

**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

**ELEMENTOS QUÍMICOS EM ECOSSISTEMAS:
CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL PARA RESTAURAÇÃO
DE ÁREAS IMPACTADAS**

FABIANO DA SILVA FERREIRA

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir De França

Co-orientador: Dr. Ebenézer Moreno Souza

Recife, PE

Julho, 2016

FABIANO DA SILVA FERREIRA

**ELEMENTOS QUÍMICOS EM ECOSISTEMAS:
CARACTERIZAÇÃO AMBIENTAL PARA RESTAURAÇÃO
DE ÁREAS IMPACTADAS**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares do Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Área de Concentração: Aplicações de Radioisótopos em Agricultura e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir De França

Co-orientador: Dr. Ebenézer Moreno Souza

Recife, PE

Julho, 2016

Catálogo na fonte

Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

F383e Ferreira, Fabiano da Silva.

Elementos químicos em ecossistemas: caracterização ambiental para restauração de áreas impactadas. / Fabiano da Silva Ferreira. - Recife: O Autor, 2016.

98 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.

Coorientador: Dr. Ebenézer Moreno Souza.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2016.

Inclui referências bibliográficas.

1. Mata Atlântica. 2. Reserva florestal. 3. Solo. 4. Planta. 5. Fator de transferência. 6. Floresta urbana. I. França, Elvis Joacir de, orientador. II. Souza, Ebenézer Moreno, coorientador. III. Título.

UFPE

CDD 621.48 (21. ed.)

BDEN/2017-18

Elementos Químicos em Ecossistemas: Caracterização Ambiental para Restauração de Áreas Impactadas

Fabiano da Silva Ferreira

APROVADA EM: 22.07.2016

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elvis Joacir de França

COMISSÃO EXAMINADORA:

Profa. Dra. Ana Dolores Santiago de Freitas
– DA/UFRPE

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

Prof. Dr. Dário Costa Primo
– DEN/UFPE

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

A Deus acima de tudo e de todos, a minha mãe Severina Maria da Silva,
a meus irmãos Giuliano, Lidiana, Linésia e a meu sobrinho Miguel.

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente em minha vida, e por todas as providências que me fizeram chegar até este momento importante em minha vida.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Elvis Joacir De França e a meu co-orientador Dr. Ebenézer Moreno Souza, pelo constante auxílio, e por estar sempre presente para solucionar qualquer dúvida e problemas ao longo deste projeto.

Ao Serviço de Monitoração Ambiental (SEAMB) do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN/NE), que cederam o laboratório e os equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

À Prefeitura Municipal do Paulista que cedeu prontamente o local para realização da pesquisa, bem como informações pertinentes a realização deste trabalho.

À Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN) e ao Departamento de Energia Nuclear da Universidade Federal de Pernambuco (DEN-UFPE).

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN) pelo enriquecimento intelectual.

Às professoras componentes do primeiro e segundo seminários e da banca avaliadora, pela disponibilidade e contribuição para melhoramento deste trabalho.

À empresa CALANGOS representada na pessoa do biólogo Hermon Júnior, pelo auxílio em vários aspectos deste trabalho.

À bióloga Dra. Liliane, que realizou a identificação das plantas.

Aos técnicos Alexsandro e Crescencio do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste pelo auxílio no desenvolvimento das atividades no laboratório.

Aos meus colegas e companheiros do mestrado, especialmente a Paulo C. Silva Neto e Emerson Emiliano pelas orientações em laboratório, e a Mariana Santos e Marcelo Magalhães pelo auxílio nas visitas de campo e a Katarine Mizan pelo apoio e amizade.

Às secretárias Kalidja, Nilvânia, que sempre estavam prontas para ajudar a resolver os problemas burocráticos.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco pelo auxílio financeiro para o desenvolvimento das atividades de pesquisa.

A todos os meus amigos e familiares, que estão sempre presentes e torcendo pelo meu sucesso.

A todos, muito obrigado!

RESUMO

Projetos de restauração florestal são fundamentais para a conservação da biodiversidade da Mata Atlântica devido à contínua fragmentação sofrida por esse bioma ao longo dos anos. Nessas áreas, a ciclagem de elementos químicos merece atenção especial, pois o conhecimento das condições do solo e da vegetação quanto à composição química facilita a compreensão da transferência de elementos químicos, principalmente os tóxicos, do solo para a vegetação. Desse modo, este estudo objetivou a avaliação das concentrações de Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, P, Pb, Sb, Sr, Th, U, V e Zn e suas transferências, dos solos para as folhas de espécies arbóreas nativas e exóticas do Parque Natural Municipal Mata do Frio - PNMMF, floresta urbana em recuperação localizado na Cidade do Paulista, Estado de Pernambuco, Brasil. As árvores foram identificadas e numeradas em áreas com diferentes impactos antropogênicos. Amostras de solos (aproximadamente 100 g) foram coletadas sob a projeção da copa das árvores na profundidade de 0-20 cm. A amostragem das folhas (cerca de 500 g) ocorreu nos terços médio e inferior das copas das árvores. Após preparação das amostras de solos (secagem e moagem) e de folhas (lavagem, secagem e moagem), a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia - EDXRF, a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama - FAAS e a Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente - ICP-MS foram aplicadas para a determinação das concentrações dos elementos químicos, em que, para as duas últimas técnicas analíticas, foi necessária a obtenção das soluções das amostras a partir de tratamento químico mais apropriado para cada matriz a ser analisada. Brancos analíticos e materiais de referências também foram analisados junto às amostras para o controle da qualidade dos procedimentos analíticos. Incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança foram estimadas a partir da combinação de precisão e exatidão das análises químicas. Os solos da região mais impactada apresentaram concentrações mais elevadas dos elementos químicos tóxicos Cd, Pb, Sb e V e dos elementos químicos da família IIA Ca, Ba e Sr. As espécies exóticas acumularam Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Sb e Zn nas folhas, enquanto que as maiores concentrações de Cd, Pb e Sb nas folhas das espécies nativas corroboram a hipótese da maior absorção de elementos químicos nocivos pelas plantas nativas. A espécie *Schefflera morototoni* das florestas de Mata Atlântica de Pernambuco confirmou a tendência de acumulação de Zn em suas folhas. As diferentes características ambientais encontradas para as espécies nativas e exóticas indicaram que a ciclagem de elementos químicos está em processo de recuperação das condições naturais do solo, assim como direcionando os nutrientes para a vegetação. Plantas exóticas podem auxiliar os mecanismos de transferência e conservação de elementos químicos na vegetação, contudo, devem ser observadas informações quanto à bioacumulação de substâncias indesejáveis e aos efeitos alelopáticos, que poderiam prejudicar a sucessão ecológica das espécies arbóreas.

Palavras-chave: Mata Atlântica. Reserva florestal. Solo. Planta. Fator de Transferência. Floresta Urbana.

ABSTRACT

Forest restoration projects are fundamental for the Atlantic Forest biodiversity conservation due to the continuous fragmentation suffered by this biome over the past years. In these areas, the chemical element cycling deserves special attention, because the knowledge of soil and vegetation conditions related to the chemical composition facilitates the understanding the transference of chemical elements, mainly the toxic ones, from soil to vegetation. Therefore, this study aimed at the assessment of concentrations and their transferences Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, P, Pb, Sb, Sr, Th, U, V and Zn from soils to leaves of exotic and native tree species of the Parque Natural Municipal Mata do Frio – PNMMF, urban forest under restoration located at the Paulista Municipality, Pernambuco State, Brazil. The trees were identified and labeled in different areas with respect to the anthropogenic impact levels. Soil samples at the 0-20 cm (approximately 100 g) were sampled under the tree crown projection. Leaf sampling (about 500 g) was carried out in the lower- and middle-crown of trees. After sample preparation of soils (oven-drying and milling) and leaves (cleaning, oven-drying and milling), the Spectrometry of Energy Dispersion X-Ray Fluorescence - EDXRF, the Flame Atomic Absorption Spectrometry - FAAS and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - ICP-MS were applied to determine chemical element concentrations, in which, for the last two analytical techniques, sample solutions were obtained through the chemical treatment specific for each matrix to be analyzed. Analytical blanks and reference materials were also analyzed with the samples for the quality control of the analytical procedures. Expanded analytical uncertainties at the 95% confidence level were estimated by combining precision and accuracy of the chemical analyses. Soils from the most impacted area showed the highest concentrations of the toxic chemical elements Cd, Pb, Sb and V and of the family IIA chemical elements Ca, Ba and Sr. The exotic species accumulated Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Sb and Zn in leaves, while the highest concentrations of Cd, Pb and Sb found in native species leaves corroborated the hypothesis of the higher uptake of toxic chemical elements by native plants. The species *Schefflera morototoni* from the Pernambuco Atlantic Forest has confirmed the tendency of Zn accumulation in leaves. The different environmental characteristics found for exotic and native trees indicated that the chemical element cycling is accelerating the soil recovery, as well as concentrating nutrients into vegetation. Exotic plants can assist the transference mechanisms and the conservation of chemical elements in vegetation, however, bioaccumulation of undesirable substances and allelopathy should be considered since such processes would suppress the ecological succession of tree species.

Keywords: Atlantic Forest. Forest reserve. Soil. Plant, Transfer Factor. Urban Forest.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Cobertura original de Mata Atlântica no Brasil.....	19
Figura 2 –	Histórico do desmatamento entre 1985 e 2014. Ajuste exponencial para a média da taxa de desmatamento.....	20
Figura 3 –	Mata Atlântica em alguns estados do Nordeste mostrando a área de domínio original (amarelo) e os remanescentes atuais (verde)	22
Figura 4 –	Parque Natural Municipal Mata do Frio e possíveis impactos ambientais na circunvizinhança.....	26
Figura 5 –	Sistema Biológico dos Elementos – SBE*.....	27
Figura 6 –	Fatores de transferência médios combinados (FT) para Br e Zn de espécies arbóreas da Mata Atlântica. BA= <i>Bathysa australis</i> , CI= <i>Chrysophyllum innornatum</i> , EC= <i>Eugenia cuprea</i> , EE= <i>Euterpe edulis</i> , GG= <i>Garcinia gardneriana</i> , GF= <i>Gomidesia flagellaris</i> , GO= <i>Guapira opposita</i> , HA= <i>Hyeronima alchorneoides</i> , TG= <i>Tetrastylidium grandifolium</i> , VB= <i>Virola bicuhyba</i>	34
Figura 7 –	Funcionamento de um espectrômetro de absorção atômica com chama.....	36
Figura 8 –	Funcionamento de um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia.....	37
Figura 9 –	Limites de detecção para a quantificação de elementos químicos por Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente ICP-MS.....	38
Figura 10 –	Esquema geral de funcionamento de um espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente.....	39
Figura 11 –	Localização do Parque Natural Municipal Mata do Frio em Paulista, Pernambuco, com detalhe das árvores amostradas. Números em vermelho destacam as árvores das espécies exóticas. Números em amarelo referem-se às espécies nativas.....	41
Figura 12 –	Espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, modelo EDX-720 da Shimadzu.....	47
Figura 13 –	Equipamento SpectrAA 220 da Varian/Agilent.....	50

Figura 14 –	Equipamento NexION 300 ICP-MS, PerkinElmerSCIEX.....	51
Figura 15 –	Valores de Número E_n para a garantia da qualidade dos procedimentos analíticos para a determinação de elementos químicos por EDXRF e ICP-MS em solos. *Elementos químicos quantificados por ICP-MS. **Elemento químico quantificado por FAAS.....	56
Figura 16 –	Valores de Número E_n para a garantia da qualidade do procedimento analítico para a determinação de elementos químicos por EDXRF em folhas.....	58
Figura 17 –	Valores de Número E_n para a garantia da qualidade dos procedimentos analíticos para a determinação de elementos químicos por ICP-MS em folhas. O elemento químico Mn foi quantificado por FAAS.....	60
Figura 18 –	Impressão digital (“fingerpring”) dos grupos de solos analisados no PNMMF.....	63
Figura 19 –	Impressão digital (“fingerpring”) dos grupos de vegetação analisados no PNMMF.....	68
Figura 20 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Al (mg kg^{-1}) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	73
Figura 21 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Ba (mg kg^{-1}) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	74
Figura 22 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Ca (mg kg^{-1}) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	75
Figura 23 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Cd (mg kg^{-1}) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	76
Figura 24 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Cu (mg kg^{-1}) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	78
Figura 25 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Fe (mg kg^{-1}) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	79
Figura 26 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Mn (mg kg^{-1}) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	80
Figura 27 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Mo (mg kg^{-1}) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	81

Figura 28 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de P (mg kg ⁻¹) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	82
Figura 29 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Pb (mg kg ⁻¹) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	83
Figura 30 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Sb (mg kg ⁻¹) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	84
Figura 31 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Th (mg kg ⁻¹) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	85
Figura 32 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de U (mg kg ⁻¹) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	86
Figura 33 –	Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Zn (mg kg ⁻¹) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.....	87
Figura 34 –	Comparação do FT do elemento Zn entre as plantas exóticas do PNMMF, o RECD (Refúgio Ecológico Charles Darwin) e o PECB (Parque Estadual Carlos Botelho).....	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Estados do Nordeste e suas respectivas áreas remanescentes de Mata Atlântica.....	21
Tabela 2 –	Municípios abrangidos pela Reserva da Biosfera da Mata Atlântica de Pernambuco, divididos entre aqueles que abrigam, em seus territórios, áreas protegidas instituídas por legislação específica Municipal, Estadual e Federal.....	23
Tabela 3 –	Valores e faixas de concentração esperada de elementos químicos (mg kg^{-1}) em solo proposta por Schüürmann e Markert (1998).....	29
Tabela 4 –	Valores e faixas de concentração esperada de elementos químicos (mg kg^{-1}) em plantas proposta por Schüürmann e Markert (1998).....	31
Tabela 5 –	Listagem das espécies nativas coletadas no Parque Natural Municipal Mata do Frio no Município do Paulista, Pernambuco.....	43
Tabela 6 –	Listagem das espécies exóticas coletadas no Parque Natural Municipal Mata do Frio no Município do Paulista, Pernambuco.....	45
Tabela 7 –	Parâmetros específicos para quantificação de elementos químicos por EDXRF.....	47
Tabela 8 –	Condições operacionais do ICP-MS.....	51
Tabela 9 –	Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinados no material de referência SOIL – 7 e SRM – 2709 analisados por EDXRF e por ICP – MS.....	55
Tabela 10 –	Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinado no material de referência SRM – 1547 e SRM – 1570a analisados por EDXRF.....	57
Tabela 11 –	Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinado no material de referência SRM – 1547 e IAEA – 336 analisado por ICP – MS. Manganês foi determinado por AAS.....	59

Tabela 12 –	Concentrações médias (mg kg^{-1}), mediana, valor max, min, coeficiente de variação (CV%) e número de amostragem dos elementos químicos no solo das árvores nativas do PNMMF.....	61
Tabela 13 –	Concentrações médias (mg kg^{-1}), mediana, valor max, min, coeficiente de variação e número de amostragem dos elementos químicos no solo das árvores exóticas do PNMMF.....	62
Tabela 14 –	Concentrações médias e máximas (mg kg^{-1}) de elementos químicos determinados nos solos do RECD.....	64
Tabela 15 –	Concentrações médias para os solos das plantas nativas e exóticas do PNMMF. Valores da Instrução normativa CPRH nº 007/2014 e resolução CONAMA nº 249/2009.....	65
Tabela 16 –	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.....	66
Tabela 17 –	Concentrações médias (mg kg^{-1}), medianas, max, min e coeficiente de variação dos elementos químicos nas folhas das plantas nativas do PNMMF.....	67
Tabela 18 –	Concentrações médias (mg kg^{-1}), medianas, max, min e coeficiente de variação dos elementos químicos nas folhas das plantas exóticas do PNMMF.....	67
Tabela 19 –	Concentrações (mg kg^{-1}) max e min de elementos químicos determinadas em folhas de espécies nativas de fanerógamas do RECD e do PNMMF.....	69
Tabela 20 –	Concentrações (mg kg^{-1}) médias, medianas, valores max, min e coeficiente de variação dos fatores de transferência solo-planta das espécies nativas do PNMMF.....	70
Tabela 21 –	Concentrações (mg kg^{-1}) médias, medianas, valores max e min e coeficiente de variação dos fatores de transferência solo-planta das espécies exóticas do PNMMF.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	: Espectrometria por Absorção Atômica
APA	: Área de Proteção Ambiental
CETESB	: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	: Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRH	: Agência Estadual de Meio Ambiente
CRCN-NE	: Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste
EDXRF	: Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia
FAAS	: Espectrometria por Absorção Atômica com chama
FIDEM	: Fundação de Desenvolvimento da Região Metropolitana do Recife
FT	: Fatores de transferência
IBGE	: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICP-MS	: Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente
MO	: Matéria Orgânica
MP	: Ministério Público
PAP	: Perímetro à Altura do Peito
PECB	: Parque Estadual Carlos Botelho
PNMMF	: Parque Natural Municipal Mata do Frio
RECD	: Refúgio Ecológico Charles Darwin
REEs	: Elementos Terras Raras
RMR	: Região Metropolitana do Recife
SBE	: Sistema Biológico dos Elementos
UNESCO	: Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
2.1	Mata Atlântica no Brasil.....	18
2.2	Mata Atlântica no Nordeste.....	20
2.3	Mata Atlântica em Pernambuco.....	21
2.4	Impactos Ambientais.....	24
2.5	Elementos químicos.....	26
2.6	Qualidade ambiental de ecossistemas.....	27
2.6.1	Solo.....	28
2.6.2	Vegetação.....	30
2.7	Ciclagem de elementos químicos no ecossistema.....	31
2.7.1	Transferência de elementos químicos no sistema solo-planta.....	33
2.8	Técnicas analíticas multielementares.....	35
2.8.1	Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).....	35
2.8.2	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)	36
2.8.3	Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS).....	37
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	40
3.1	Descrição da área de estudo.....	40
3.2	Levantamento florístico.....	42
3.3	Amostragem e preparação de amostras.....	42
3.3.1	Compartimento geológico (solo).....	42
3.3.2	Compartimento biológico (vegetação nativa e exótica).....	42
3.4	Análises químicas.....	46
3.4.1	EDXRF.....	46
3.4.2	Análises químicas de solos e folhas por FAAS e ICP-MS.....	48
3.4.2.1	Tratamento químico das amostras.....	48

3.4.2.2	Análise por FAAS.....	49
3.4.2.3	Análise por ICP-MS.....	50
3.5	Análise dos resultados.....	52
3.5.1	Incertezas analíticas.....	52
3.5.2	Qualidade do procedimento analítico – Número E_n.....	52
3.5.3	Fator de transferência folha-solo – FT.....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
4.1	Caracterização de elementos químicos dos compartimentos solo e folhas do Parque Natural Municipal Mata do Frio.....	54
4.1.1	Qualidade do procedimento analítico.....	54
4.1.1.1	Materiais de referência do compartimento geológico.....	54
4.1.1.2	Materiais de referência para as análises químicas de folhas.....	56
4.1.2	Caracterização dos elementos químicos presentes no solo do PNMMF... 60	
4.1.2.1	Espécies nativas.....	61
4.1.2.2	Espécies exóticas.....	62
4.1.2.3	Comparação dos resultados encontrados com outros solos florestais.....	63
4.1.3	Caracterização dos elementos químicos presentes na folha das árvores do PNMMF.....	66
4.1.3.1	Espécies nativas	66
4.1.3.2	Espécies exóticas.....	66
4.1.3.3	Comparação dos resultados da vegetação com demais valores da literatura.....	68
4.2	Transferência solo-folha de elementos químicos.....	70
4.3	Modelos de predição.....	72
5	CONCLUSÕES.....	90
	REFERÊNCIAS.....	92

1 INTRODUÇÃO

Devido ao reduzido tamanho dos remanescentes e sua importância em termos de endemismos de espécies e de fisionomias diversas, autoridades, cientistas e a população em geral reconhecem a situação preocupante da preservação da Mata Atlântica. Tornam-se indispensáveis medidas de conservação e manejo, assim como os estudos de restauração florestal. Tais pesquisas podem retardar ou reverter o empobrecimento gradativo da diversidade biológica e até impedir o desaparecimento das áreas remanescentes. Nesse contexto, as comunidades vegetais são altamente relevantes, já que caracterizam a principal fisionomia de uma floresta (LIMA, 1998).

A realização de estudos sobre os processos de geração, manutenção e sustentabilidade da biodiversidade em florestas naturais dão subsídios concretos para solução desse preocupante problema ambiental (RODRIGUES, 2015). Além disso, são ferramentas importantes para o embasamento científico de projetos de restauração florestal (LIMA, 1998), que visam à preservação e à recuperação dos remanescentes florestais brasileiros. Um dos mecanismos imprescindíveis para mitigar a situação atual quanto às pressões ambientais da vegetação, é proteção legal sob a forma de áreas naturais protegidas - unidades de conservação, mediante fiscalização permanente e eficiente (LIMA, 1998).

A situação da Região Metropolitana do Recife não é diferente da realidade brasileira, em que, além de estar bastante fragmentada e presente em regiões com diversos tipos de impactos ambientais, a maior parte dos fragmentos florestais não está legal nem fisicamente protegida. Vale ressaltar que a legislação ambiental brasileira é uma das mais rigorosas, focando na proteção dos recursos hídricos e conservação da biodiversidade. Todavia, além da criação de novas unidades de conservação, é evidente a necessidade de projetos de recuperação dos fragmentos florestais já protegidos da Mata Atlântica na RMR (HIROTA et al., 2015). De acordo com a Lei Número 9.985/2000, Restauração é definida como restituição de um ecossistema ou de uma população silvestre degradada ao mais próximo possível da sua condição original (BRASIL, 1998). Os ecossistemas degradados geralmente sofrem com a perda da sua diversidade e com sucessivas perturbações que levam a redução da resiliência e estabilidade (ARONSON et al., 1993).

A restauração de uma floresta deve ter como premissa o solo para garantia da sustentabilidade do ecossistema. A qualidade do solo pode ser definida como sua capacidade em manter a vida animal e vegetal (DORAN; ZEISS, 2000). Por outro lado, a degradação do

solo pode resultar na redução dos teores dos nutrientes na solução do solo e na qualidade da matéria orgânica, interferindo, assim, na ciclagem de elementos químicos (GONÇALVES, et al., 2003). O solo também atua como reservatório de elementos químicos para o ecossistema (FRANÇA et al., 2008).

