C.M.; HOLLANDER, J. M.; PEARLMAN, I. **Table of Isotopes**, 6.ed. New York, John Wiley, 1967. 594p.

LIMA, M. L. C. A Reserva da Biosfera da Mata Atlântica em Pernambuco. **Conselho Nacional da Reserva da Biosfera**. São Paulo, 44p, 1998.

LOUREIRO, A.A.; SILVA, M.F.; ALENCAR, J.C. Essências madeireiras da Amazônia. Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, **INPA/SUFRAMA-MA**. Manaus, AM, v.1, 245p, 1979.

LUOMA, S.N.; RAINBOW, P.S. Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. **Environmental Science & Technology**, Easton, v.39, n.7, p.1921-1931, 2005.

MAGALHÃES, M. R. **Concentrações naturais de elementos químicos da classe insecta do fragmento florestal de Mata Atlântica Reserva Charles Darwin**. Dissertação (Mestrado), UFPE, Recife, 2015.

MARISCO E. T. **Bioacumulação de ^{210}Po e ^{210}Pb em pescado**. Tese (Doutorado), Rio de Janeiro: UFF, 2005, 80p.

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

MARKERT, B. **Plants as biomonitors: indicators for heavy metals in the terrestrial environment**. Weinheim: VCH, 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. (Ed.) **Trace elements: their distribution and effects in the environment**. Oxford: Elsevier, p.3-31, 2000.

MCAULY, I. R.; MORAN, D. Natural radioactivity in soil in the republic of Ireland. **Radiation Protection Dosimetry**. v.24, p.47-49, 1988.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE - MMA. **Avaliação e ações prioritárias para a conservação da biodiversidade da Mata Atlântica e Campos Sulinos**. Brasília, Ministério do Meio Ambiente, 2000. 40p.

MORAES, L. M. B. **Utilização de duas variantes da fluorescência de raios X (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em água e sedimentos**. Dissertação (Mestrado), Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004, 118p.

NOGUEIRA, C. A. **Avaliação da poluição atmosférica por metais na região metropolitana de São Paulo utilizando a bromélia *Tillandsia usneoides* como biomonitor**. Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006, 112p.

PAIVA J. D. S. **Plantas nativas na Costa Pernambucana: Bioacumuladores de radionuclídeos naturais e artificiais**. Dissertação (Mestrado). Recife, Universidade Federal de Pernambuco, 2014. 82p.

PAPP, Z.; DEZSO, Z.; DARÓCZY, S. Measurement of the radioactivity of ^{238}U , ^{232}Th , ^{226}Ra , ^{137}Cs and ^{40}K in soil using direct Ge (Li) gamma-ray spectrometry. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v.222, n.1-2, p.171-176, 1997.

PEIXOTO, A. L.; ESCUDEIRO, A. *Pachira aquatica (Bombacaceae)* na obra “história dos Animais e Árvores do Maranhão” de Frei Cristóvão de Lisboa. **Rodriguésia**, Rio de Janeiro, v.53, n.82, p.123-130, 2002.

PIRES, A. C. B. Identificação geofísica de áreas de alteração hidrotermal, Crixás-Guarinos, Goiás. **Revista Brasileira de Geociências**. v.25, n.1, p.61-68, 1995.

REGAZZI, A. J. **Análise multivariada**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, v.2, 2000.

RÓDENAS, J.; PASCUAL, A.; ZARZA, I.; SERRADELL, V.; ORTIZ, J.; BALLESTEROS, L. Analysis of the influence of germanium dead layer on detector calibration simulation for enviromental radioactive samples using the Monte Carlo method. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Researchs**, v.496, p.390-399, 2003.

RODRIGUES, R.R. **III Relatório científico do projeto “Diversidade, Dinâmica e Conservação de Florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de Parcelas Permanentes”**. Piracicaba: ESALQ, 2005. 327p.