O segundo passo seria a garantia da transferência “saudável” das substâncias químicas para o sistema biológico, etapa realizada principalmente pelos produtores primários, ou seja, a vegetação. Como as substâncias químicas podem ser constantemente recicladas em ecossistemas florestais, é de suma relevância o conhecimento da capacidade de acumulação das espécies vegetais e, principalmente, da acumulação de substâncias indesejáveis tais como elementos químicos tóxicos, radioisótopos e moléculas orgânicas (KABATA-PENDIAS, 2004; FRANÇA, 2006; FRANÇA et al., 2010).

Todavia, são poucos os trabalhos de restauração ambiental que abordam a distribuição de elementos químicos essenciais e não essenciais nos compartimentos ecológicos. Estudos ambientais envolvendo ciclagem de elementos químicos nos compartimentos ecológicos são recomendados nas áreas de restauração, por possibilitarem o conhecimento e predição da transferência dos elementos químicos, principalmente perigosos, do solo para a vegetação. Neste contexto, o objetivo deste estudo foi a avaliação das concentrações de Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, P, Pb, Sb, Sr, Th, U, V e Zn e suas transferências dos solos para as folhas de espécies arbóreas nativas e exóticas do Parque Natural Municipal Mata do Frio - PNMMF, floresta urbana em recuperação localizado na Cidade do Paulista, Estado de Pernambuco, Brasil. Espécies vegetais nativas e exóticas foram estudadas do ponto de vista de ciclagem geoquímica para fornecer subsídios para projetos de recuperação de fragmentos florestais na região.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Mata Atlântica no Brasil

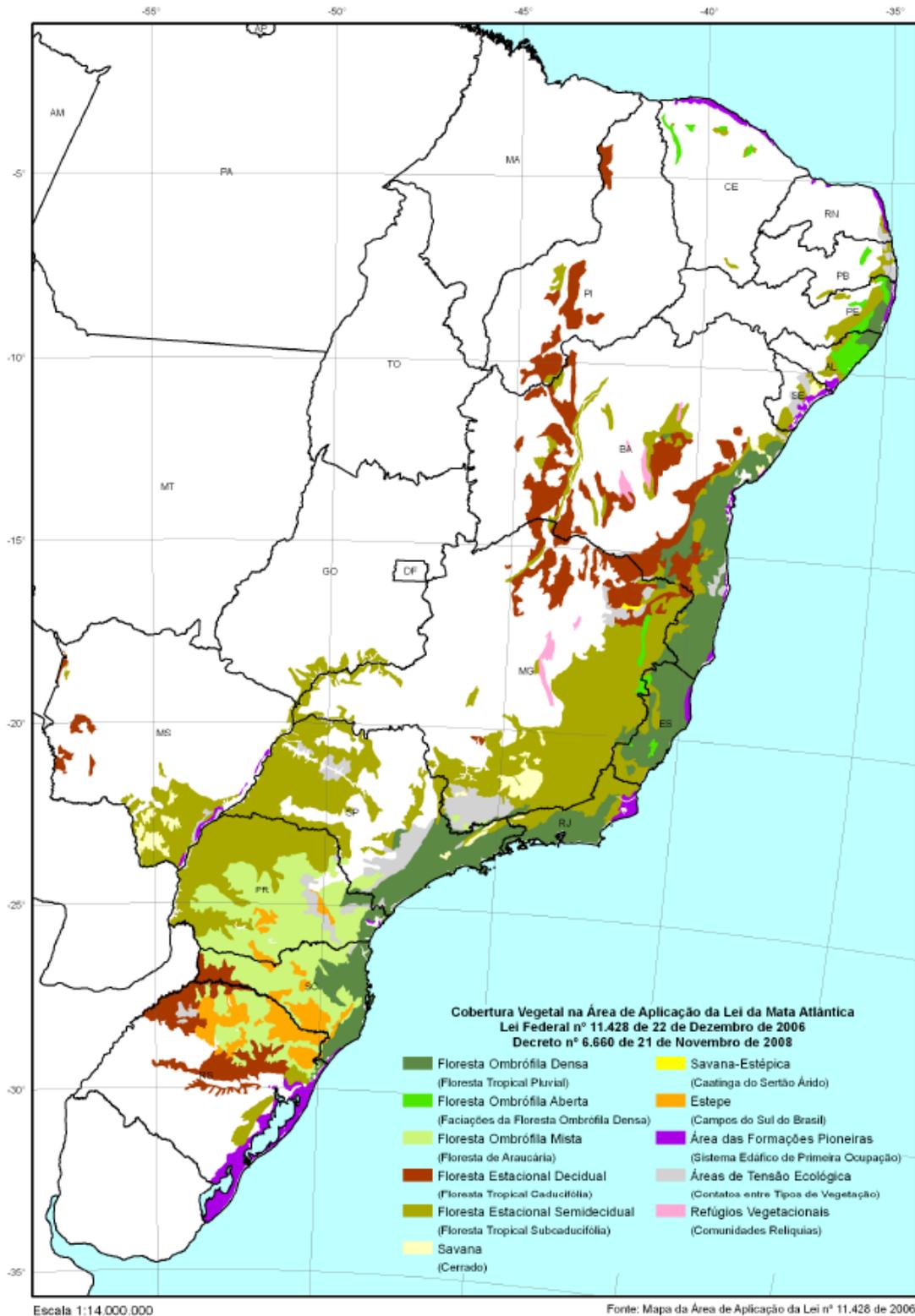
Como bioma exuberante e rico em biodiversidade, a Mata Atlântica desempenha funções ambientais como a proteção de mananciais, a contribuição para a regulação do fluxo hídrico, a capacidade de proteção contra erosão e perda da fertilidade dos solos e o controle das inundações, além da proteção de escarpas e encostas (CORRÊA, 1995). Sua relevância é também elevada principalmente devido à sua extensão territorial e ao endemismo de espécies vegetais e animais (MYERS et al., 2000).

Encontra-se distribuída ao longo da costa do país, incluindo também áreas na Argentina e no Paraguai. As áreas originais deste bioma ainda contemplam 17 estados brasileiros. Este bioma apresenta um variado conjunto de ecossistemas, isto é, a Floresta Ombrófila Densa, as Florestas Estacionais, a Floresta Ombrófila Aberta e Mista, as Matas Serranas do Nordeste, a Vegetação de Restingas, os Manguezais, a Vegetação de Dunas e de Ilhas Oceânicas e Costeiras (Figura 1).

Nas formações florestais da Mata Atlântica, flora e fauna são caracterizadas pelo grande número de espécies endêmicas e raras. Estudos já registraram 261 espécies de mamíferos (61% endêmicos), 620 espécies de aves (12% endêmicas), 200 espécies de répteis (30% endêmicos), 280 espécies de anfíbios (90% endêmicos) e, aproximadamente, 20.000 espécies de plantas vasculares (REIS, 1996). A alta biodiversidade e alto endemismo da Mata Atlântica 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; MYERS et al., 2000; BARTHLOTT et al., 2005).

Apesar de sua importância, a Mata Atlântica é o bioma mais ameaçado do país, com apenas 12,5% de sua área original, de acordo com o último relatório da Fundação SOS Mata Atlântica (HIROTA et al., 2015). O estudo levantou os atuais índices de desmatamento no território nacional, ou seja, dos 130.597.360 hectares (ha), a Mata Atlântica perdeu 114.597.360 ha desde 1990, quando foi iniciado o monitoramento. A área devastada foi principalmente substituída por áreas agrícolas, pastoris e zonas urbanas.

Figura 1 – Cobertura original de Mata Atlântica no Brasil.



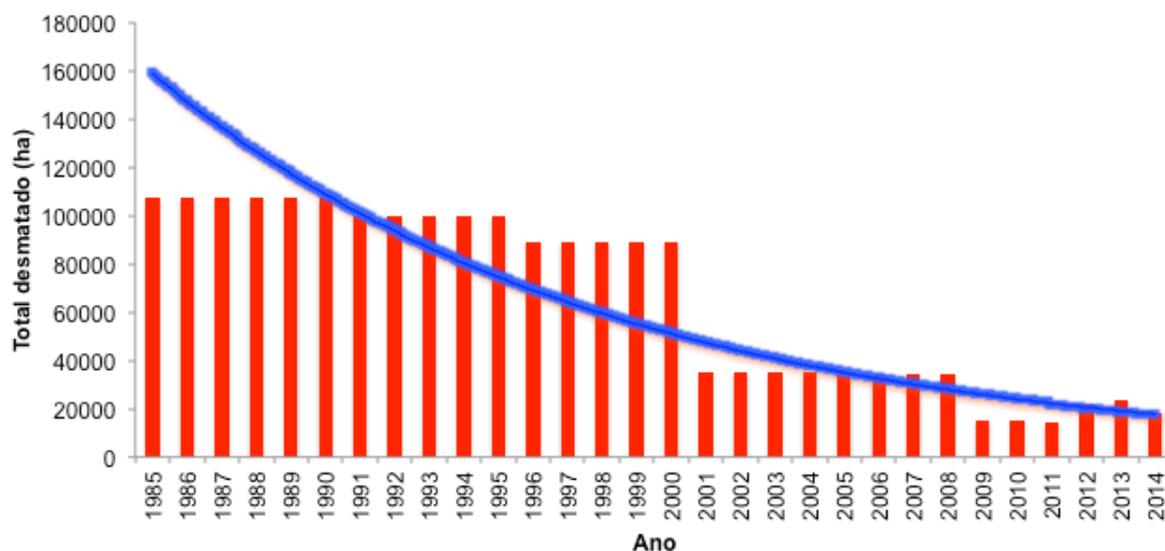
Fonte: Hirota et al. (2015).

Nesta área, originalmente ocupada pela Mata Atlântica, vivem atualmente mais de 61% da população brasileira, apresentando valores superiores a 112 milhões de habitantes em 3.287 municípios, que correspondem a 59% dos existentes no Brasil. Deste total de municípios, 2.481

possuem a totalidade dos seus territórios no bioma Mata Atlântica, e mais 803 municípios estão parcialmente inclusos (IBGE, 1992).

A Mata Atlântica apresentou índices de redução de desmatamento entre os anos de 2013 e 2014 (Figura 2). O total de desflorestamento identificado nas áreas dos 17 Estados abrangidos pela Mata Atlântica neste período foi 18.267 ha. Comparando a supressão da floresta nativa nos mesmos 17 estados mapeados no período 2012 a 2013 houve diminuição de 24% na taxa de desmatamento (HIROTA, et al., 2015). De acordo com os dados apresentados, faz-se, ainda, necessária tanto a recuperação da área desmatada quanto a preservação das áreas ainda existentes (LIMA, 1998). É importante utilizar os trechos de Mata Atlântica ainda preservados, como modelo para projetos de restauração ambiental, utilizando tanto a distribuição das comunidades vegetais, bem como dados relacionados com a presença de elementos químicos nos compartimentos ecológicos dos ecossistemas.

Figura 2 – Histórico do desmatamento entre 1985 e 2014. Ajuste exponencial para a média da taxa de desmatamento.



Fonte: Adaptado de Hirota et al. (2015).

2.2 Mata Atlântica no Nordeste

Com relação à região Nordeste do Brasil, principalmente os Estados de Alagoas, Ceará, Paraíba, Pernambuco, Rio Grande do Norte e Sergipe, a situação da Mata Atlântica é ainda mais crítica, devido ao elevado grau de fragmentação (Tabela 1; Figura 3). A Mata Atlântica no Nordeste cobria uma área de aproximadamente 304.259 km². O último mapeamento da Mata Atlântica indica que restam apenas 41.439 km² nos Estados Nordestinos (HIROTA et al., 2015).

Tabela 1 – Estados do Nordeste e suas respectivas áreas remanescentes de Mata Atlântica

Unidade federativa	Área total do bioma	Área remanescente de floresta	
	segundo Lei MA* (km ²)	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 da Mata Atlântica 11.428 de 2006.

Fonte: Hirota et al. (2015).

A biodiversidade da Mata Atlântica na região Nordeste está distribuída em cinco centros de endemismos e duas áreas de transição. A porção de floresta referida como Mata Atlântica do Nordeste compreende os Estados de Alagoas, da Bahia, do Ceará, da Paraíba, de Pernambuco, do Piauí, do Rio Grande do Norte e de Sergipe. Do ponto de vista de fisionomias vegetais, a Mata Atlântica do Nordeste abriga formações pioneiras, porções de Floresta Ombrófila Densa e Aberta, Floresta Estacional Semidecidual e Floresta Estacional Decidual (TABARELLI; MANTOVANI, 2006).

2.3 Mata Atlântica em Pernambuco

Em Pernambuco, a situação da Mata Atlântica não é diferente dos demais estados brasileiros, pois a área que correspondia originalmente a Mata Atlântica foi, em sua maioria, suprimida (Figura 3), sendo substituída pela monocultura canavieira. Esta atividade tornou-se a principal causa do processo de degradação do bioma no Estado (COIMBRA-FILHO; CÂMARA, 1996). Esse fato é confirmado pelo estudo realizado pela Fundação de Desenvolvimento da Região Metropolitana do Recife (FIDEM, 1993) que, em menos de 10 anos, mais de 26% das áreas protegidas da Região sofreram algum tipo de degradação, sendo a maior parte delas substituídas pela monocultura da cana de açúcar. Os remanescentes florestais no Estado de Pernambuco perfazem apenas 2% da cobertura original em fragmentos inseridos em mosaicos por monoculturas e aglomerados urbanos (TABARELLI, 2000). Dentre

Municipal Mata do Frio - PNMMF está localizado, verifica-se a presença de unidades de conservação como a Reserva de Floresta Urbana Mata de Jaguarana, a Reserva de Floresta Urbana Mata do Janga, a Área de Proteção Ambiental - APA Estuarina do Rio Paratibe e a Estação Ecológica Caetés (HIROTA et al., 2015).

Tabela 2 – Municípios abrangidos pela Reserva da Biosfera da Mata Atlântica de Pernambuco, divididos entre aqueles que abrigam, em seus territórios, áreas protegidas instituídas por legislação específica Municipal, Estadual e Federal.

Municípios com Áreas Protegidas	Municípios sem Áreas Protegidas
Abreu e Lima*	Água Preta
Arquipélago de Fernando de Noronha (Distrito estadual)**/*	Belo Jardim
Barreiros**/*	Bezerros
Cabo*	Bom Conselho
Caruaru***	Bonito
Escada*	Brejo da Madre de Deus
Floresta**	Camaragibe
Goiana*	Camocim de São Félix
Igarassu*	Catende
Inajá**	Garanhuns
Ipojuca*	Ibimirim
Itamaracá*	Nazaré da Mata
Itapissuma*	Palmares
Jaboatão dos Guararapes*	Pau Ferro
Lagoa do Ouro**	Pesqueira
Moreno*	Quipapá
Olinda*	Sanharó
Paulista*	São Vicente Ferrer
Recife***/*	Taquaritinga do Norte
Rio Formoso**	Timbaúba
São José da Coroa Grande**	Triunfo
São Lourenço da Mata*	Vicência
Serinhaém*	
Tacaratu**	
Tamandaré**/*	
Vitória de Santo Antão*	

(*) Municípios que possuem Áreas Protegidas Estaduais.

(**) Municípios que possuem Áreas Protegidas Federais.

(***) Municípios que possuem Áreas Protegidas Municipais.

Fonte: Hirota et al. (2015).

A taxa de desmatamento teve um decréscimo de 79% no período entre 2012-2013 e 2013-2014, aproximando o Estado da meta do desmatamento zero da Mata Atlântica (HIROTA et al., 2015). Neste caso, a necessidade de recuperação dos fragmentos remanescentes torna-se evidente para o Estado de Pernambuco (HIROTA et al., 2015).

Os fragmentos florestais conservados representam modelos naturais de extremo valor, pois servem como base para futuros programas de restauração ambiental (COIMBRA-FILHO; CÂMARA, 1996). Esforços são direcionados desde 1992 à viabilização da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica em Pernambuco para a proteção e conservação desses fragmentos. Primeiramente, foi realizado levantamento dos remanescentes pela Sociedade Nordestina de Ecologia e pelo Governo de Pernambuco; em seguida, a partir da formulação da proposta da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica para o Estado, e depois com o reconhecimento pela Organização das Nações Unidas para a Educação, Ciência e Cultura - UNESCO em 1993 (LIMA, 1998).

Contudo, somente a proteção legal não garante a sustentabilidade desses ecossistemas, é necessário também o conhecimento dos impactos ambientais diretos e indiretos aos quais os fragmentos, tanto as unidades de conservação quanto as áreas de restauração florestal, são ou foram submetidos, para assim realizar o projeto de restauração adequado.

2.4 Impactos ambientais

De acordo com a resolução número 001, de 23 de janeiro de 1986 do CONAMA, impacto ambiental é considerado qualquer atividade humana que cause alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas do ambiente, decorrente de qualquer forma de matéria ou energia que, direta ou indiretamente, venham afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da população, as atividades sociais e econômicas, a biota e as condições estéticas e sanitárias dos recursos ambientais, prejudicando a qualidade ambiental (BRASIL, 1986).

Nas áreas do Parque Natural Municipal Mata do Frio – PNMMF, um dos principais impactos observados localmente é a agricultura, ocorrendo supressão das espécies nativas em desenvolvimento inicial, além do emprego do fogo para a limpeza do terreno e controle de ervas daninhas. A ocorrência frequente de incêndios é fator prejudicial à manutenção dos níveis de elementos químicos no solo, por produzirem formas químicas de carbono altamente resistentes à oxidação e degradação biológica, além de acentuar as perdas por lixiviação (GONZÁLEZ-PÉREZ et al., 2004). A perda da matéria orgânica – MO do solo pode ser bastante danosa aos ecossistemas (SRIVASTAVA; SINGH, 1991), pois a MO possui a função de estabilizar os agregados do solo, aumentar a capacidade de retenção de água e é recurso alimentar de decompositores (GUARIGUATA; OSTERTAG, 2001). Com relação aos impactos ambientais que são causados ao solo, o processo de erosão pode resultar na perda substancial de terra, além do decréscimo dos níveis de fertilidade devido à lixiviação de macro e

de crescimento mesmo em condições de carência de nutrientes. Além disso, é capaz de capturar os nutrientes no ecossistema e assegurar a conservação e reutilização de tais elementos químicos (MILLER, 1984). Essa estratégia depende da estrutura da vegetação e, durante o diagnóstico de uma área degradada, é fundamental determinar, até que ponto, os distúrbios prejudicaram os mecanismos de conservação dos elementos químicos nos compartimentos biológicos (MONTAGNINI; JORDAN, 2002).

2.5 Elementos químicos

Os elementos químicos essenciais para o desenvolvimento normal dos organismos terrestres são divididos em macronutrientes e micronutrientes, de acordo com a quantidade necessária para o desempenho de suas funções biológicas, contudo, grande parte dos elementos químicos não possuem funções biológicas claramente conhecidas. Na natureza, são conhecidos cerca de cem elementos químicos, em que dezesseis são essenciais para o desenvolvimento das plantas. Fränze e Markert (2000) construíram o Sistema Biológico dos Elementos - SBE a partir da correlação de dados das funções fisiológicas dos elementos químicos individuais em organismos vivos, do desenvolvimento evolutivo do ambiente inorgânico e de informações sobre a absorção dos elementos químicos pelos organismos (Figura 5). Grande parte dos elementos químicos ainda não foi posicionada no SBE, assim como alguns elementos essenciais como H e Na não estão fixos no sistema (Figura 5). Dados sobre as concentrações de elementos químicos, não só os essenciais, podem auxiliar futuras classificações no SBE.

Os macronutrientes essenciais aos seres vivos são o cálcio, enxofre, fósforo, magnésio e nitrogênio, enquanto que os micronutrientes são o boro, cloro, cobalto, cobre, ferro, zinco, manganês e molibdênio. Alguns elementos químicos, quando acima das respectivas concentrações limiares, tornam-se tóxicos. As toxicidades podem ocorrer para alguns elementos químicos como cobalto, cobre, ferro, manganês, níquel, selênio e zinco (FRÄNZLE; MARKERT, 2000). Alguns elementos químicos mesmo em concentrações-traço (menores que 100 mg kg^{-1}) são considerados tóxicos como é o caso do alumínio, antimônio, arsênio, bário, berílio, chumbo e mercúrio, por exemplo, que também podem inibir diversas reações em plantas e animais (LARCHER, 2000).

Estudos ambientais sobre a distribuição original de substâncias químicas nos ecossistemas são, muitas vezes, negligenciados em áreas sob recuperação, impossibilitando o retorno dos níveis dessas substâncias a valores “normais”, depois das áreas sofrerem algum tipo de impacto ambiental. Esses impactos podem modificar os níveis de elementos químicos a valores prejudiciais aos organismos vivos, tanto pela toxidez quanto pela carência das concentrações desses elementos químicos.

2.6.1 Solo

Para a avaliação da qualidade ambiental, Schuurmann e Markert (1998) propuseram valores de referência para as concentrações de elementos químicos no solo em suas condições originais a partir da compilação de estudos diversos, obtendo faixas de referência para as concentrações de tais elementos químicos (Tabela 3).

Tabela 3 – Valores e faixas de concentração esperada de elementos químicos (mg kg⁻¹) em solo proposta por Schuurmann e Markert (1998). Min = mínimo. Max = máximo.

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	0,01		20		3
	Max	40	30000	-	35	100	200	1		4,5	3500	9	300

Fonte: Schuurmann e Markert (1998)

No Brasil, valores de referência das concentrações de substâncias químicas no compartimento solo foram estabelecidos por meio de resolução CONAMA. A Resolução CONAMA 420/2009 dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Valores de referência para solos também foram definidos para os estados brasileiros como São Paulo (CETESB, 2014) e Pernambuco (CPRH, 2014).

Para os solos brasileiros, a resolução CONAMA nº 420 de 2009 (BRASIL, 2009) discorre sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. A resolução

CONAMA nº 420 de 2009 também define a metodologia para o estabelecimento dos valores de referência de qualidade dos solos. Para a análise química, essa resolução adota os métodos 3050B e 3051A (BRASIL, 2009). Estes métodos definem os procedimentos para análise dos elementos químicos em diferentes matrizes, observando-se também as técnicas analíticas a serem empregadas. Tais técnicas são empregadas apenas para análise de elementos químicos disponíveis no solo (digestão apenas com ácido nítrico HNO_3), não levando em consideração os elementos químicos das rochas e fragmentos derivados. Contudo, técnicas analíticas como a Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF permitem a quantificação das amostras em teores totais. Para fins comparativos, torna-se necessário o uso de digestão completa (digestão com ácido nítrico HNO_3 e ácido fluorídrico HF), incluindo fração móvel e elementos químicos da matriz a ser analisada. Deste modo, a comparação direta entre os dados obtidos por técnicas não destrutivas e aquelas com métodos de digestão completa com os resultados estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 420 de 2009 e a Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 é dificultada.

A Instrução Normativa CPRH nº 007/2014 divulgada pela Agência Estadual do Meio Ambiente - CPRH dispõe os valores normativos e norteadores de concentração para alguns elementos químicos em solos do Estado de Pernambuco (CPRH, 2014), baseado nas normas e metodologias sugeridas pela resolução CONAMA nº 420 de 2009. Vale salientar que não é recomendada a comparação direta entre os dados obtidos e os valores normativos, mesmo assim, é possível utilizar a instrução normativa para análise indireta.

A análise química do solo é extremamente relevante para estimar a transferência e disponibilidade de elementos químicos às plantas (KABATA-PENDIAS, 2004). O solo é, principalmente para a vegetação inicial, a principal fonte de elementos químicos, dependendo da condição ambiental da área de estabelecimento da comunidade vegetal. Todavia, também 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).

A disponibilidade de elementos químicos no solo é alterada por diversos fatores, considerando sua complexidade em termos físico, químico e biológico e suas fases sólida, líquida e gasosa, as quais afetam a disponibilidade de substâncias químicas. A fase sólida é o reservatório de nutrientes. A fase líquida contém soluções de íons, que são prontamente disponíveis para a absorção pelas plantas. Há, ainda, gases presentes nos espaços porosos do solo (BRADY, 1989).

No que diz respeito às florestas naturais, ainda existe muita discussão sobre a compreensão do papel do solo como fornecedor de elementos químicos. Florestas tropicais exuberantes são desenvolvidas 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 mais superficiais do solo, local de maior concentração de raízes. A deposição da serrapilheira enriquecida em elementos químicos e a entrada via atmosfera acabam por garantir o suprimento de elementos químicos para a vegetação (GOLLEY et al., 1983; FRANÇA, 2006).

A produção de serrapilheira e a devolução de nutrientes em ecossistemas florestais constituem a via mais importante do ciclo biogeoquímico (fluxo de nutrientes no sistema solo-planta-solo). Este ciclo, juntamente com o bioquímico (circulação de nutrientes no interior da planta), permite que as árvores da floresta possam sintetizar substâncias orgânicas a partir da fotossíntese. Suprida pela reciclagem dos nutrientes em solos altamente intemperizados, os elementos químicos são continuamente ciclados nos compartimentos. A produção de material vegetal seguida da decomposição da serrapilheira é o principal meio de transferência dos nutrientes para o solo, em que possibilita a pronta reabsorção pelos vegetais vivos pelas raízes finas localizadas nas camadas superficiais do solo (GOLLEY et al., 1983). Desta forma, a serrapilheira torna-se um dos mais intensos sítios de interação entre a ciclagem de elementos químicos inorgânicos e a transferência de energia. A razão destes no complexo solo/folheto condiciona a capacidade de produção do ecossistema (DELITTI, 1984). Contudo, o solo é considerado compartimento com grande heterogeneidade das concentrações dos elementos químicos, dificultando seu uso como indicador de qualidade ambiental em termos de composição de elementos químicos (FRANÇA, 2006).

2.6.2 Vegetação

Para estudos de qualidade ambiental envolvendo elementos químicos em florestas, o componente arbóreo é o mais importante estoque dentre os compartimentos biológicos (GOLLEY et al., 1983; ARAÚJO, 2009). Em comparação com os demais órgãos da planta, as folhas têm maior tendência em acumular elementos químicos. Além disso, são constantemente renovadas durante todo o ciclo de vida da planta, com relativa facilidade de coleta e análise (MARKERT, 1991). Por essa razão, a determinação de elementos químicos nesse órgão pode ser empregada em estudos ambientais de florestas tropicais (FRANÇA et al., 2005; FRANÇA et al., 2008; ARAÚJO, 2009; FRANÇA et al., 2010).

As plantas também são responsáveis pelo fluxo e conservação dos elementos no ecossistema (FRANÇA et al., 2006), por isso, a determinação de elementos químicos na vegetação, especialmente folhas, pode ser empregada para diagnosticar e averiguar a poluição ambiental (FRANÇA et al., 2011). Para isso, é necessário o conhecimento das concentrações de elementos químicos naturais ou valores de referência para a vegetação como mostra a Tabela 4 (MARKERT, 1991).

Tabela 4 – Valores e faixas de concentração esperada de elementos químicos (mg kg^{-1}) em plantas proposta por Schüürmann e Markert (1998). Min = mínimo. Max = máximo.

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 $\mu\text{g kg}^{-1}$

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

Fonte: Schüürmann e Markert (1998)

Diversos fatores são responsáveis na definição dos valores basais na vegetação. As plantas necessitam de um estoque contínuo de elementos minerais para desempenhar suas atividades metabólicas, regulando assim seu crescimento. A quantidade, o tipo e a forma de absorção dos nutrientes são influenciados pelas próprias espécies vegetais, que limitam as concentrações de um dado elemento químico no tecido (PRITCHETT, 1990). Num mesmo trecho florestal, por exemplo, como a Floresta Ombrófila Densa do Parque Estadual Carlos Botelho, França et al. (2010) identificou diferentes espécies arbóreas acumuladoras dos elementos químicos Ba, Br, Ce, Co, Cs, La, Na, Rb, Sc, Sm, Sr e Zn, mesmo crescendo em condições ambientais semelhantes.

2.7 Ciclagem de elementos químicos no ecossistema

A ciclagem de elementos químicos é definida por Golley et al. (1978) como a absorção de elementos químicos do solo e da atmosfera por organismos vivos, envolvendo biossíntese para a formação de novos compostos e o retorno de elementos para o solo e para a atmosfera, com a queda da serapilheira ou com a morte de organismos. A ciclagem engloba as trocas de

elementos químicos entre os seres vivos e o ambiente que os envolve. Segundo Switzer e Nelson (1972), são reconhecidos três ciclos de nutrientes nos ecossistemas florestais:

- Ciclo biogeoquímico. Refere-se às trocas químicas entre o solo e a planta, envolvendo a absorção dos nutrientes pela planta, distribuição dos elementos químicos dentro da planta, lixiviação pela água da chuva, desfolhação por herbívoros e decomposição da serapilheira.
- Ciclo geoquímico. Caracteriza-se por trocas de elementos minerais entre diferentes ecossistemas, sendo as principais fontes de entradas de nutrientes: a poeira, as precipitações, o intemperismo das rochas, a fixação biológica do nitrogênio e o emprego de fertilizantes químicos.
- Ciclo bioquímico. Engloba a redistribuição interna de nutrientes, sendo especialmente importante para os elementos químicos de maior mobilidade dentro da planta como o nitrogênio e o potássio. Alguns elementos traços também podem ser reciclados por meio de ciclagem bioquímica como Rb e Cs (FRANÇA, 2000).

A taxa de ciclagem de nutrientes depende de vários fatores como a origem do elemento químico (solo ou atmosfera), da eficiência do processo biológico e do meio com relação à disponibilidade de água, a velocidade da atividade biológica e a estrutura da população das comunidades dos diversos organismos. O tipo e a forma de absorção dos nutrientes são influenciados pelas espécies arbóreas que compõem a floresta, sendo esses fatores de acumulação próprios para cada espécie ou até mesmo para o indivíduo (PRITCHETT, 1990; FRANÇA, 2006). A taxa de absorção de um determinado nutriente dependerá também de sua concentração no volume de solo ocupado pelas raízes, além de sua taxa específica de difusão ou fluxo. Os nutrientes circulantes no sistema florestal estão sujeitos a perdas ocasionadas pelos processos de erosão, lixiviação, desnitrificação, fogo e remoção florestal, sendo a reposição de nutrientes compensada por deposição seca e úmida (GOLLEY et al., 1978).

A absorção e o retorno de nutrientes podem ser maiores nas florestas tropicais do que naquelas de clima temperado devido à presença de solos pobres em nutrientes, quando comparado a outros biomas mundiais. No caso da remoção de nutrientes dos ecossistemas florestais, tal prática pode ocasionar maior degradação ambiental em ambientes tropicais, pois ocorre exportação de nutrientes para outros locais. Assim, a quantidade de nutrientes exportados de uma determinada área florestal depende tanto da biomassa produzida quanto da eficiência dos vegetais em absorver, utilizar e distribuir estes nutrientes (CALDEIRA et al., 2002).

Os elementos químicos transferem-se na biosfera seguindo vias específicas, passando do substrato para os organismos e dos organismos para o ambiente, em um processo contínuo. Fatores como clima, estresse hídrico, disponibilidade de elementos químicos e poluição afetam a continuidade deste ciclo (GRANTZ et al., 2003). A atmosfera, solo e cursos d'água (compartimentos abióticos) são as mais importantes vias de entrada e saída de elementos químicos do sistema. Já a vegetação apresenta função de acumulação e reciclagem dos elementos químicos (GOLLEY et al., 1978). Porém, com a ciclagem bioquímica, quantidades razoáveis de substâncias químicas são mantidas nos compartimentos biológicos. A manutenção do ciclo bioquímico nos compartimentos biológicos é uma das estratégias das espécies tropicais para a sobrevivência em solos de baixa fertilidade química (GOLLEY et al., 1986).

A ciclagem nas florestas pode ser avaliada por meio da quantificação dos elementos químicos na biomassa acumulada nos diferentes estratos ou estágios de desenvolvimento da floresta, e pela quantidade de nutrientes que transitam frequentemente entre seus compartimentos. Contudo, essa avaliação é extremamente trabalhosa e destrutiva, pois necessitam da quantificação e conhecimento dos estoques dos elementos químicos nos compartimentos ecológicos (GOLLEY et al., 1978).

2.7.1 Transferência de elementos químicos no sistema solo-planta

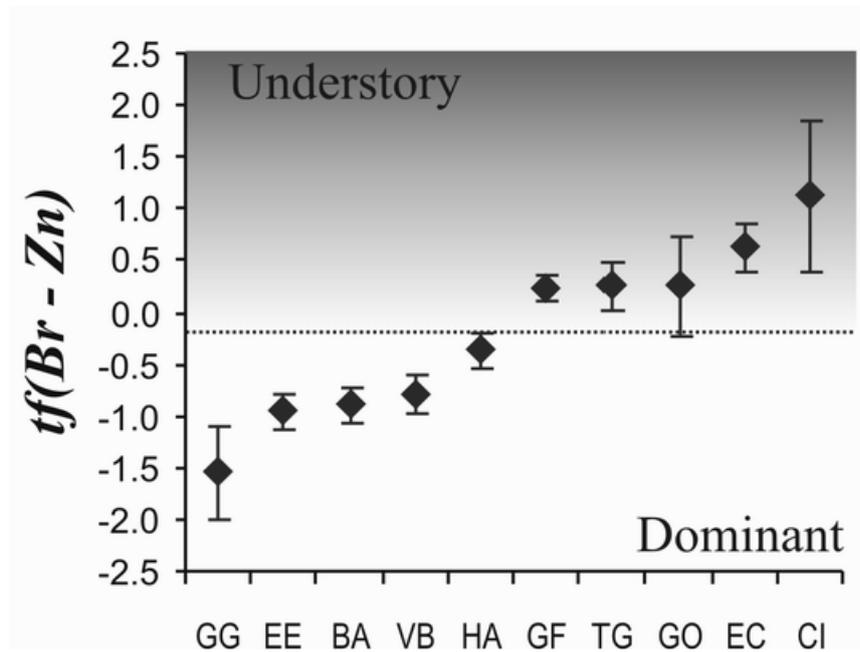
A avaliação da transferência de elementos químicos em ecossistemas florestais torna-se ferramenta interessante para a avaliação da qualidade ambiental de áreas sob restauração florestal. Nesse caso, são avaliados compartimentos ecológicos mais importantes para a ciclagem como o solo e a vegetação (FRANÇA, 2006).

A quantificação de elementos químicos em florestas e o conhecimento da relação entre exportação para a planta e as concentrações disponíveis no solo são importantes para a definição de estratégias visando à restauração dos ecossistemas florestais e a garantia de sustentabilidade (SANTANA et al., 1999). Da mesma maneira, promove o conhecimento do processo de acumulação de elementos químicos nos compartimentos vegetais, que pode ser útil para a avaliação de impactos ambientais (CONTI, 2001).

Além disso, fatores de transferência solo-planta podem ser utilizados para compreender o comportamento de espécies vegetais ocupantes de diversos estratos em um ecossistema. França et al. (2007) observou que as espécies vegetais dominantes e do sub-bosque de Mata Atlântica foram separadas conforme os valores de transferência combinados (diferença entre os fatores de transferências de dois elementos químicos), indicando uma proporcionalidade destes

fatores para as espécies de Mata Atlântica conforme o ambiente em que as espécies se desenvolvem (Figura 6). As condições ambientais podem ser bastante desfavoráveis para espécies de sub-bosque com relação à luz disponível para a realização de fotossíntese, resultando em alta absorção de elementos químicos não essenciais como Br e Na (FRANÇA et al., 2007). Por isso, as diferenças entre os fatores de transferência entre Br e Zn foram positivas para as espécies de sub-bosque *Gomidesia flagellaris*, *Eugenia cuprea* e *Guapira opposita*, por exemplo (Figura 6).

Figura 6 – Fatores de transferência médios combinados (FT) para Br e Zn de espécies arbóreas da Mata Atlântica. BA = *Bathysa australis*, CI = *Chrysophyllum innornatum*, EC = *Eugenia cuprea*, EE = *Euterpe edulis*, GG = *Garcinia gardneriana*, GF = *Gomidesia flagellaris*, GO = *Guapira opposita*, HA = *Hyeronima alchorneoides*, TG = *Tetrastylidium grandifolium*, VB = *Virola bicuhyba*



Fonte: Modificado de França et al. (2007).

Vale ressaltar que o estudo realizado por França et al. (2007) foi favorecido pela aplicação de técnicas analíticas multielementares, em que diversos elementos químicos foram quantificados nos solos e na vegetação tais como os essenciais Ca, Co, Fe, K e Zn e os traços Br, Co, Cs, Na, Rb, Sc e Sr.

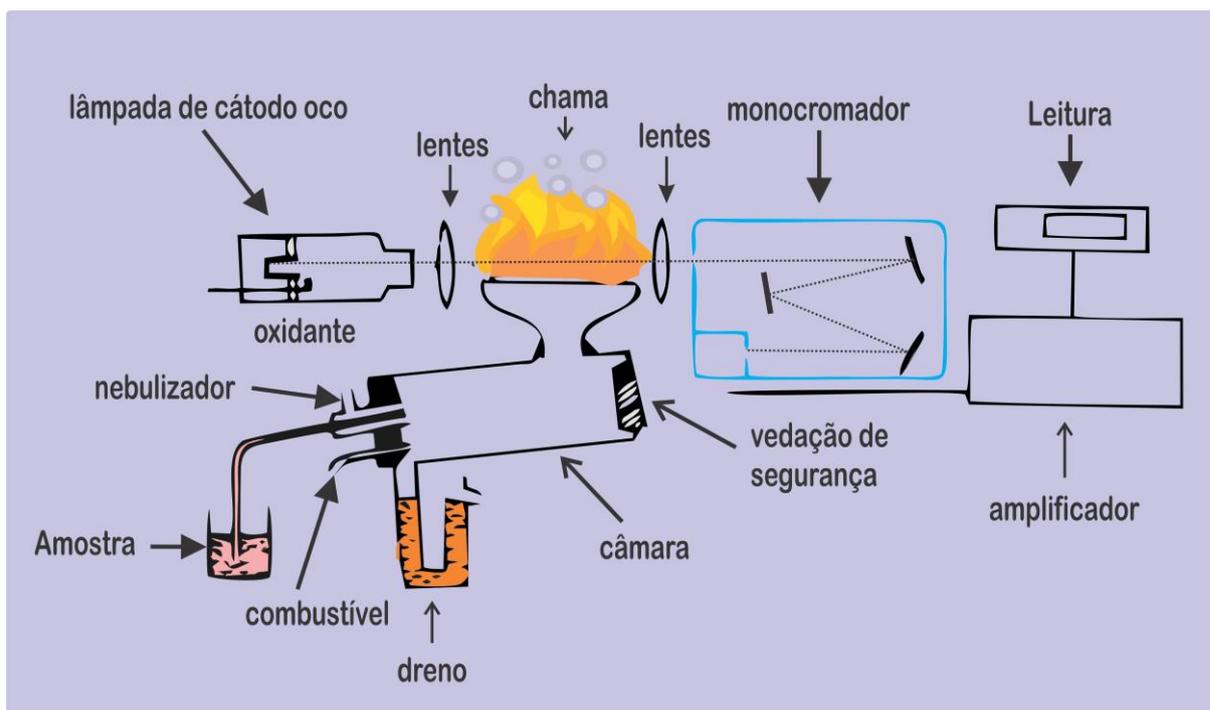
2.8 Técnicas analíticas multielementares

A análise de elementos químicos tanto em matrizes biológicas quanto geológicas, contam com diversas técnicas analíticas para aplicação em estudos ambientais. Para a quantificação de elementos químicos nesta pesquisa, foram utilizadas a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF), a Espectrometria por Absorção Atômica com Chama (FAAS), e a Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), técnicas analíticas disponíveis no Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste CRCN-NE. Esses métodos de análise vêm sendo amplamente empregados devido a suas características técnicas e ampla faixa de elementos que podem ser identificados (ADOUT et al., 2007, MELQUIADES et al., 2008; AKBULUT et al., 2014; FLETCHER et al., 2014; SANTOS et al., 2014; TALARICO et al., 2014; FAN et al., 2015).

2.8.1 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

Técnicas analíticas de AAS são baseadas na propriedade dos átomos livres em estado estável absorver a luz em um dado comprimento de onda (CRESSER, 1994). A absorção é específica para cada elemento químico, em que dificilmente algum outro elemento químico absorve neste mesmo comprimento de onda. A fonte mais utilizada para as medições de absorção atômica é uma lâmpada de cátodo oco, que consiste em um ânodo de tungstênio e um cátodo cilíndrico apoiado em um tubo de vidro que contém gás inerte, como por exemplo o argônio. O cátodo é feito com o elemento químico a ser analisado (CRESSER, 1994). Para a determinação de espécies químicas, as soluções das amostras devem ser nebulizadas e atomizadas. Um atomizador de chama consiste em um nebulizador que transforma a amostra em um aerosol que alimenta o queimador (CRESSER, 1994). A Figura 7 mostra um esquema de um Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama - FAAS e seus principais componentes.

Figura 7 – Funcionamento de um espectrômetro de absorção atômica com chama.



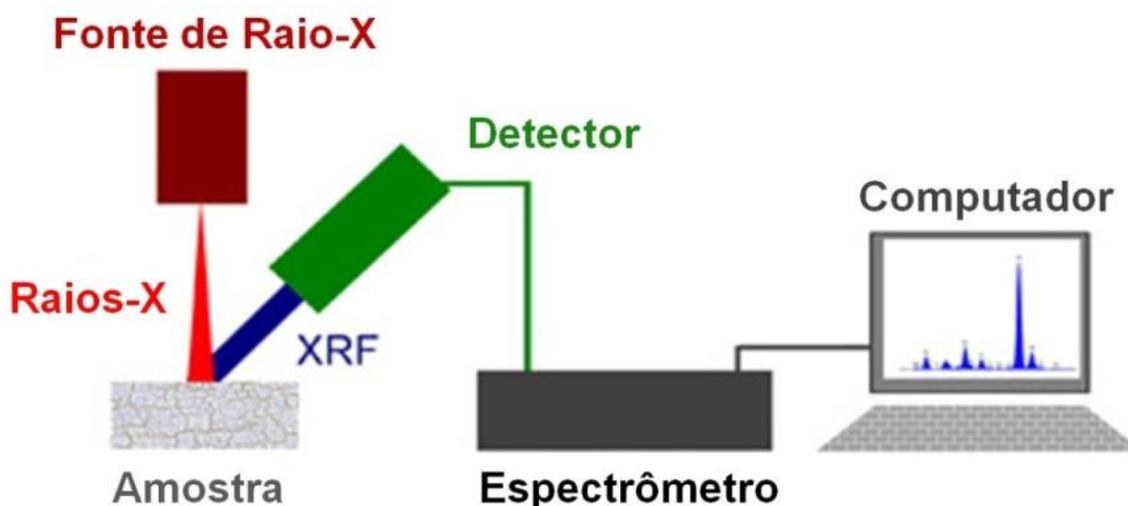
Fonte: Modificado de Cresser (1994).

2.8.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF)

Para a quantificação de elementos químicos por meio de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF), os átomos da amostra são excitados por raios-X emitidos a partir de um tubo de raios-X ou radioisótopos emissores gama como por exemplo ^{241}Am . Esta excitação ejeta elétrons das camadas da eletrosfera dos elementos químicos presentes na amostra. Quando um dado elétron da camada posterior substitui o elétron ejetado, tomando outro elétron de uma camada atômica exterior, fótons de raios-X com energia específica são emitidos, os denominados raios-X característicos (SHACKLEY, 2011).

Todos os sinais de fluorescência de raios-X emitidos pelos átomos após a ionização fotoelétrica são medidos simultaneamente em um detector semiconductor de alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos separados em energia e proporcionais às intensidades dos raios-X (Figura 8). Nesse caso, o mais empregado é o detector de silício ativado com lítio – Si(Li) ou, em alguns casos, de germânio hiperpuro - HPGe. A intensidade de radiação, que é proporcional à concentração do elemento químico na amostra, é calculada diretamente a partir de um conjunto de curvas analíticas.

Figura 8 – Funcionamento de um espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia.



Fonte: Adaptado de Horiba Scientific (2016).

EDXRF tem sido utilizada principalmente para amostras sólidas de diversas matrizes como solo e vegetal, possibilitando a determinação da concentração de vários elementos sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, sem pré-tratamento químico (ANJOS et al., 2002; JOSHI et al., 2006; WASTOWSKI et al., 2010; SOUZA et al., 2013).