SANTIAGO, A. C. P.; BARROS, I. C. L. Pteridoflora do refúgio ecológico Charles Darwin (Igarassu, Pernambuco, Brasil). **Acta Botânica Brasileira**. v.17, p.597-604, 2003.

SAPHIMO. Radioactivity Nuclear Industry. Disponível em: <<http://www.saphymo.com/radiation-measurement/survey-meters/spp2-survey-meter/167.htm>> Acesso em 21 de Março de 2014.

SCHIMIDT, F.; POPPI, R. Aplicação de alguns modelos quimiométricos à espectroscopia de fluorescência de raios-X de energia dispersiva. **Química Nova**. v.25, p.949-956, 2002.

SCHLEPPI, P.; TOBLER, L.; BUCHER, J.B.; WYTTENBACH, 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, 1998. 900p.

SIMÓN, S.L.; GRAHAM J.C.; TERP S.D. Uptake of ^{40}K and ^{137}Cs in native plants of the Marshall Islands. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.59, p.223-243, 2002.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. Ed. São Paulo. Bookman, 2002, 836p.

SOARES-SILVA, L. H. **A família Myrtaceae – subtribos: Myrciinae e Eugeniinae na bacia hidrográfica do Rio Tibagi, estado do Paraná, Brasil.** Tese. (Doutorado), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2000, 462p.

SOUSA, E. E. Qualidade nas análises químicas de matrizes biológicas pela fluorescência de raios-x por dispersão de energia. **International Nuclear Atlantic Conference – INAC**, Recife, 2013.

SOUZA, E. M. **Estratigrafia da seqüência clástica inferior (andares Coniaciano-Maastrichtiano inferior) da Bacia da Paraíba e suas implicações paleogeográficas.** Dissertação (Mestrado), UFPE, Recife, 2006. 351p.

STATSOFT. **Statistica 7.0**. Tulsa: StatSoft, 2004.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Plant Physiology**. 2nd ed. Massachusetts: Sinauer Associates, 1998, 792p.

THERMO SCIENTIFIC. Disponível em: <[http://www.niton.com/en/portable-xrf-technology/how-xrf-works/x-ray-fluorescence-\(edxrf\)-overview](http://www.niton.com/en/portable-xrf-technology/how-xrf-works/x-ray-fluorescence-(edxrf)-overview)> Acesso em 21 de Março de 2015.

UMISEDON, N. K. **Dose de radiação ionizante decorrente do uso de fertilizantes agrícolas**, Tese (Doutorado), USP, São Paulo, 2007, 98p.

UNESCO. Atlantic Forests (Southeast) (Brazil). **World heritage nomination – IUCN Technical Evaluation, 1999**. Disponível em: <http://whc.unesco.org/archive/advisory_body_evaluation/893-894.pdf> Acesso em 21 de Março de 2014.

UNSCEAR. **United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation**. Disponível em: <http://www.unscear.org/unscear/en/general_assembly_all.html> Acesso em 23 de Maio de 2015.

VERONESE J. V. **Análise de fragmentos florestais e proposição de corredores ecológicos com base no Código Florestal – Lei 4.771/65: Aplicação na Serra do Brigadeiro – MG.** UFJF, Juiz de Fora, MG, 2009. 20p.

VIANA V. M.; PINHEIRO. L. A. F. V.; Conservação da biodiversidade em fragmentos florestais. **Série Técnica IPEF ESALQ/USP**, v.12, p.25-42, 1998.

WHITE, M. G. Uranium in the marine phosphate deposits near Recife, State of Pernambuco, Northeast Brazil. **Eng. Min. Met.**, v.160, p.209–210, 1957.

ZHAO, B.; WANG, S.; DONG, X.; WANG, J.; DUAN, L.; FU, X.; HAO, J.; FU, J. Environmental effects of the recent emission changes in China: implications for particulate matter pollution and soil acidification. **Environmental Research Letters**, v. 8, p.2-11, 2013.