2.8.3 Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)

A Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) é uma técnica analítica utilizada para determinação de diversos elementos químicos, que foi introduzida comercialmente em 1983 (THOMAS, 2004). Esta técnica tem muitas vantagens para a quantificação de elementos químicos, pois apresenta limites de detecção para a maioria dos elementos químicos iguais ou melhores do que os obtidos por outros equipamentos similares como GFAAS (Figura 7), capacidade para manipular matrizes simples e complexas, com um mínimo de interferência da matriz, devido à alta temperatura da fonte do ICP e, ainda, capacidade de obter informação isotópica (SKOOG et al., 2002).

Deve-se notar que vários elementos químicos, incluindo S, Se, B, Si, P, Br, I, K e Ca têm limites de detecção relativamente elevados comparados aos de elementos químicos mais pesados (Figura 9). No caso de Br e I, poucos íons positivos são formados no ICP, prejudicando as análises químicas.

Figura 9 – Limites de detecção para a quantificação de elementos químicos por ICP-MS.

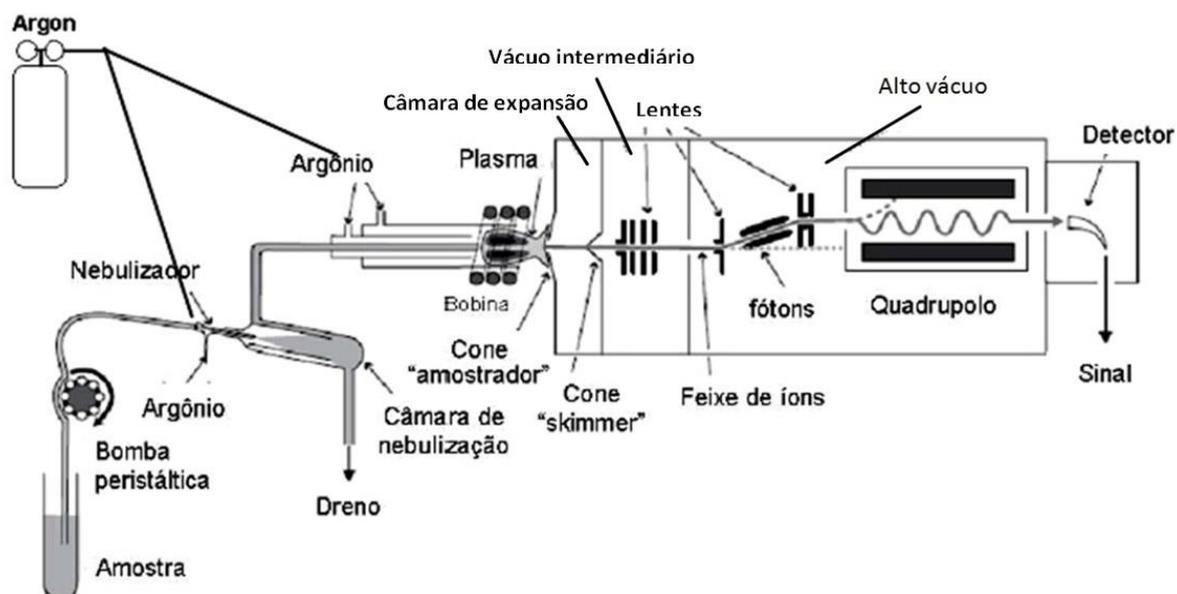


Fonte: PerkinElmer (2015).

A Figura 10 mostra os componentes básicos de um equipamento para análises químicas por ICP-MS. A amostra na forma líquida é bombeada a 1 mL min^{-1} , usualmente por uma bomba peristáltica, para dentro do nebulizador, em que é convertida em um aerossol fino com auxílio de um fluxo de gás argônio de cerca de 1 L min^{-1} . As finas gotas do aerossol, que representam somente 1-2% da amostra, são separadas das gotas maiores por meio de uma câmara de spray. Desse modo, o aerossol que emerge da saída da câmara é transportado a partir de um tubo para a tocha de plasma via um injetor de amostra. O plasma é formado pela interação de um campo magnético intenso (produzido por radiofrequência atravessando uma bobina de cobre) sobre um fluxo tangencial de argônio à vazão de 15 L min^{-1} por meio de um tubo concêntrico de quartzo (tocha). Nesse momento, ocorre a ionização do gás e, quando alimentado com uma fonte de elétrons, forma uma descarga de plasma de temperatura muito alta (aproximadamente 10.000 K) no final da abertura do tubo. Neste plasma, são gerados íons carregados positivamente. Uma vez que os íons são produzidos no plasma, são direcionados ao espectrômetro de massa via uma região de interface, que é mantida ao vácuo de 1-2 Torr (133-266 Pa) gerado por uma bomba mecânica rudimentar. Essa região é constituída pelo amostrador e o cone “skimmer” com orifícios de 0,6 a 1,2 mm para permitir que os íons sejam dirigidos por meio do conjunto de lentes ao sistema de separação por massas. Uma vez que os íons tiveram sido extraídos com sucesso da região de interface, são direcionados à câmara de

vácuo principal por um conjunto de lentes eletrostáticas. O vácuo operacional nessa câmara é mantido a 10^{-3} Torr (0,133 Pa) com uma bomba turbomolecular. Do conjunto de lentes, o feixe de íons contendo todas as espécies químicas, incluindo os analitos, passa pela parte fundamental do espectrômetro de massas – o separador de massas, que é mantido a um vácuo operacional de 10^{-6} Torr (0,133 mPa) a partir de uma segunda bomba turbomolecular. O separador do tipo quadrupolo permite que os íons do analito de uma razão massa/carga em particular atravessem o detector ao mesmo tempo em que filtra tudo o que não for analito (íons interferentes e da matriz). O processo final consiste na conversão dos íons em um sinal elétrico a partir um detector de íons, ou seja, um detector de diodos discreto, que contém uma série de diodos metálicos ao longo da sua extensão. O sinal eletrônico gerado é, então, processado e convertido em concentração do analito, utilizando-se de curvas analíticas (SKOOG et al., 2002).

Figura 10 – Esquema geral de funcionamento de um espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente



Fonte: Skoog et al. (2002).

3 MATERIAL E MÉTODOS

A pesquisa foi desenvolvida em um trecho florestal em regeneração do Parque Natural Municipal Mata do Frio – PNMMF, em que foram selecionadas algumas espécies arbóreas nativas e exóticas para a estimativa de transferência no sistema solo planta dos elementos químicos: Al, Ba, Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, P, Pb, Sb, Sr, Th, U, V e Zn. As técnicas analíticas empregadas foram Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF, a Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – FAAS e a Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS.

3.1 Descrição da área de estudo

PNMMF é um fragmento de Mata Atlântica inserido na parte central da Cidade do Paulista, Pernambuco (Figura 11). Anteriormente, era conhecida como Reserva Mata do Frio. A Mata do Frio é considerada um dos “pulmões” da cidade devido à sua localização no centro do município. A implantação do Parque permitirá a restauração do ecossistema, além de melhorar a qualidade de vida dos cerca de 320 mil moradores da cidade. O espaço será utilizado pela população na prática de atividades de lazer e esportes (PAULISTA, 2014).

A unidade de conservação ocupa área total de 40,13 ha com áreas contendo fisionomia de Floresta Ombrófila de Terras Baixas em regeneração (IBGE, 1992). O clima é do tipo As’ de acordo com a classificação de Köppen, ou seja, tropical chuvoso com verão seco e estação chuvosa adiantada para o outono antes do inverno. A precipitação média anual alcança aproximadamente 2.000 mm com temperaturas médias de 25°C (SANTIAGO, 2003).

Figura 11 – Localização do Parque natural Municipal Mata do Frio em Paulista, Pernambuco, com detalhe das árvores amostradas. Números em vermelho destacam as árvores das espécies exóticas. Números em amarelo referem-se às espécies nativas



Fonte: Modificado de Google Earth (2016).

3.2 Levantamento florístico

De acordo com o levantamento florístico, realizado em 2014 pela Prefeitura do Paulista, foram registradas 132 espécies, distribuídas em 56 famílias, sendo as mais representativas a família Fabaceae com dezesseis espécies registradas, seguida pela família Myrtaceae com dez espécies, as famílias Malvaceae e Euphorbiaceae com seis espécies cada e, finalmente, a família Rubiaceae com 5 espécies. Outras famílias não registraram mais que 4 espécies na área.

3.3 Amostragem e preparação de amostras

A distribuição das árvores pode ser visualizada na Figura 11, em que os números indicam as diferentes árvores amostradas na parcela e distribuídas ao redor do açude, a parte mais impactada das áreas estudadas. A amostragem de folhas e solos foi realizada para cada indivíduo marcado, seguindo com a preparação das amostras em laboratório.

3.3.1 Compartimento Geológico (solo)

As amostras compostas de solo (aproximadamente 100 g) foram coletadas em três pontos equidistantes do tronco da árvore na profundidade de 0-20 cm sob a projeção das copas das árvores, distando de, no máximo, 1 m a 1,5 m do tronco. As amostras foram secas em estufa de circulação forçada à 60 °C com conseguinte redução do tamanho das partículas (\leq 0,5 mm) em almofariz de porcelana.

3.3.2 Compartimento biológico (vegetação nativa e exótica)

Para as espécies arbóreas nativas, todos os indivíduos com perímetro à altura do peito – PAP maior que 15 cm foram numerados e identificados em parcela instalada de dimensões de 10 m x 20 m (Figura 11). As exsiccatas (amostra de ramos, se possível com flores e frutos, das plantas prensada e seca) das espécies nativas foram encaminhadas a especialista para a taxonomia (Tabela 5) no Herbário Vasconcelos Sobrinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. Algumas árvores não puderam ser corretamente identificadas, mesmo assim, optou-se pela manutenção dos dados nesse estudo. Árvores de espécies vegetais abundantes como a espécie nativa *Schefflera morototoni* e a exótica *Anacardium occidentale*

(Cajueiro, nativa da Caatinga e Cerrado) foram amostradas ao redor da parcela. Para as espécies exóticas, foram coletadas folhas de indivíduos próximos à parcela; contudo, a seleção ocorreu para espécies mais comumente encontradas na região como *Syzygium cumini* (Família Myrtaceae; nome popular: azeitona), *Mangifera* sp. (Família Anacardiaceae; nome popular: mangueira) e *Artocarpus heterophyllus* (Família Moraceae; nome popular: jaqueira) conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 5 – Listagem das espécies Nativas coletadas no Parque Natural Municipal Mata do Frio no Município do Paulista, Pernambuco. n = número de indivíduos amostrados.

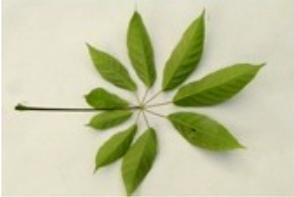
Família	Espécie	Abreviação	n	Ilustração*
				continua
Araliaceae	<i>Schefflera morototoni</i> (Aubl.) Maguire, Steyerm. & Frodin	Smor	5	
Burseraeaceae	<i>Protium heptaphyllum</i> (Aubl.) Marchand	Phep	2	
Clusiaceae	<i>Clusia nemorosa</i>	Cnem	1	
Dilleniaceae	<i>Davilla cf. rugosa</i> Poiret	Drug	4	

Tabela 5 – Listagem das espécies Nativas coletadas no Parque Natural Municipal Mata do Frio no Município do Paulista, Pernambuco. n = número de indivíduos amostrados.

Família	Espécie	Abreviação	n	Ilustração
				finalização
Meliaceae	<i>Guarea guidonia</i> (L.) Sleumer	Ggui	3	
Euphorbiaceae	<i>Sapium glandulosum</i> (L.) Morong.	Sgla	1	
Fabaceae	<i>Andira cf. fraxinifolia</i> Benth.	Afra	1	
Leguminosae	<i>Inga ingoides</i> (Rich.) Willd.	Iing	1	
Leguminosae	Indeterminada	Legu	1	nd
Malvaceae	<i>Luehea</i> sp.	Lue	2	
Malvaceae	Indeterminada	Malv	1	nd

nd = não disponível

Fonte: O autor.

Tabela 6 – Listagem das espécies exóticas coletadas no Parque Natural Municipal Mata do Frio no Município do Paulista, Pernambuco. n = número de indivíduos amostrados.

Família	Espécie	Abreviação	n	Ilustração*
Anacardiaceae	<i>Anacardium occidentale</i>	Anac	7	
Anacardiaceae	<i>Mangifera indica</i>	Mang	7	
Moraceae	<i>Artocarpus heterophyllus Lam.</i>	Ahet	2	
Myrtaceae	<i>Syzygium Cumini Lamarck</i>	Scum	5	

Fonte: O autor.

Foram coletados cerca de 500 g de folhas maduras dos terços médio e inferior das copas das árvores nativas e exóticas (Tabelas 5 e 6, respectivamente), conforme metodologia de França (2006). As amostras de folhas foram gentilmente lavadas em água corrente, secas em estufa de circulação forçada à 60 °C até peso constante (pesagens sucessivas menores que 0,1 g) e moídas em liquidificador com hélice de titânio para diminuição do volume da amostra. Em seguida, todo o material vegetal foi cominuído em moinho de bolas com material de moagem confeccionado em alumina para a redução do tamanho das partículas ($\leq 0,5$ mm), garantindo a

homogeneidade da amostra e evitando contaminação com elementos químicos metálicos como Cr, Fe e Ni.

3.4 Análises químicas

Após a preparação, as amostras de solos e folhas foram analisadas por Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia – EDXRF. Porções analíticas independentes foram tratadas quimicamente para a análise por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama – FAAS e pela Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS.

3.4.1 EDXRF

Porções-teste de 1 g de folhas e solos foram transferidas para tubos de polietileno vedados com filme de polipropileno específico para a análise por EDXRF. O equipamento EDX-720, Shimadzu consiste de tubo de raios-X de ródio e detector de Si(Li) para a quantificação dos raios-X característicos (Figura 12). Para a demonstração da qualidade do procedimento analítico, porções analíticas dos materiais de referência NIST-SEM-1570a *Trace Elements in Spinach Leaves*, NIST-SRM-1547 *Peach Leaves*, NIST-RM 8415 *Whole Egg Powder*, NIST-SRM-2709 *San Joaquin Soil* e IAEA-SOIL-7, produzidos pelo *National Institute of Standard and Technology* – NIST e pela Agência Internacional de Energia Atômica – IAEA foram analisadas sob as mesmas condições analíticas das amostras. Anteriormente, foi realizada calibração do equipamento em energia e resolução utilizando o padrão interno A-750, fornecido pela Shimadzu, seguido pela verificação do procedimento empregando o padrão interno SUS, também fornecido pela Shimadzu. A quantificação dos elementos químicos contidos na amostra foi realizada a partir de curvas analíticas geradas pelas análises de materiais de referência certificados de matrizes geológica e biológica (SOUSA et al., 2013). As condições analíticas estão na Tabela 7.

Figura 12 – Espectrômetro de fluorescência de raios-X por dispersão de energia, modelo EDX-720 da Shimadzu.



Fonte: O autor.

Tabela 7 - Parâmetros específicos para quantificação de elementos químicos por EDXRF.

Voltagem (kV)	Analito	Corrente elétrica (μA)	Energia (keV)	Filtro*
15	Alumínio	500	1,49	-
15	Cálcio	500	3,69	-
15	Cloro	1000	2,62	Alumínio
15	Fósforo	300	2,01	-
15	Magnésio	300	1,25	-
15	Potássio	1000	3,31	Alumínio
15	Silício	1000	1,74	Alumínio
50	Bromo	1000	11,9	Molibdênio
50	Cobre	1000	8,04	-
50	Estrôncio	1000	14,1	-
50	Ferro	1000	6,40	Titânio
50	Rubídio	1000	13,4	Molibdênio
50	Titânio	1000	4,51	Molibdênio
50	Zinco	1000	8,64	Prata

*Auxilia na redução de ruídos durante as medições.

Fonte: O autor.

Os resultados foram compilados em planilha Excel da Microsoft para os cálculos das concentrações dos elementos químicos e estimativa de incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança conforme a Seção 3.5.1.

3.4.2 Análises químicas de solos e folhas por FAAS e ICP-MS

3.4.2.1 Tratamento químico das amostras

Amostras de solos

Porções de aproximadamente 0,1 g das amostras de solo foram submetidas a tratamento químico para possibilitar a análise por FAAS e ICP-MS. Branco analítico foi preparado junto às amostras. Também foram diretamente transferidos 0,1 g do material de referência certificado SRM 2709 San Joaquin Soil para tubos de teflon de capacidade de 30 ml. Porções analíticas independentes (1 g) foram utilizadas para a determinação da umidade residual por meio de secagem em estufa de circulação forçada de ar à 105 °C por 4 horas com armazenamento em dessecador por 2 horas para equilíbrio térmico. As etapas do procedimento estão relacionadas abaixo:

- Adição de 9,0 ml de HNO₃ (ácido nítrico) concentrado p.a. (~65%), após destilação para evitar contaminação com elementos químicos;
- Repouso da mistura por 24 horas em capela de fluxo laminar para pré-digestão ácida;
- Agitação manual da mistura a fim de evitar a adesão da mistura às paredes dos frascos e, conseqüentemente, a perda de material;
- Adição de 3,0 ml de ácido fluorídrico concentrado (HF);
- Aquecimento da solução em forno digestor, conforme programa de ciclos adaptado para esse trabalho.
- Após a digestão foi adicionado à amostra uma pequena quantidade de ácido bórico com o objetivo de eliminar o HF remanescente na amostra e, assim, proteger partes sensíveis dos equipamentos.
- Por fim a amostra foi filtrada e acondicionada em potes de polietileno devidamente descontaminados.
- Adição de água ultra-pura até completar o volume final de 50 ml para as soluções de amostras e materiais de referência certificados.

Amostras de folhas

Para as amostras de folhas, porções analíticas de aproximadamente 0,5 g foram submetidas ao tratamento químico descrito abaixo para possibilitar a análise por FAAS e ICP-MS. O branco analítico foi analisado junto às amostras, assim como os materiais de referência certificados. Porções analíticas independentes (1 g) foram utilizadas para a determinação da umidade residual por meio de secagem em estufa de circulação forçada de ar à 85 °C por 4 horas com armazenamento em dessecador por 2 horas para equilíbrio térmico. Todo o material foi individualmente transferido para tubos de Teflon de capacidade de 30 ml para o desenvolvimento das etapas do procedimento abaixo:

- Adição de 12,0 ml de HNO₃ (ácido nítrico) concentrado p.a. (~65%);
- Repouso da solução por 24 horas em capela de fluxo laminar para pré-digestão ácida;
- Agitação manual da solução de modo a evitar a adesão da mistura às paredes dos frascos de Teflon;
- Aquecimento da solução em forno digestor, conforme programa de ciclos adaptado para esse trabalho;
- Adição de 1,0 ml de ácido perclórico concentrado (HClO₄) com o objetivo de digestão da matéria orgânica residual;
- Filtração da solução e acondicionamento em potes de polietileno de 50 mL,
- Adição de água ultra pura até o volume final das soluções de 30 mL.

3.4.2.2 Análise por FAAS

A quantificação de Mn nas amostras de solos, folhas, materiais de referência e brancos analíticos foi realizada por meio do equipamento VARIAN AAS 220 FS (Figura 13) em triplicata, utilizando solução-padrão Merck para a obtenção de curva analítica. Para a realização da análise, foram ajustadas as seguintes condições analíticas:

- Corrente da lâmpada de cátodo oco de 10 mA;
- Comprimento de onda de 279,5 nm;
- Diâmetro da janela de 0,2 nm,
- Gás combustível acetileno e combustível ar.

Figura 13 – Equipamento SpectrAA 220 da Varian/Agilent.



Fonte: O autor

3.4.2.3 Análise por ICP–MS

O equipamento NexION 300 ICP-MS, PerkinElmerSCIEX (Figura 14) foi empregado para a análise das soluções de materiais de referência, amostras e brancos analíticos para a determinação de Ba, Cd, Mo, Pb, Sb, Th, U e V. Solução contendo $1 \mu\text{g l}^{-1}$ de Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb e U foi empregada para os ajustes na configuração do equipamento. Os 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 foram determinados por esse procedimento (Tabela 6). Juntamente, o equipamento verifica a razão de CeO/Ce para limitar o valor em 2,5%. Caso este parâmetro não tenha sido aprovado, foram novamente ajustadas as configurações relacionadas com a nebulização e o vácuo durante as análises. O equipamento foi calibrado empregando-se solução-padrão (Merck) multielementar de concentrações conhecidas para cada elemento químico analisado.

Figura 14 – Equipamento NexION 300 ICP-MS, PerkinElmerSCIEX.



Fonte: O autor.

Tabela 8 – Condições operacionais do ICP-MS.

Parâmetros	Valores
<i>Nebulizer gas flow</i>	1,01 L min ⁻¹
<i>Auxiliary gas flow</i>	1,00 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>	1000 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 obtido por FAAS e ICP-MS. As concentrações foram corrigidas para o peso seco. Tipicamente, as respectivas umidades foram 7% e 2% para o material biológico e geológico.

3.5 Análise dos resultados

3.5.1 Incertezas analíticas

Incerteza analítica é o parâmetro associado ao resultado de uma medição, que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser atribuídos ao mensurando. As incertezas analíticas das medições por EDXRF, FAAS e ICP-MS foram obtidas a partir da soma quadrática das incertezas referentes à precisão e à exatidão com a obtenção das incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança (ELISON; WILLIAMS, 2012).

3.5.2 Qualidade do procedimento analítico – Número E_n

A partir dos resultados analíticos e incertezas dos materiais de referência analisados em todas as técnicas empregadas, o cálculo de Número E_n (Equação 1) foi aplicado para a avaliação da qualidade dos procedimentos analíticos conforme a ISO 13528 (2005). Neste teste, os valores do Número E_n para cada analito devem estar dentro do intervalo entre -1 e 1, indicando controle de qualidade em nível de 95% de confiança.

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

em que,

V_{obt} = valor obtido da concentração do elemento químico no material de referência analisado (mg kg^{-1});

V_{ref} = valor de referência da concentração do elemento químico constante do certificado de análise do material de referência analisado (mg kg^{-1});

U_{obt} = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor obtido (mg kg^{-1}),

U_{ref} = incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor de referência (mg kg^{-1}).

3.5.3 Fator de transferência folha-solo – FT

Os fatores de transferência – FT foram empregadas para estudar as diferenças entre a ciclagem biogeoquímica para espécies nativas e exóticas. Para isso, foi empregada a Equação 2 a partir das concentrações dos elementos químicos determinados nos compartimentos folha e solo.

$$FT_X = \frac{C}{C_{solo}} \quad (2)$$

em que,

C = concentração do elemento químico nas folhas avaliadas (mg kg⁻¹),

C_{solo} = concentração do elemento químico no solo (mg kg⁻¹).

A relação FT versus concentração do elemento químico no solo foi estudada a partir da Equação 3. O fator de transferência é relacionado exponencialmente com a concentração do elemento químico no substrato (SIMÓN et al., 2002) a partir da seguinte equação:

$$FT = A * C_{solo}^{(1-b)} \quad (3)$$

na qual,

C_{solo} = concentração do elemento químico no solo (mg kg⁻¹)

A,b = parâmetros a serem ajustados do modelo

Utilizando a função de estimação não linear do STATISTICA (STATSOFT, 2004), 1.000 iterações foram empregadas a partir do método dos quadrados mínimos para a obtenção dos parâmetros A e b. Coeficiente de regressão de até 0,5 foi considerado significativo em nível de 95% de confiança.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização de elementos químicos dos compartimentos solo e folhas do Parque Natural Municipal Mata do Frio

4.1.1 Qualidade do procedimento analítico

4.1.1.1 Materiais de referência do compartimento geológico

Na Tabela 9 estão apresentados os valores obtidos, os valores certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para os elementos químicos determinados por EDXRF (Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, P, Sr e Zn), FAAS (Mn) e ICP-MS (Ba, Cd, Mo, Pb, Sb, U, V e Th) no material de referência IAEA-SOIL-7 e no material de referência certificado SRM 2709 San Joaquin Soil. As concentrações dos elementos químicos Br, Cd, Cu, Pb, Sb, Th e U foram certificados apenas para o material de referência SRM 2709 – San Joaquin Soil. Para Ba e Mo, os valores são apenas informativos. As concentrações dos demais elementos químicos, ou seja, Al, Ca, Fe, K Mg, Mn, P, Rb, Si, Sr e Ti, foram certificadas por ambos os materiais de referência.

Na Figura 15 encontram-se os valores de Números E_n para os materiais de referência analisados por EDXRF, FAAS e ICP-MS para os elementos químicos, cujas incertezas analíticas expandidas em nível de 95% de confiança estão presentes nos respectivos certificados de análise. Os valores estiveram no intervalo entre -1 e 1, garantindo a qualidade do procedimento analítico para a determinação de Al, Ca, Fe, Mg, P, Si, Sr, Ti e Zn em solos da REMF. Os elementos químicos Rb e Br possuem valores de referência somente para o IAEA Soil 7, porém os valores do Número E_n também estiveram na faixa esperada. Os elementos químicos Ba, Cd, Mn, Mo, Pb e V foram apenas analisados no SRM 2709 por ICP-MS e FAAS (Mn), com todos os valores de Número E_n entre -1 e 1. Cobre só pode ser quantificado nesse material de referência por EDXRF, cujo valor do Número E_n foi -0,3. Desse modo, garantiu-se a comparabilidade dos resultados das determinações em solos do PNMMF por diversas técnicas analíticas.

Tabela 9 – Valores obtidos e certificados (mg kg⁻¹) e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinados nos materiais de referência IAEA – SOIL – 7 analisado por EDXRF e SRM 2709 analisado por EDXRF, FAAS e ICP-MS. n = 5

Analito	IAEA – SOIL – 7			SRM 2709 – San Joaquin Soil			
	Obtido		Certificado	Obtido		Certificado	
	Média	Incerteza	IC95%	Média	Incerteza	Média	Incerteza
Al	46200 ± 4930		44000 - 51000	70000 ± 5300		75000 ± 600	
Ba*	nq		136 - 196	979 ± 121		968 ± 40	
Br	8 ± 3		3 - 10	9 ± 3		nd	
Ca	163000 ± 1067		157000 - 174000	18200 ± 1000		18900 ± 500	
Cd*	nq		1,1 - 2,7	0,31 ± 0,11		0,38 ± 0,01	
Cu	nq		9 - 13	32 ± 7		34 ± 0,7	
Fe	24000 ± 1400		25200 - 26300	33600 ± 1400		35000 ± 1100	
K	nq		11300 - 12700	19000 ± 1600		20300 ± 60	
Mg	8200 ± 3200		11000 - 11800	17800 ± 3000		15100 ± 500	
Mn**	nq		604 - 650	538 ± 45		538 ± 17	
Mo*	nq		0,9 - 5,1	2,8 ± 0,8		2,0***	
P	514 ± 196		460 - 462	445 ± 169		620 ± 50	
Pb*	nq		55 - 71	20 ± 4		18,9 ± 0,5	
Rb	46 ± 5		47 - 56	93 ± 6		96***	
Sb*	nq		1,4 - 1,8	9 ± 2		7,9 ± 0,6	
Si	182000 ± 29400		169000 - 201000	268000 ± 29000		296600 ± 2300	
Sr	93 ± 11		103 - 114	231 ± 11		231 ± 2	
Th*	nq		6,5 - 8,7	10,1 ± 1,6		11***	
Ti	2980 ± 290		2600 - 3700	3600 ± 300		3420 ± 240	
U*	nq		2,2 - 3,3	3,4 ± 0,9		3***	
V*	nq		59 - 73	113 ± 20		112 ± 5	
Zn	94 ± 17		101 - 113	110 ± 17		106 ± 3	

IC95% = intervalo de confiança em nível de 5% de significância

*Analitos quantificados por ICP – MS

**Analito quantificado por FAAS

***Valor informativo do material de referência certificado

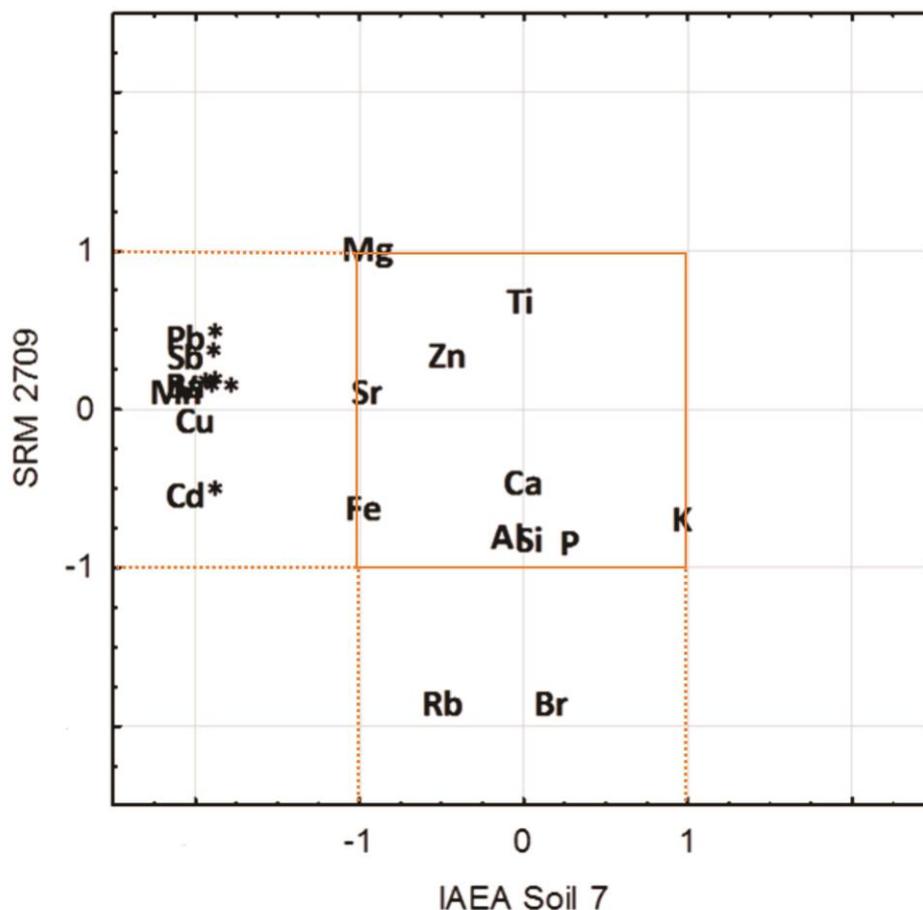
nq = não quantificado por EDXRF

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

Fonte: O Autor.

Figura 15 – Valores de Número E_n para a garantia da qualidade dos procedimentos analíticos para a determinação de elementos químicos por EDXRF, FAAS e ICP-MS em solos.

***Elementos químicos quantificados por ICP-MS. **Elemento químico quantificado por FAAS**



Fonte: O autor.

4.1.1.2 Materiais de referência para as análises químicas de folhas

Na Tabela 10 estão apresentados os valores obtidos, os valores certificados e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança para os materiais de referência certificados SRM 1547 e SRM 1570a analisados por EDXRF. As concentrações dos elementos químicos Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, P, Sr e Zn estiveram em concordância com os valores certificados do material de referência SRM 1547. Para Cu, não foi possível realizar a quantificação nesse material devido à baixa concentração de $3,4 \text{ mg kg}^{-1}$, que é inferior ao limite de detecção de 8 mg kg^{-1} . Fósforo não possui valor certificado para o material de referência certificado SRM 1547. Contudo, o valor obtido para esse elemento químico de $5.400 \text{ mg kg}^{-1} \pm 200 \text{ mg kg}^{-1}$ foi coerente com o valor certificado de

5.187 mg kg⁻¹ ± 67 mg kg⁻¹ do material de referência certificado SRM 1570a, indicando que a técnica de EDXRF foi adequada para a quantificação de P nas amostras de folhas do PNMMF.

Tabela 10 – Valores obtidos e certificados (mg kg⁻¹) e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinados nos materiais de referência certificados SRM 1547 e SRM 1570a analisados por EDXRF. n = 5

Analito	SRM 1547		SRM 1570a	
	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado
Al	394 ± 154	249 ± 8	465 ± 161	310 ± 15
Ca	15600 ± 2600	15600 ± 200	15000 ± 2600	15260 ± 660
Cu	nq	3,7 ± 0,4	11 ± 2	12,22 ± 0,86
Fe	217 ± 21	218*	236 ± 22	nd
K	23300 ± 1200	24300 ± 300	27900 ± 1200	29000 ± 260
Mg	5300 ± 1000	4320 ± 80	10000 ± 1200	9000
P	1400 ± 200	nd	5400 ± 200	5187 ± 67
Sr	57 ± 8	53 ± 4	60 ± 9	55,54 ± 0,5
Zn	23 ± 5	17,9 ± 0,4	81 ± 10	82,3 ± 3,9

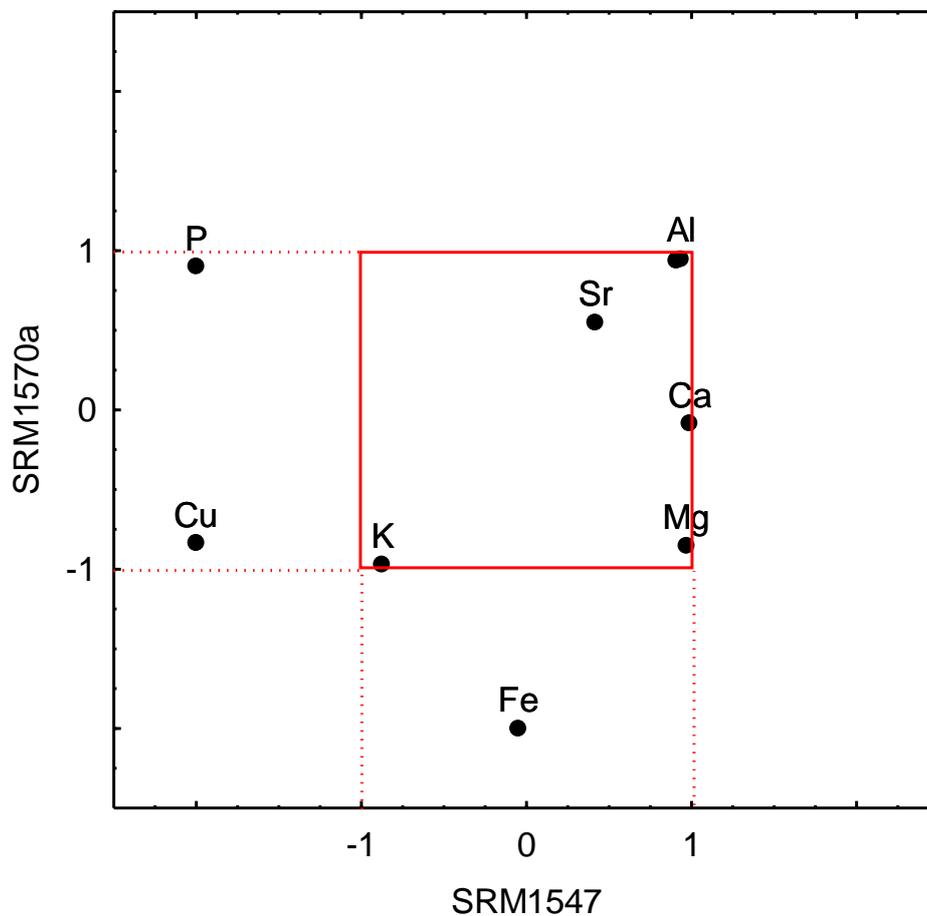
nq = não quantificado

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

Fonte: O Autor.

Na Figura 16 visualizam-se os valores de Número E_n obtidos para os materiais de referência certificados SRM 1547 e SRM 1570a. Como anteriormente explicado, não foi possível o cálculo de Número E_n para Cu e P no SRM 1547 e para Fe em SRM 1570a. Contudo, Cu e P foram quantificados no material 1570a, enquanto Fe foi determinado no SRM 1547. Todos os resultados estiveram no intervalo entre -1 e 1, indicando a qualidade do procedimento analítico para a determinação de Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, P, Sr e Zn em folhas das árvores amostradas na REMF. Foi observada a tendência de valores positivos próximos a 1 para os elementos químicos Al, Ca e Mg determinados por EDXRF no material de referência SRM 1547.

Figura 16 – Valores de Número E_n para a garantia da qualidade do procedimento analítico para a determinação de elementos químicos por EDXRF em folhas.



Fonte: O autor.

Na Tabela 11 estão apresentados os resultados da quantificação dos elementos químicos Ba, Cd, Mo, Sb e V por ICP – MS e Mn por FAAS para os materiais de referência SRM 1547 e IAEA 336. Todas as amostras tiveram resultados analíticos na faixa de concentração do material de referência.

Tabela 11 – Valores obtidos e certificados (mg kg^{-1}) e suas respectivas incertezas expandidas em nível de 95% de confiança dos elementos químicos determinados nos materiais de referência SRM 1547 e IAEA 336 analisado por ICP – MS. Manganês foi determinado por FAAS. $n = 5$

Analito	SRM 1547		IAEA-336	
	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado
Ba	nq	124 \pm 4	5,5 \pm 1,4	5,3 - 7,5
Cd	0,013 \pm 0,004	0,03	0,11 \pm 0,03	0,100 - 0,134
Mn	100 \pm 7	98 \pm 3	62 \pm 4	56 - 70
Mo	0,058 \pm 0,010	0,060 \pm 0,008	0,22 \pm 0,05	nd
Pb	0,8 \pm 0,2	0,87 \pm 0,03	4,8 \pm 1,4	4,3 - 5,5
Sb	0,017 \pm 0,005	0,02	0,08 \pm 0,02	0,063 - 0,083
Th	0,036 \pm 0,007	0,05	0,130 \pm 0,014	0,12 - 0,16
U	0,013 \pm 0,002	0,015	0,08 \pm 0,015	nd
V	0,40 \pm 0,12	0,37 \pm 0,03	1,2 \pm 0,3	1,25 - 1,69

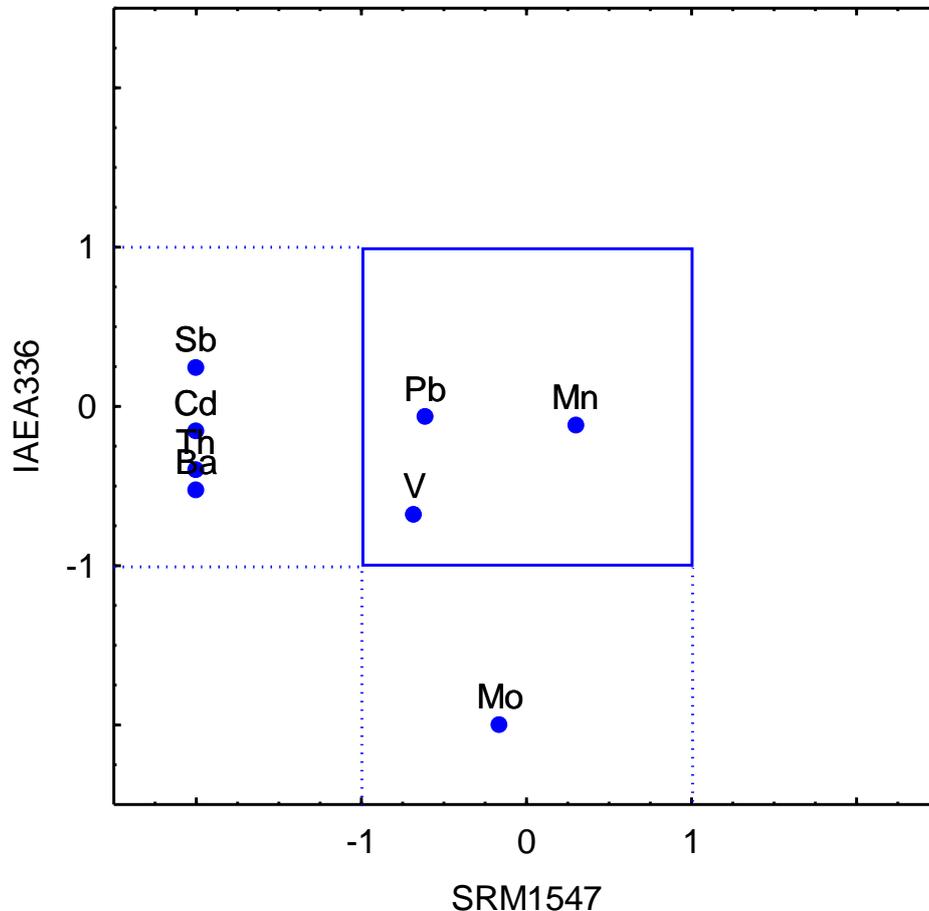
nq = não quantificado

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

Fonte: O Autor.

A Figura 17 mostra os Números E_n para os materiais de referência analisados. Como pode ser visto, todos os valores estiveram no intervalo entre -1 e 1, garantindo a qualidade do procedimento analítico para a determinação de Ba, Cd, Mo, Mn, Pb, Sb, Th e V em folhas do PNMMF. Os cálculos de Número E_n para ambos os materiais de referência foram possíveis apenas para Mn, Pb e V, entretanto, com a análise de ambos os materiais de referência, todos os elementos químicos puderam ser avaliados quanto a suas determinações por ICP-MS e FAAS.

Figura 17 – Valores de Número E_n para a garantia da qualidade dos procedimentos analíticos para a determinação de elementos químicos por ICP-MS em folhas. O elemento químico Mn foi quantificado por FAAS.



Fonte: O autor.

4.1.2 Caracterização dos elementos químicos presentes no solo do PNMMF

A escolha de espécies arbóreas para a restauração florestal é baseada na capacidade de desenvolvimento dos indivíduos e na rapidez na cobertura do solo, assim como na promoção de sucessão ecológica das espécies. França (2006) identificou algumas espécies arbóreas nativas bioacumuladoras na Floresta Ombrófila Densa do Parque Estadual Carlos Botelho, Município de Sete Barras, São Paulo, distribuídas em 9 famílias botânicas. Comparando com o levantamento florístico do PNMMF, a unidade de conservação possui quatro dessas nove famílias bioacumuladoras, favorecendo, assim, a comparabilidade dos resultados. Tanto espécies nativas como exóticas podem ser adequadamente manejadas para atingir o objetivo básico da restauração florestal (ABREU et al., 2011). Como espécies arbóreas exóticas são

frequentes no Parque Natural Municipal Mata do Frio, optou-se pelo estudo das diferenças entre árvores nativas e exóticas na concentração de elementos químicos para o solo, as folhas e a transferência dos elementos químicos no sistema solo-vegetação.

4.1.2.1 Espécies nativas

A Tabela 12 apresenta as médias das concentrações (mg kg^{-1}) dos elementos químicos determinados nos solos sob a projeção da copa das árvores nativas do PNMMF. De modo geral, os solos foram caracterizados por baixas concentrações de nutrientes como Ca, K (limite de detecção de 2.600 mg kg^{-1}), Mg ($< 3.600 \text{ mg kg}^{-1}$) e Zn. Detectou-se alta concentração de U de 26 mg kg^{-1} no solo sob a projeção da copa de um indivíduo de *Luehea* sp., cerca de nove vezes superior à média de $3,1 \text{ mg kg}^{-1}$. A variabilidade foi estimada a partir dos coeficientes de variação (Tabela 12) com valores maiores que 40% para Cd, Mo, Sb e U.

Tabela 12 – Concentrações médias (mg kg^{-1}), mediana, valores máximos (Max) e mínimos (Min) e coeficiente de variação (CV%) dos elementos químicos no solo das árvores nativas do PNMMF.

	Al	Ba	Ca	Cd	Cu	Fe	Mn	Mo
Média	41400	249	3100	0,14	57	13300	414	1,6
Mediana	37500	226	2700	0,10	61	12400	382	1,3
Max	62300	523	4640	0,4	74	20900	679	5
Min	24200	118	2550	0,08	24	8530	121	0,4
CV%	27	39	20	55	23	25	39	68
N	25	25	17	16	25	25	25	17
	P	Pb	Sb	Sr	Th	U	V	Zn
Média	399	11	0,7	27	12	3,1	142	49
Mediana	399	11	0,5	27	11	1,9	145	47
Max	405	21	2	27	19	26	193	59
Min	397	6	0,2	27	7	0,9	86	44
CV%	0,5	37	87	-	31	164	19	10
n	25	25	25	1	25	23	21	25

Fonte: O Autor.

4.1.2.2 Espécies exóticas

A Tabela 13 apresenta as médias das concentrações (mg kg^{-1}) dos elementos químicos determinados nos solos sob a projeção da copa das árvores exóticas do PNMMF. As concentrações de Ca e os elementos traços associados Ba e Sr aumentaram consistentemente nos solos das plantas exóticas. Tal fenômeno pode estar associado às técnicas rudimentares de agricultura empregadas pelos usuários da área, em que se percebe um sistema agroflorestal com a utilização de fogo para o controle da vegetação herbácea. Com relação aos elementos tóxicos, apenas Sb apresentou valor mais elevado, atingindo 9 mg kg^{-1} sob a projeção da copa de um dos cajueiros – *Anacardium* sp. amostrados. Isso pode ser devido à utilização de material geológico externo durante a construção da pequena barragem na área estudada. Além disso, observou-se maior variabilidade para os solos das espécies exóticas com exceção dos elementos Al, Cu, Fe, P, Sr, V e Zn. As técnicas agrícolas utilizadas pelos agricultores familiares podem estar causando impactos na distribuição dos elementos químicos no solo.

Tabela 13 – Concentrações médias (mg kg^{-1}), mediana, valores máximos (Max) e mínimos (Min) e coeficiente de variação (CV%) dos elementos químicos no solo das árvores exóticas do PNMMF.

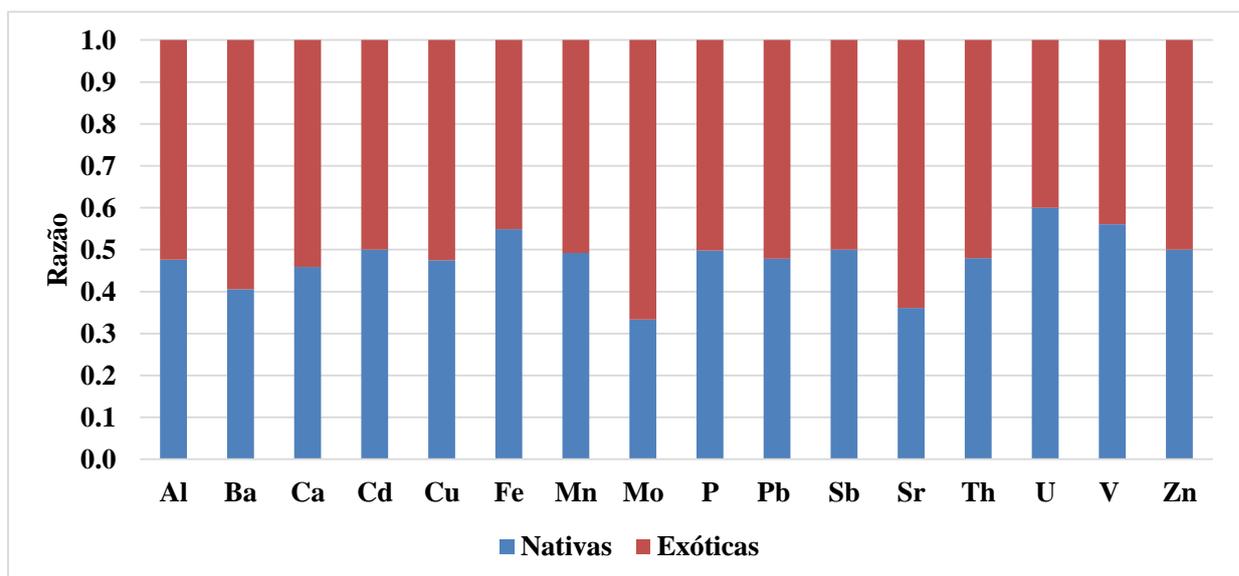
	Al	Ba	Ca	Cd	Cu	Fe	Mn	Mo
Média	45500	365	3740	0,15	63	10900	427	2
Mediana	41100	301	2960	0,13	64	11100	383	1,9
Max	77300	816	8330	0,3	79	17000	847	6
Min	18000	158	2560	0,08	40	7100	187	0,9
CV%	37	48	45	51	13	27	44	60
N	20	20	15	15	20	20	20	18
	P	Pb	Sb	Sr	Th	U	V	Zn
Média	402	12	1,3	42	13	2	117	50
Mediana	400	12	0,7	42	12	2	112	49
Max	418	20	9	54	35	6	190	58
Min	397	3	0,2	28	6	0,9	51	45
CV%	1	44	153	24	50	57	33	7
n	20	20	20	7	20	19	16	18

Fonte: O Autor.

4.1.2.3 Comparação dos resultados encontrados com outros solos florestais

A Figura 18 apresenta as principais diferenças para os elementos químicos quantificados nos solos das espécies nativas e exóticas. Comparando o solo na projeção da copa das árvores entre as espécies nativas e exóticas no PNMMF, obtiveram-se concentrações médias mais elevadas para grande parte dos elementos químicos nos solos sob as projeções das copas das árvores nas plantas exóticas, ao passo que as concentrações de Fe, U e V foram maiores nos solos das espécies nativas. Para os elementos químicos Cd, Mn, P e Zn, foram observados valores aproximados entre os solos das plantas nativas e exóticas. As plantas nativas estudadas no PNMMF encontram-se em uma área menos antropizada, já as espécies exóticas localizam-se ao redor do pequeno açude na parte mais baixa do PNMMF. O manejo nessa área pode justificar o fato do solo sob a projeção da copa das árvores exóticas estarem mais enriquecido em Ba, Ca, Mo e Sr que o solo das plantas nativas.

Figura 18 – Impressão digital (“fingerprint”) dos grupos de solos analisados no PNMMF.



Fonte: O autor.

Silva Neto (2015) quantificou os elementos químicos presentes em solos do Refúgio Ecológico Charles Darwin - RECD (Tabela 12), unidade de conservação também localizada na Região Metropolitana do Recife - RMR, que se distancia aproximadamente 14 km do PNMMF. As duas unidades apresentam características semelhantes quanto às condições ambientais. O estudo conduzido por Silva Neto (2015) identificou duas áreas distintas quanto à presença de

espécies nativas e exóticas. A parte alta da RECD encontra-se em um estágio mais avançado de regeneração com predominância de espécies nativas, sendo assim, os valores obtidos por Silva Neto (2015) foram considerados como padrões de referência para estudos de recuperação florestal na RMR.

Tabela 14 – Concentrações médias e máximas (mg kg⁻¹) de elementos químicos determinados nos solos do RECD.

	Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mn	P
Média	96000	3,3	0,07	13	20000	150	270
Máximo	140000	5,9	0,13	18	34000	170	270
	Sb	Sr	Th	U	V	Zn	
Média	0,6	53	11	2,3	380	51	
Máximo	2,8	81	16	3,4	480	60	

Fonte: Adaptado de Silva Neto (2015)

Comparando os valores encontrados no PNMMF com os valores obtidos da Tabela 14, as concentrações de Al, Fe, Sr e V apresentaram valores inferiores aos encontrados na RECD, indicando diferentes tipos de solos. Já para os elementos químicos Cd, Cu, Mn, P e Sb, os valores encontrados no PNMMF foram superiores aos da RECD. Entretanto, observaram-se semelhanças para Th, U e Zn.

A Tabela 15 apresenta a comparação entre as concentrações médias dos solos sob a projeção da copa das árvores nativas e exóticas do PNMMF, diferenciando-se entre o valor total e o valor estimado para cada elemento químico, bem como os valores normativos para solos do estado de Pernambuco (CPRH nº 007/2014) e os valores de prevenção e investigação para solos da resolução CONAMA (CONAMA nº 420/2009). O valor médio para Ba, Cd, Cu, Mo, Pb, Sb, V e Zn estiveram abaixo dos valores de prevenção segundo a resolução CONAMA (Tabela 15). Comparando os resultados encontrados no PNMMF com as concentrações adequadas de elementos químicos (Instrução Normativa CPRH nº 007/2014), os elementos químicos Ba, Cu, Sb, V e Zn dos solos do PNMMF apresentaram valores médios superiores às respectivas concentrações de 84 mg kg⁻¹, 5 mg kg⁻¹, 0,2 mg kg⁻¹, 24 mg kg⁻¹ e 35 mg kg⁻¹, enquanto que Pb apresentou teor médio no solo do PNMMF inferior ao valor normativo estadual.

Tabela 15 – Concentrações médias (mg kg⁻¹) para os solos das plantas nativas e exóticas do PNMMF. Valores da Instrução normativa CPRH n° 007/2014 e resolução CONAMA n° 420/2009

Analito	Solos do PNMMF				Valores normativos CPRH	Valores CONAMA	
	Espécies nativas		Espécies exóticas			Prevenção	Investigação
	Total	Estimado*	Total	Estimado*			
Ba	249	102	365	150	84	150	300
Cd	0,10	nc	0,10	nc	0,5	1,3	3
Cu	57	52	63	58	5	60	200
Mo	1,0	nc	2	nc	0,5	30	50
Pb	11	7,6	12	8,3	13	72	180
Sb	1,0	0,44	1,0	0,44	0,2	2	5
V	120	66	94	52	24	-	-
Zn	49	46	50	47	35	300	450

*Valor estimado da fração extraível do solo de cada elemento químico com base nos dados do material de referência SRM 2709.

nc = não calculado.

Fonte: O Autor.

Os valores de Cu (52 mg kg⁻¹ nativa e 58 mg kg⁻¹ exótica) dos solos no PNMMF foram aproximados do limite de prevenção de 60 mg kg⁻¹ estabelecido pela resolução CONAMA n° 420 de 2009. O elemento químico Ba também apresentou valores médios para os solos de 150 mg kg⁻¹, valor estimado para prevenção (150 mg kg⁻¹). A diferença entre a composição do solo sobre a projeção da copa das árvores entre espécies nativas e exóticas é relevante, pois, tais elementos químicos estão sendo provavelmente ciclados no sistema solo-plantas. Nesse contexto, Ba e V foram os elementos que apresentaram a maior diferença entre os solos das espécies nativas e exóticas (Tabela 15).

O elemento bário não foi determinado no RECD, portanto, a comparação foi realizada com base nos valores propostos por França (2006), apresentando valor alto para os solos da Floresta Ombrófila Densa do Parque Estadual Carlos Botelho – PECB com valores médios de 1.250 mg kg⁻¹ conforme mostra a Tabela 16. No PECB, predominam cambissolos com textura argilosa ou areno-argilosa, variando de profundos a pouco profundos provenientes de rochas graníticas (RODRIGUES, 2005) com concentrações de Ba da ordem de 1.800 mg kg⁻¹ (FRANÇA, 2006). Desse modo, as diferenças encontradas podem ser explicadas devido às diferentes composições químicas das rochas-mãe e a condição ambiental de formação dos solos, como podemos perceber na diferença entre a fração total do elemento no solo e a fração lixiviada (Tabela 15). Vale ressaltar que os valores de Zn dos solos do PECB foram bastante inferiores aos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA.

Tabela 16 – Concentrações médias e mediana (mg kg^{-1}) dos elementos químicos nos solos da parcela permanente do Parque Estadual Carlos Botelho – PECB.

Solo	Ba	Fe	K	Sr	Th	Zn
Média	1250	24200	29700	310	15,2	36,5
Mediana	1290	24200	31100	314	15,2	34,9

Fonte: Adaptado de França (2006)

4.1.3 Caracterização dos elementos químicos presentes na folha das árvores do PNMMF

4.1.3.1 Espécies nativas

A Tabela 15 apresenta as concentrações médias, máximas, mínimas e medianas (mg kg^{-1}) dos elementos químicos determinados nas folhas das árvores nativas do PNMMF. De acordo com os coeficientes de variação, alta variabilidade foi observada para grande parte dos elementos químicos determinados com exceção de Al, Ca, Cu e V (Tabela 17). Vanádio foi determinado em apenas quatro amostras dos 25 indivíduos analisados.

4.1.3.2 Espécies exóticas

A Tabela 18 mostra a estatística descritiva das concentrações (mg kg^{-1}) dos elementos químicos determinados nas folhas das árvores exóticas amostradas no PNMMF. A variabilidade foi menor para os elementos químicos Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Sb e Zn (coeficiente de variação menor que 40%). As concentrações de V ficaram abaixo da concentração mínima determinável de $0,08 \text{ mg kg}^{-1}$ para todas as folhas das plantas exóticas analisadas.

Tabela 17 – Concentrações médias (mg kg⁻¹), medianas, máximas (max), mínimas (min) e coeficiente de variação dos elementos químicos nas folhas das plantas nativas do PNMMF

	Al	Ba	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn
Média	254	9	16100	0,02	11	87	7940	5400	55
Mediana	241	7	7950	0,012	11	57	7950	4540	34
Max	465	20	19300	0,13	12	317	19300	13800	165
Min	108	0,4	2800	0,003	7	24	2800	2010	10
CV%	30	68	25	127	9	82	50	55	80
n	25	25	24	24	25	22	19	25	25
	Mo	P	Pb	Sb	Sr	Th	U	V	Zn
Média	0,23	910	0,5	0,018	77	0,07	0,018	0,11	43
Mediana	0,13	801	0,4	0,015	71	0,06	0,016	0,11	36
Max	1,1	3180	1,1	0,05	163	0,2	0,04	0,13	86
Min	0,03	117	0,05	0,007	23	0,009	0,003	0,09	24
CV%	111	81	60	57	51	83	62	17	41
n	25	15	24	25	25	22	25	4	25

Fonte: O Autor.

Tabela 18 – Concentrações médias (mg kg⁻¹), medianas, máximas (max), mínimas (min) e coeficiente de variação dos elementos químicos nas folhas das plantas exóticas do PNMMF

	Al	Ba	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn
Média	269	9	15700	0,009	11	50	8300	4740	50
Mediana	243	7	15100	0,007	12	51	7900	5140	42
Max	498	22	24600	0,02	13	82	14500	6670	126
Min	161	1,0	9120	0,003	9	28	3900	2660	12
CV%	37	71	31	73	9	29	31	26	67
n	20	18	15	15	20	17	18	20	20
	Mo	P	Pb	Sb	Sr	Th	U	V	Zn
Média	0,3	581	0,2	0,009	39	0,05	0,04	<0,08	36
Mediana	0,2	520	0,16	0,009	34	0,03	0,009	-	37
Max	1,0	912	0,6	0,013	118	0,2	0,5	-	53
Min	0,014	386	0,06	0,004	15	0,005	0,002	-	25
CV%	85	28	78	29	61	136	278	-	21
n	22	18	17	20	20	13	20	-	20

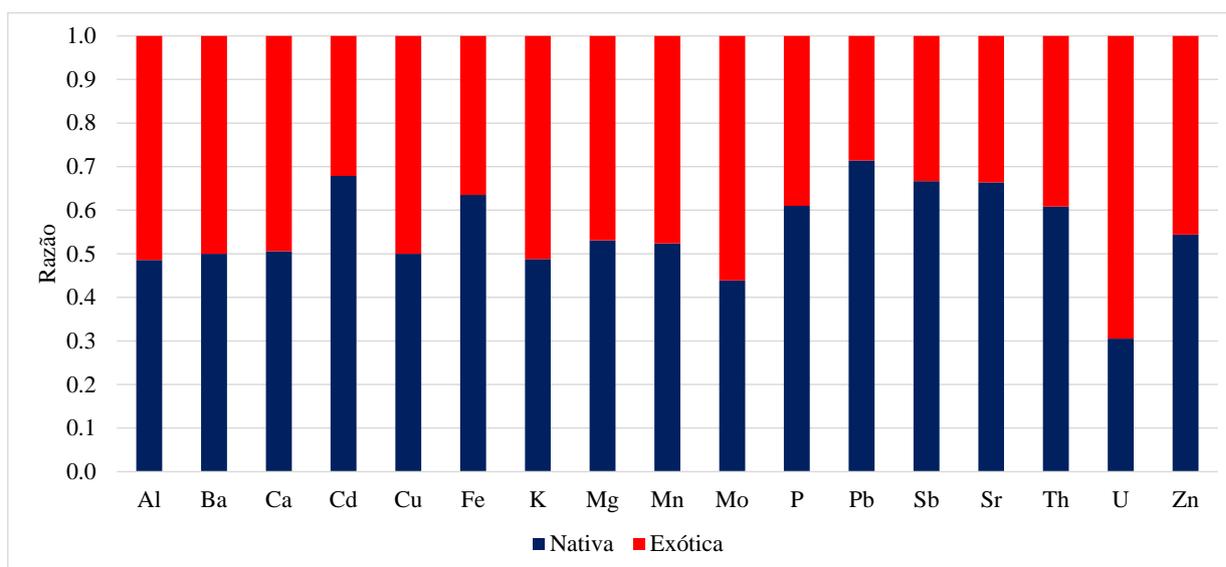
Fonte: O Autor

4.1.3.3 Comparação dos resultados da vegetação com demais valores da literatura

A impressão digital dos grupos de vegetação está na Figura 19, em que claramente é percebida a tendência das espécies nativas apresentarem maiores concentrações dos elementos químicos. Pôde-se observar que as concentrações de Ca, Fe, Mg, P, Sr, Th e Zn foram maiores nas plantas nativas, com destaque para Ca com valor de $16.100 \text{ mg kg}^{-1}$ nas nativas e $15.700 \text{ mg kg}^{-1}$ nas exóticas, Fe com 87 mg kg^{-1} nas nativas e 50 mg kg^{-1} nas exóticas e Sr com 77 mg kg^{-1} nas nativas e 39 mg kg^{-1} nas plantas exóticas. Com os resultados de Cd, Pb e Sb, corroborou-se a hipótese que as plantas nativas têm mais dificuldade em evitar elementos químicos que podem ser prejudiciais ao seu metabolismo e desenvolvimento. Esse pode ser um dos motivos pela grande adaptabilidade das espécies exóticas para o clima tropical.

Apenas Mo e U foram superiores nas folhas das espécies exóticas. Principalmente para U, o valor máximo encontrado foi $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para um indivíduo de *Syzygium cumini* – azeitona preta, o que contribuiu para as diferenças observadas entre as folhas dos grupos de vegetação.

Figura 19 – Impressão digital (“fingerprint”) dos grupos de vegetação analisados no PNMMF.



Fonte: O autor.

Não há legislação vigente sobre os valores normativos para a vegetação brasileira, por isso, foram utilizados os valores encontrados por Souza Neto (2015) para a vegetação nativa do Refúgio Ecológico Charles Darwin – RECD (Tabela 19).

Tabela 19 – Concentrações (mg kg⁻¹) máximas (Max) e mínimas (Min) de elementos químicos determinadas em folhas de espécies nativas de fanerógamas do RECD e do PNMMF.

Unidade de conservação		Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Sr	Th	U	Zn
RECD -	Max	23000	0,05	8,4	130	9800	8300	230	130	0,03	0,012	140
Fanerógamas	Min	5620	0,004	6,4	36	4950	1750	15	26	0,006	0,003	24
PNMMF -	Max	19300	0,13	12	317	19300	13800	165	163	0,2	0,13	86
Nativas	Min	2800	0,003	7	24	2800	2010	10	23	0,009	0,09	24
PNMMF -	Max	24600	0,02	13	82	14500	6670	126	118	0,2	0,5	53
Exóticas	Min	9120	0,003	9	28	3900	2660	12	15	0,005	0,002	25

Fonte: Adaptado de Silva Neto (2015)

Comparando com os valores da Tabela 19, os valores máximos de Cd, Cu, K, Mg, Mn e Sr determinados nas folhas das espécies nativas e exóticas do PNMMF excederam as faixas de concentrações obtidas para a vegetação de fanerógamas do RECD. Para Ca, apenas as espécies exóticas do PNMMF excederam o valor de 23.000 mg kg⁻¹ obtido nas folhas das árvores do RECD. As espécies arbóreas do RECD estão num ecossistema mais estável, deste modo, é possível afirmar que a absorção e manutenção dos elementos químicos pelas espécies do PNMMF tendem a aproximarem dos valores do RECD. Se as plantas do PNMMF tenderem aos valores de RECD, um dos elementos químicos problemáticos seria Zn, pois as máximas concentrações desse elemento químico não atingiram 90 mg kg⁻¹ nas folhas das espécies nativas. Como o solo possui baixa concentração de Zn (aproximadamente 50 mg kg⁻¹), a recuperação da área teria que proporcionar aumento na transferência do elemento químico do solo para as folhas. Com a serrapilheira enriquecida de Zn, as raízes superficiais poderiam absorver prontamente Zn, aumentando a ciclagem bioquímica.

4.2 Transferência solo-folha de elementos químicos.

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/folha – FT. A Tabela 20 mostra os valores encontrados para as árvores nativas, enquanto os valores das espécies exóticas podem ser observados na Tabela 21. Os coeficientes de variação para os valores de transferência solo-folha são tipicamente elevados para ecossistemas naturais (FRANÇA et al., 2007). Para esse estudo, utilizou-se das concentrações mínimas determináveis (limite de detecção) no solo para a estimativa de transferência solo-folha para os elementos químicos K e Mg.

Tabela 20 – Fator de transferência médias, medianas, valores máximos (Max) e mínimos (Min) e coeficiente de variação dos fatores de transferência solo-planta das espécies nativas do PNMMF.

	Al	Ba	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn
Média	0,007	0,3	6	0,2	0,2	0,006	2,5	1,5	0,16
Mediana	0,006	0,07	5	0,12	0,17	0,005	-	-	0,10
Máxima	0,015	2	13	1,5	0,5	0,03	-	-	0,6
Mínima	0,003	0,003	2	0,016	0,11	0,0010	-	-	0,016
CV%	42	212	54	156	38	97	-	-	93
n	25	25	18	16	25	24	-	-	25
	Mo	P	Pb	Sb	Sr	Th	U	V	Zn
Média	0,18	1,7	0,002	0,05	2	0,006	0,009	0,0008	0,7
Mediana	0,13	1,0	0,0016	0,04	-	0,004	0,007	0,0009	0,5
Máxima	0,6	8	0,009	0,2	-	0,019	0,03	0,0009	2
Mínima	0,016	0,3	0,00015	0,005	-	0,0005	0,0009	0,0006	0,3
CV%	80	100	87	108	-	89	66	16	67
n	18	24	24	25	-	22	23	4	25

Fonte: O Autor.

Tabela 21 – Fatores de transferência médias, medianas, valores máximos (Max) e mínimos (Min) e coeficiente de variação dos fatores de transferência solo-planta das espécies exóticas do PNMMF.

	Al	Ba	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn
Média	0,007	0,4	4	0,06	0,18	0,004	3	1,3	0,15
Mediana	0,006	0,08	4	0,04	0,18	0,004	-	-	0,11
Max	0,014	4	7	0,2	0,23	0,009	-	-	0,4
Min	0,003	0,02	1,6	0,006	0,13	0,002	-	-	0,018
CV	54	229	47	92	11	42	-	-	75
n	20	18	15	18	20	20	-	-	20
	Mo	P	Pb	Sb	Sr	Th	U	V	Zn
Média	0,2	1,4	0,0008	0,017	1,3	0,004	0,016	0,0012	0,5
Mediana	0,11	1,3	0,0005	0,017	1,2	0,002	0,005	-	0,5
Max	1,5	2	0,0032	0,04	2	0,018	0,16	-	0,7
Min	0,002	0,8	0,00010	0,0010	1,02	0,0002	0,0007	-	0,3
CV	138	31	103	78	32	125	226	-	24
n	19	20	18	20	6	12	19	-	19

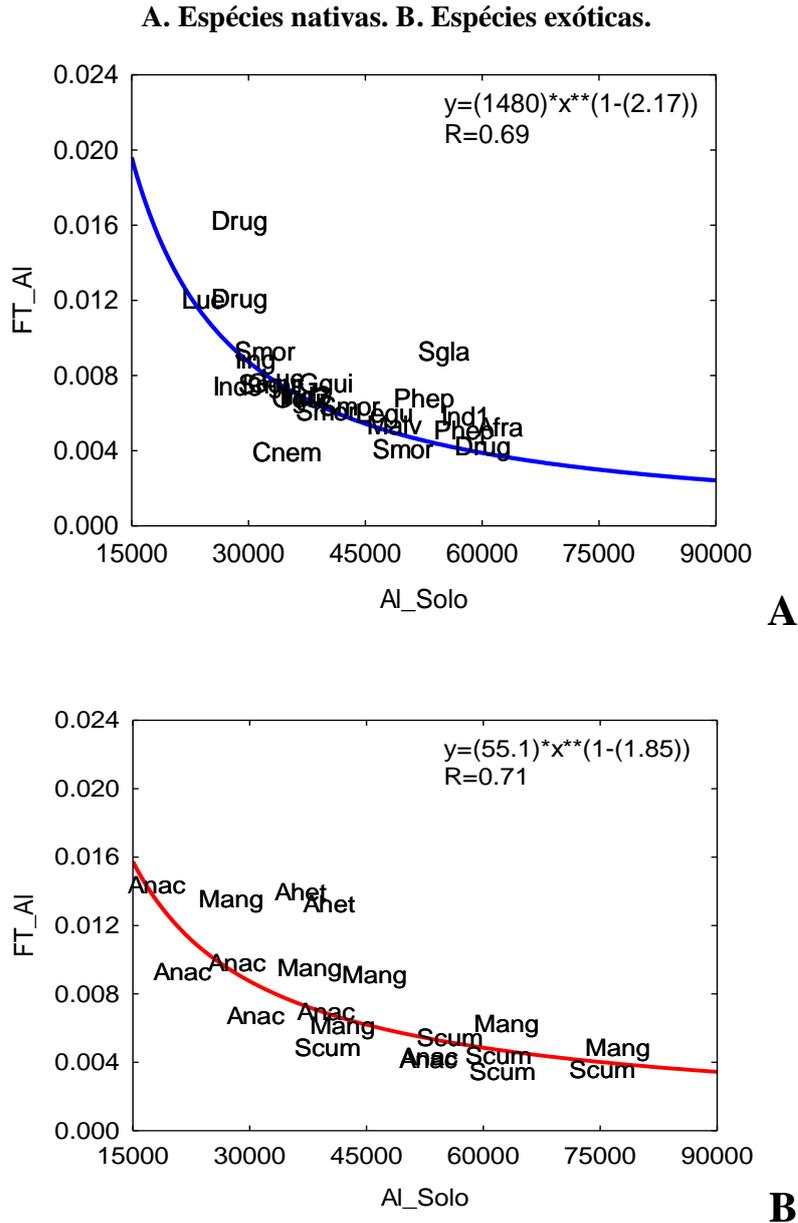
Fonte: O Autor.

Os valores de FT de Ca foram maiores para as plantas exóticas do que aqueles estimados para as plantas nativas. O valor encontrado de FT=4,3 por Silva Neto (2015) no RECD foi inferior àqueles das espécies nativas do PNMMF. Contudo, foi praticamente idêntico com relação aos indivíduos das espécies exóticas. Para o elemento químico K, o valor de FT=2,0 para as plantas nativas na RNMMF foi levemente superior ao valor médio de FT=3,0, obtido para as plantas exóticas. No RECD, o valor médio de K atingiu 57, indicando diferença significativa na transferência desse nutriente. Para Mg, não foram observadas grandes diferenças para os valores de FT das espécies nativas FT=2, exóticas FT=1 e aquelas do RECD FT=2,6. Para Sr, as espécies nativas apresentaram valor médio de FT=8,0, superior àqueles encontrados nas espécies exóticas FT=2,0 e nas espécies nativas do RECD FT=1,9. Para Zn, os valores foram muito parecidos para as espécies nativas e exóticas do PNMMF e para as plantas da RECD. De fato, a maior transferência desses elementos químicos do solo para as plantas indica limitação da disponibilidade para o ecossistema em questão.

4.3 Modelos de predição

A Figura 20 apresenta o modelo de predição para a transferência de Al no sistema solo-planta. As espécies nativas e exóticas apresentaram diferenças, sendo que algumas árvores exóticas como *Syzygium cumini* – Scum e *Mangifera* sp. – Mang estão se desenvolvendo em solos ricos em Al (em torno de $75.000 \text{ mg kg}^{-1}$) conforme mostra a Figura 20-B. Aparentemente Al não é essencial para plantas e sua toxicidade é grande para espécies cultivadas (MA et al., 2001). Contudo, há estudos sobre a acumulação do elemento químico nas folhas de espécies sem dano aparente, sendo, portanto, utilizadas como característica filogenética (JANSEN et al., 2002). A espécie *Artocarpus heterophyllus* – jaqueira apresentou transferência considerável de Al para a vegetação com fatores de transferência cerca de 2 vezes maior que o valor esperado de 0,007. Como essa espécie demonstra efeitos alelopáticos (PERDOMO; MAGALHÃES, 2007), a acumulação de Al pode estar associada à sua dominância na área estudada. Manejo apropriado deve ser realizado, cogitando-se a remoção das plantas ou plantio de espécies nativas tolerantes como aquelas das Famílias Rubiaceae e Melastomataceae (JANSEN et al., 2002).

Figura 20 – Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Al (mg kg⁻¹) no PNMMF.

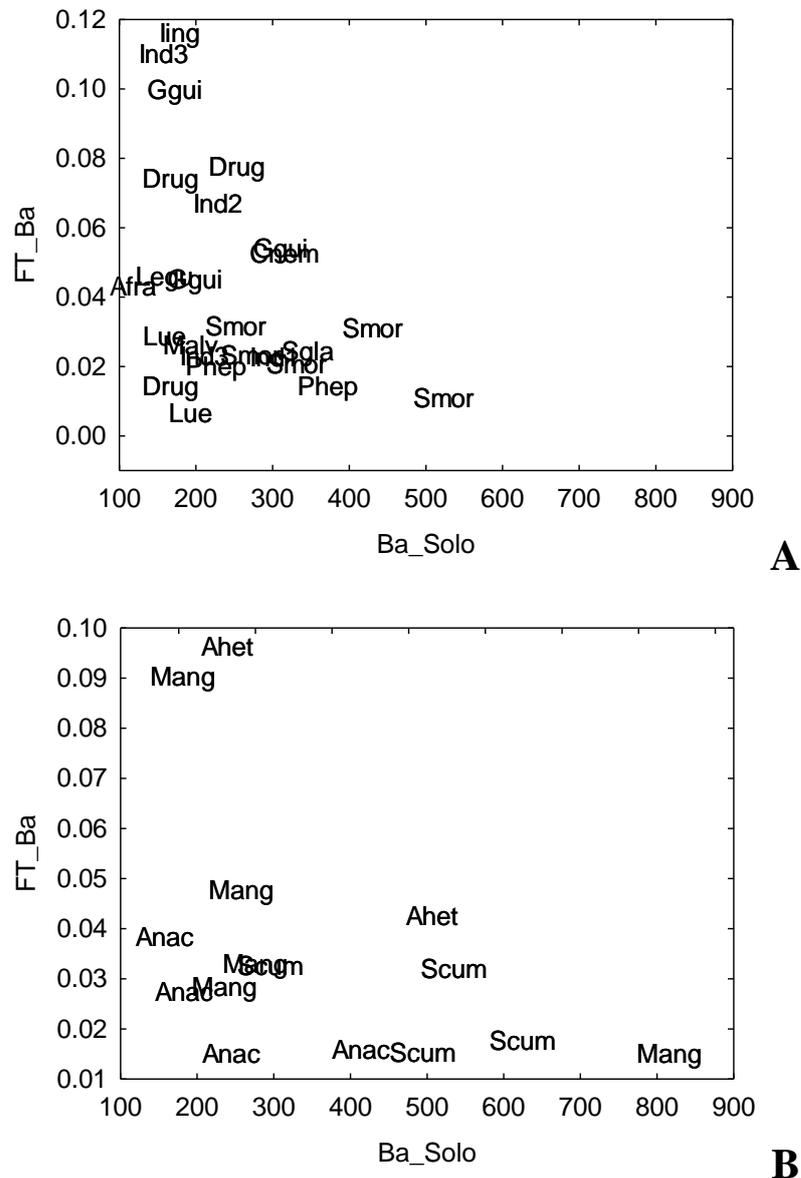


Fonte: O autor.

A Figura 21 apresenta os resultados da transferência solo-vegetação do elemento químico Ba. Não foi possível ajustar modelo de predição tanto para as espécies nativas quanto para as espécies exóticas. Mesmo assim, algumas árvores apresentaram valores de FT muito superiores. Entre as espécies nativas, altos fatores de transferência foram observados para *Davilla cf. rugosa* – Drug e *Inga inganoides* – Iing (Figura 21-A), enquanto que para as exóticas, a maior transferência ocorreu indivíduos de *A. heterophyllus* e *Mangifera* sp. (Figura 21-B).

Figura 21 – Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Ba (mg kg^{-1}) no PNMMF.

A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.

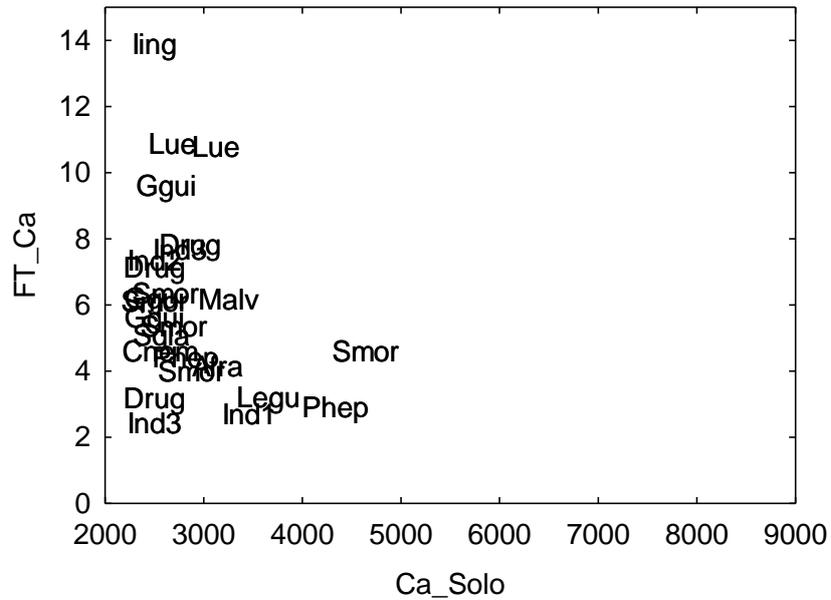


Fonte: O autor.

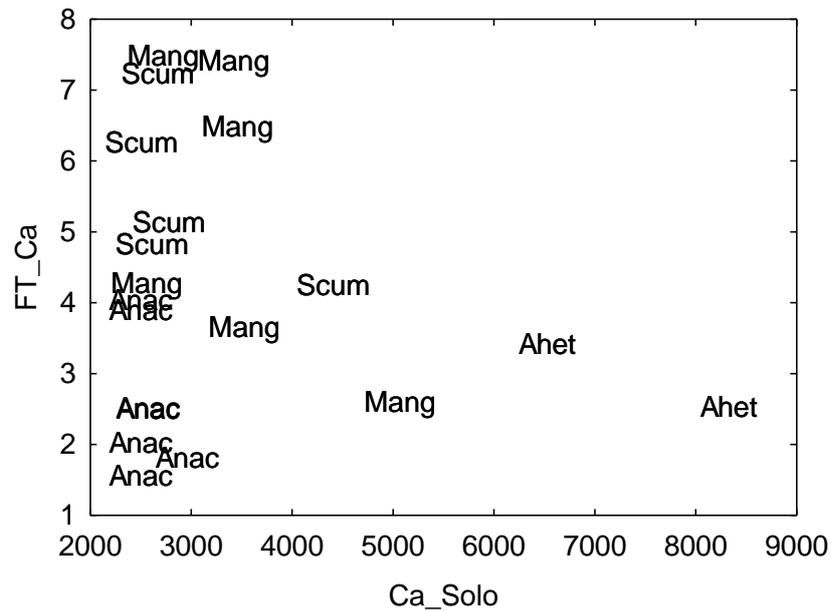
A Figura 22 apresenta a relação entre os dados de FT e as concentrações de Ca no solo. O ajuste não foi significativo, assim como ocorreu para Ba. A árvore da espécie *Inga ingoides* – ling apresentou FT maior que as demais espécies nativas. Para as espécies exóticas, mangueiras (*Mangifera sp*) e árvores de azeitona preta (*Syzygium cumini*) apresentaram valores de FT bem superiores aos demais. Os cajueiros (*Anacardium sp.* - Anac) apresentaram baixos valores de FT e bem distintos das demais espécies exóticas.

Figura 22 – Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Ca (mg kg^{-1}) no PNMMF.

A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.



A



B

Fonte: O autor.

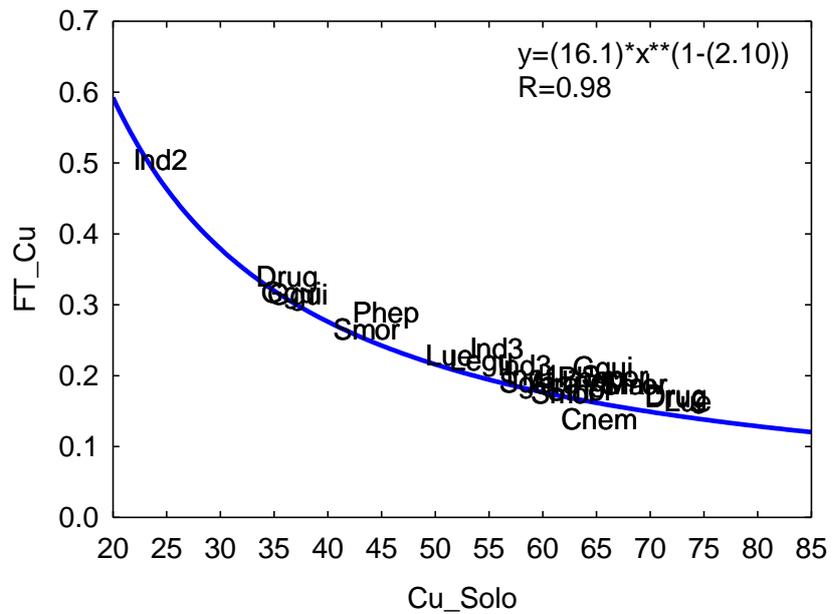
A Figura 23 apresenta os resultados de transferência para o elemento químico Cd, em que nenhum dos grupos de espécies apresentou modelo ajustado de fator de transferência. A árvore de *Clusia nemoralis* – Cnem apresentou alta concentração desse elemento químico nas folhas (Figura 23-A), enquanto que para uma espécie da família Malvaceae, a concentração de Cd no solo foi bastante superior às demais.

A Figura 24 apresenta o modelo de transferência para o elemento químico Cu, cujos valores do FT foram perfeitamente ajustados às concentrações do elemento químico nos solos. Por ser nutriente, é normal que ocorra a transferência do solo para as folhas das espécies. Para as espécies exóticas (Figura 24-B), uma árvore da espécie *Anacardium* sp. e uma de *A. heterophyllum* apresentam baixos valores de FT. Os resultados foram muito parecidos aos encontrados no RECD por Silva Neto (2015) com valores maiores de FT devido às baixas concentrações de Cu nos solos amostrados. Contudo, há a possibilidade de que Cu esteja sendo transferido em maiores quantidades nas espécies nativas do PNMMF do que no RECD, uma vez que o valor esperado de FT para a concentração de 20 mg kg^{-1} seria 0,4, enquanto que, na Mata do Frio, o valor esperado seria 0,6 (Figura 24-A).

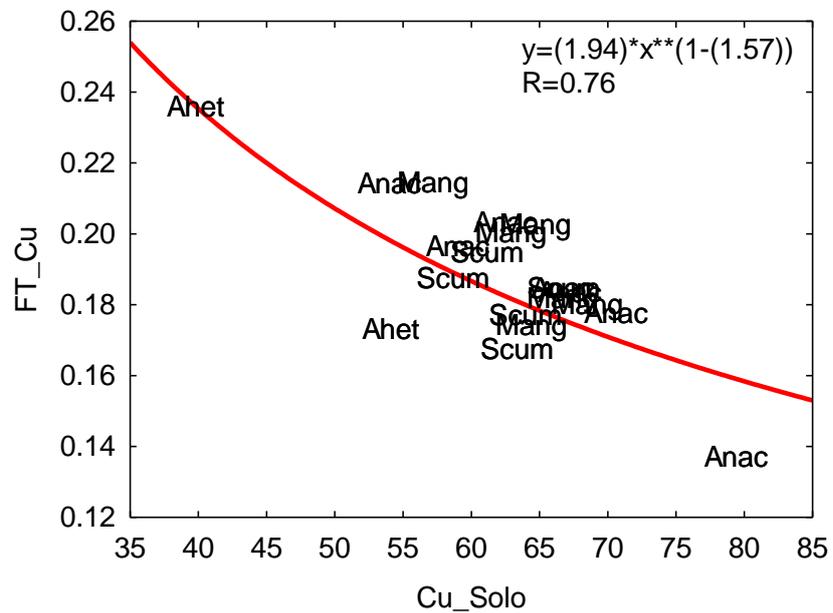
Mesmo sendo um nutriente para as plantas, a transferência de Fe no sistema solo-planta é baixa por este elemento ser um dos principais constituintes dos solos tropicais. Na Figura 25, verificam-se os resultados de FT para as plantas nativas (Figura 25-A) e exóticas (Figura 25-B), em que não foram possíveis ajustes do modelo de predição em nível de 95% de confiança. A espécie *I. ingoides* – Iing apresentou valor de FT diferenciado entre as árvores nativas. Acumulação distinta também foi notada para a invasora *Pachira aquatica* no trabalho de Silva Neto (2015) no RECD. No estudo desenvolvido no Parque Estadual da Serra do Mar – PESM por Araújo et al. (2012), Estado de São Paulo, os fatores de transferência de Fe ajustaram muito bem ao modelo, principalmente para espécies de samambaias (Família Cyatheaceae).

A principal dificuldade com relação a Fe é a contribuição da contaminação da superfície das folhas com terra aderida, cujas concentrações são altíssimas e dificultam o conhecimento exato da transferência desse elemento químico para a vegetação (FRANÇA, 2006; FERRARI et al., 2006). Como as folhas de *I. ingoides* são pilosas e apresentam nectários extraflorais na parte inferior dos folíolos, terra pode ser aderida às folhas devido à viscosidade produzida por essas estruturas. No caso das espécies exóticas, também foram encontrados valores de FT superiores para indivíduos de *Anacardium* sp. e *S. cumini* (Figura 25-B).

Figura 24 – Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Cu (mg kg^{-1}) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.



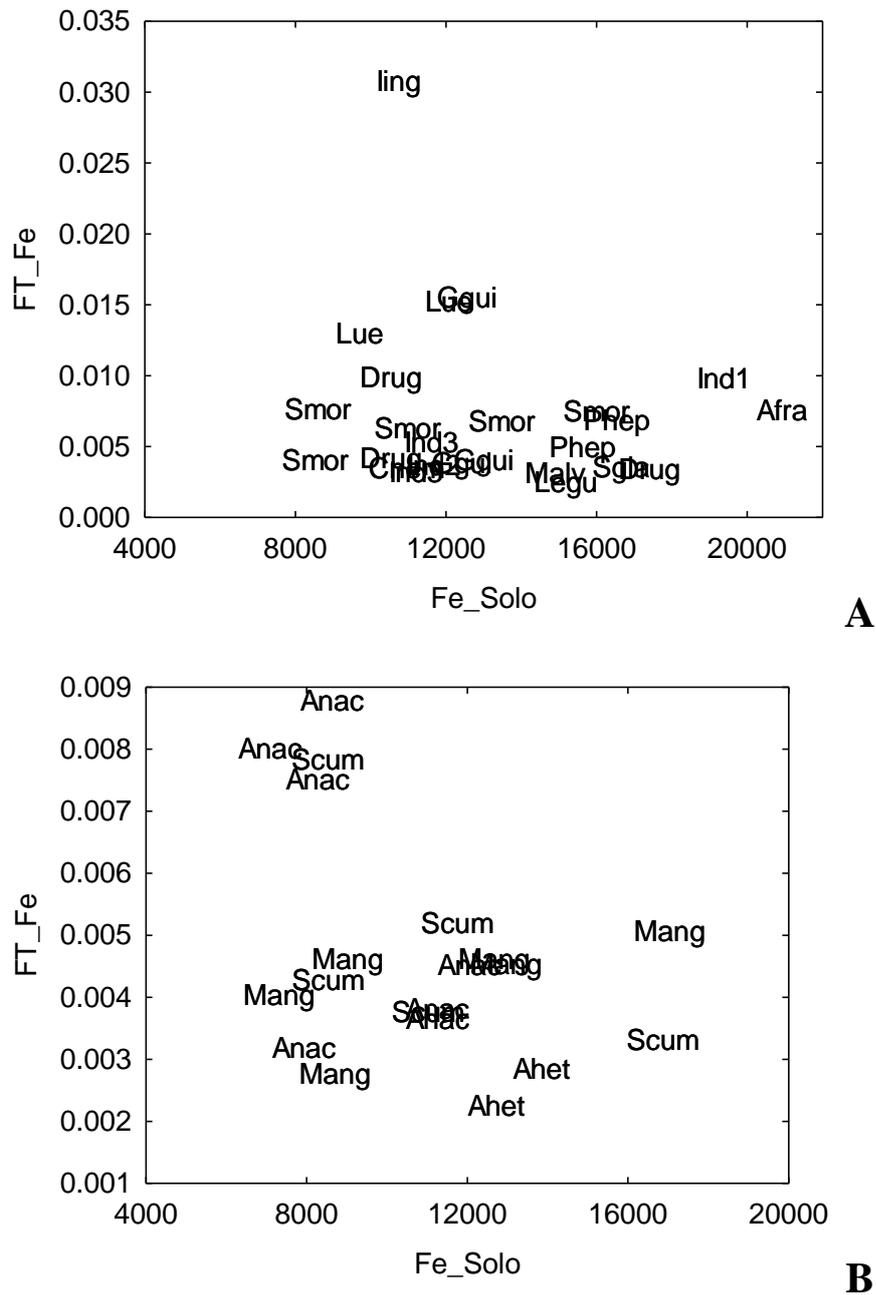
A



B

Fonte: O autor.

Figura 25 – Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Fe (mg kg^{-1}) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.

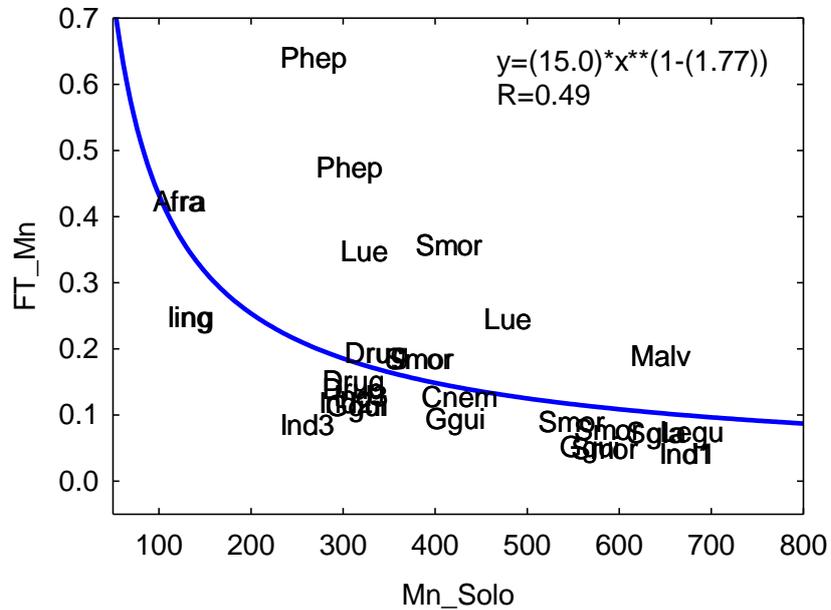


Fonte: O autor.

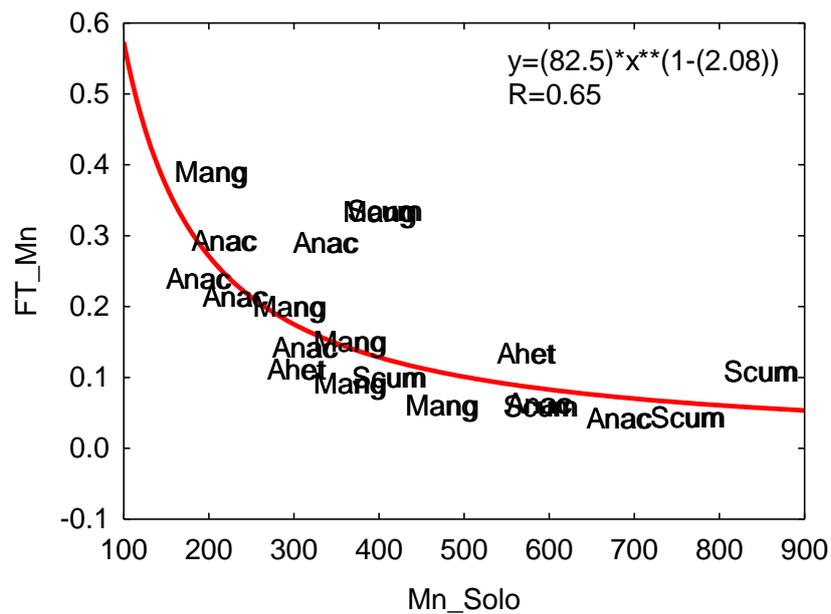
Para o elemento químico Mn (Figura 26), o modelo de predição foi ajustado com coeficiente (R) de 0,49 para as espécies nativas e 0,65 para as exóticas. Árvores das espécies *Protium heptaphyllum* – Phet, *Luehea sp.* – Lue, *Schefflera morototoni* – Smor e o indivíduo da Família Malvaceae – Malv apresentaram maiores valores de FT do que os esperados de acordo com o modelo (Figura 26-A). Os resultados indicam a presença de outro modelo formado a partir dos valores de FT das espécies acima. Para as espécies exóticas, o ajuste do modelo de

predição foi melhor com apenas um indivíduo de *S. cumini* – Scum e um de *Mangifera* sp. – Mang com valores acima do esperado (Figura 26-B).

Figura 26 – Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Mn (mg kg⁻¹) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.



A



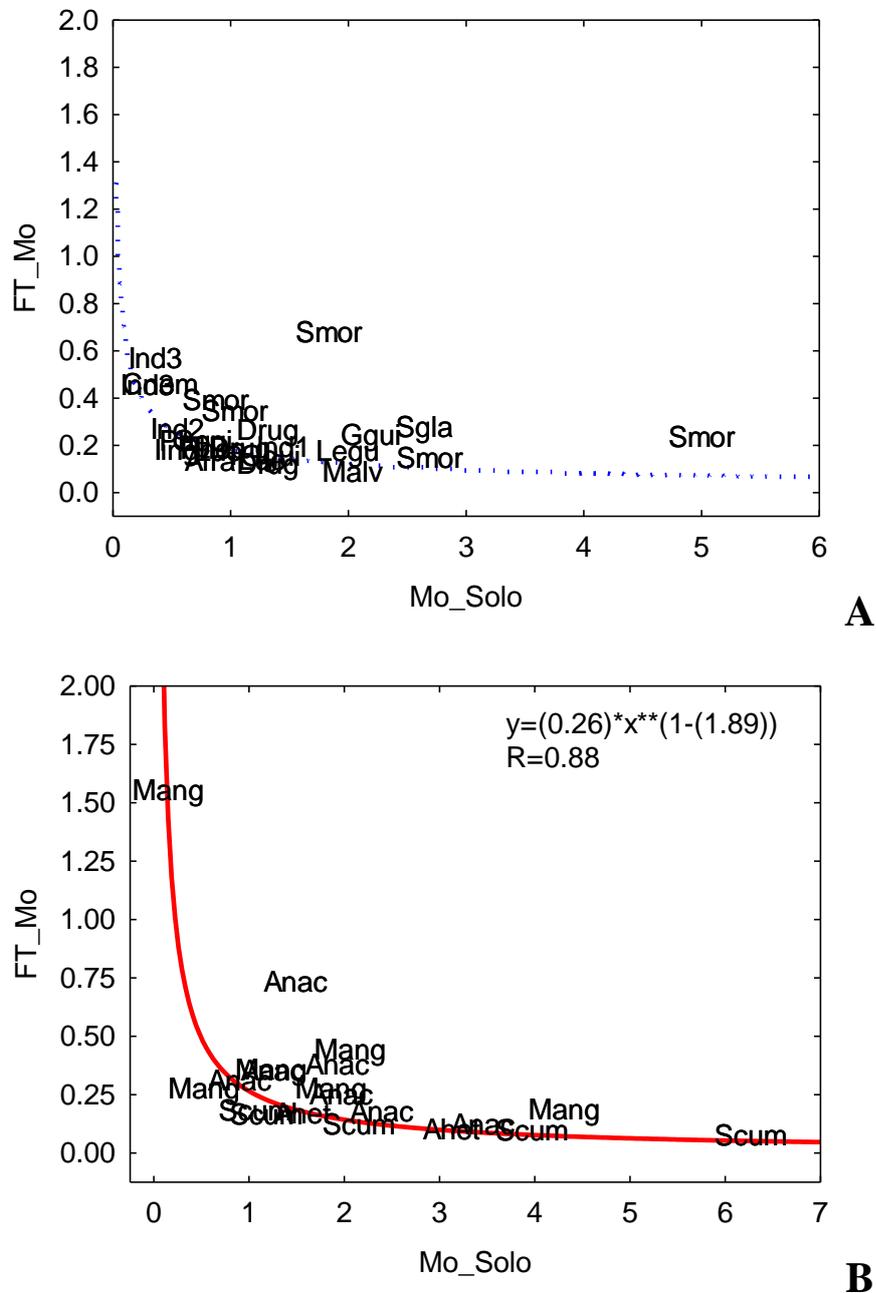
B

Fonte: O autor.

A Figura 27 apresenta o modelo de predição para a transferência do elemento químico Mo no sistema solo-vegetação. A tentativa de ajuste para as espécies nativas pode ser visualizada na Figura 27-A, que foi prejudicado pela acumulação diferenciada de *Schefflera morototoni* – Smor com valor de FT cerca de 3 vezes superior ao esperado. Apenas um

indivíduo de *Anacardium* sp. - Anac apresentou valor de FT distinto quando comparado ao modelo de predição (Figura 27-B).

Figura 27 – Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Mo (mg kg⁻¹) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.

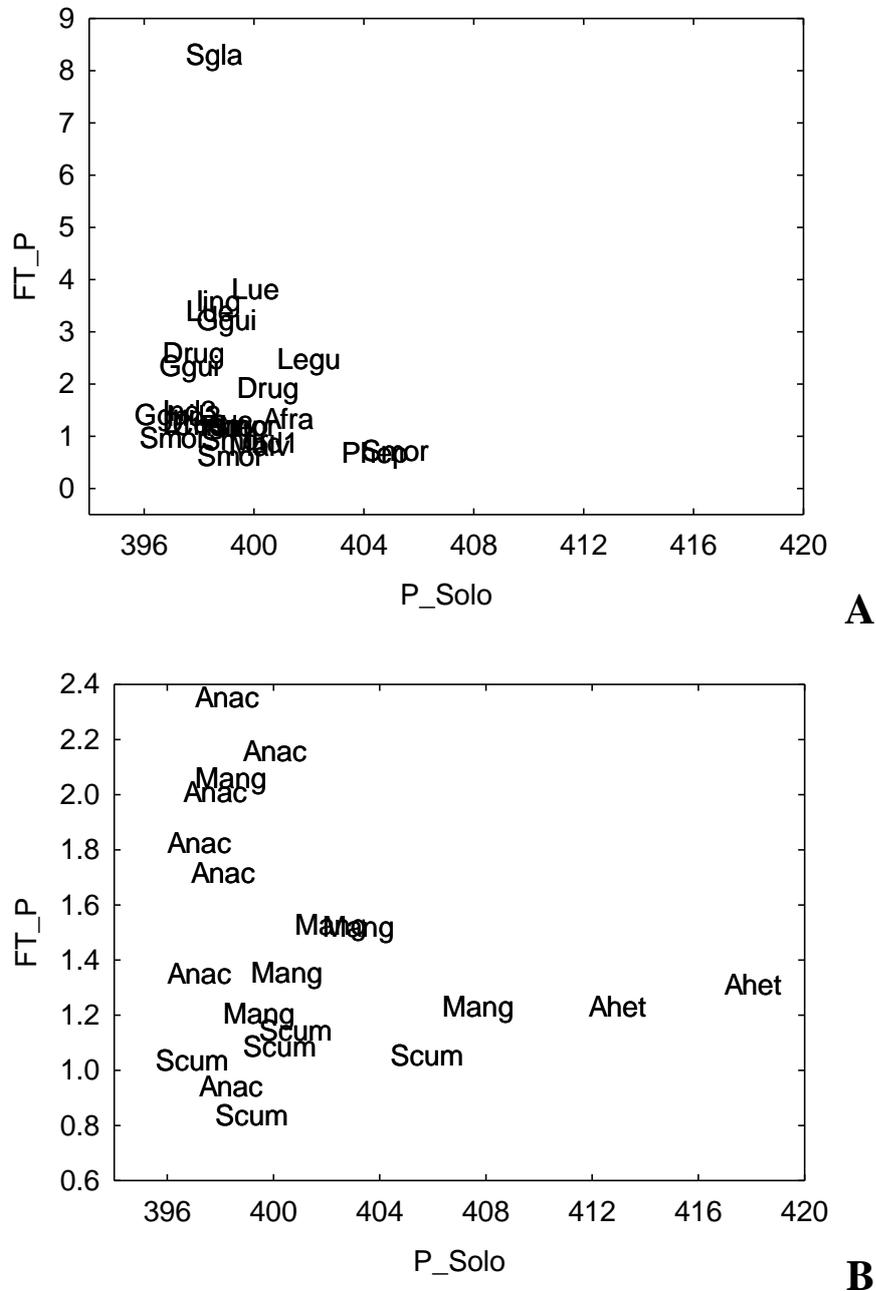


Fonte: O autor.

Para o P (Figura 28), os modelos de predição não foram ajustados nem para as espécies nativas nem para as exóticas. A transferência desse elemento químico foi marcante para *Sapium gladulosum* – Sgla (Figura 28-A), atingindo valor de FT de aproximadamente 8. Para as espécies exóticas, a acumulação foi diferenciada para indivíduos de cajueiro – Anac com

valores variando de 1,7 a 2,4 (Figura 28-B). Vale ressaltar que a absorção de P está principalmente relacionada com a presença de fungos micorrízicos (LAMBERS et al., 2013).

Figura 28 – Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de P (mg kg^{-1}) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.



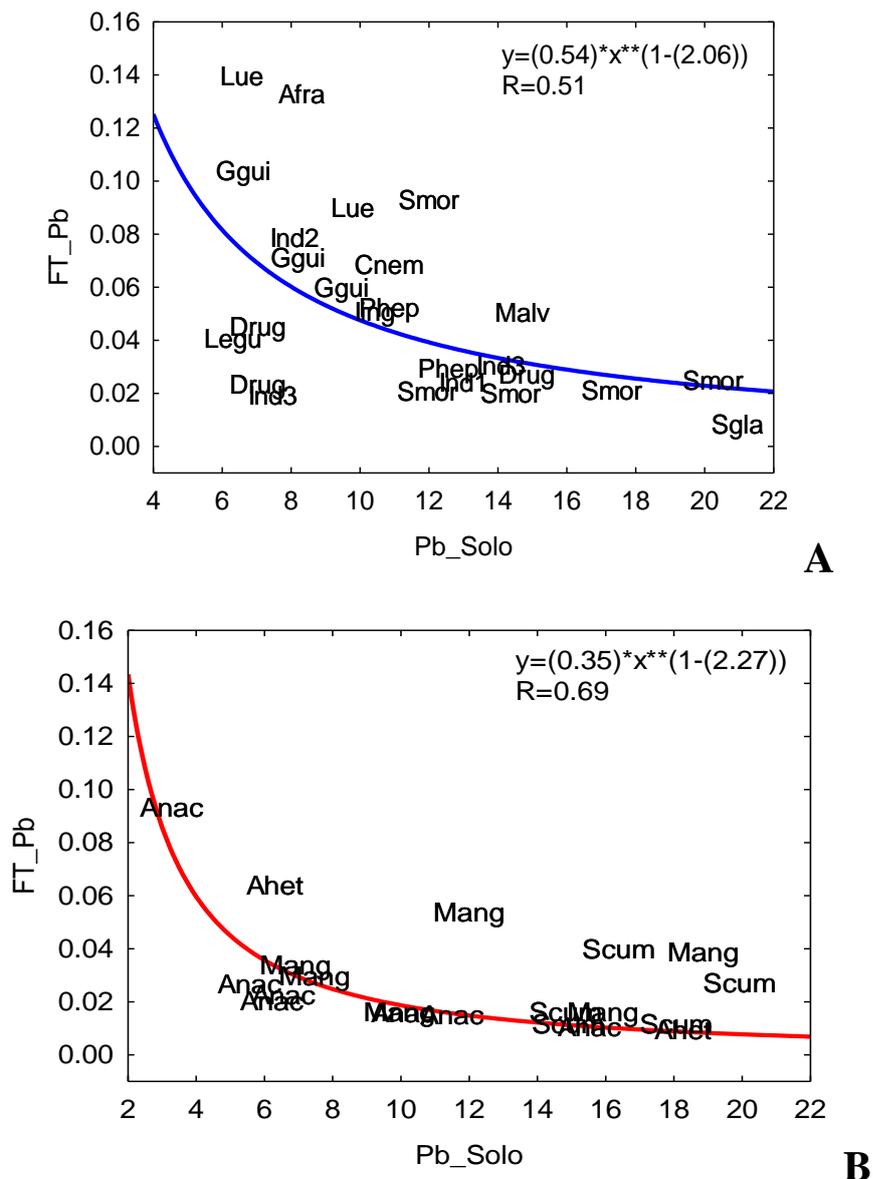
Fonte: O autor.

A Figura 29 apresenta os modelos de predição ajustados aos dados dos fatores de transferência solo-vegetação e os resultados de Pb nos solos do PNMMF. Entre as espécies nativas, indivíduos de *Luehea* sp. – Lue, *Andira* cf. *fraxinifolia* – Afra, *Schefflera morotoni* -

Smor apresentaram valores de FT superiores aos esperados pelo modelo de predição. Para as espécies exóticas, árvores de *Mangifera* sp. - Mang e *Syzygium cumini* - Scum apresentaram fatores de transferência superiores às demais árvores analisadas. Chumbo é considerado um elemento químico com baixa disponibilidade para organismos devido à imobilização no solo (KACALKOVA et al., 2014).

Figura 29 – Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Pb (mg kg⁻¹) no PNMMF.

A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.

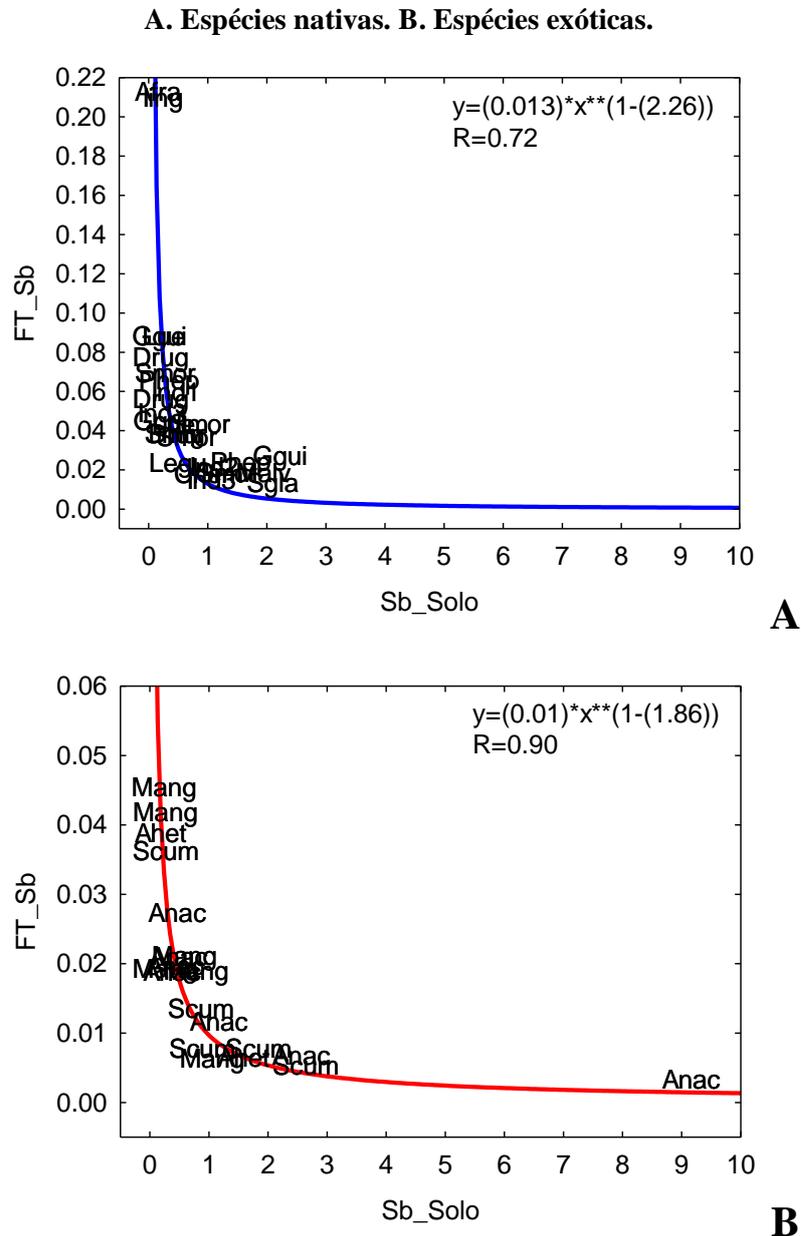


Fonte: O autor.

Antimônio é um elemento químico com efeitos adversos para o ambiente, embora tenha diversas aplicações na indústria para aumentar a dureza de materiais, assim como a utilização como retardador de chama (QI et al., 2011). Os modelos de predição foram muito bem

ajustados para ambos os grupos vegetais (Figura 30), indicando a acumulação de Sb nas folhas (QI et al., 2011) e transferência desse elemento químico no PNMMF.

Figura 30 – Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Sb (mg kg⁻¹) no PNMMF.

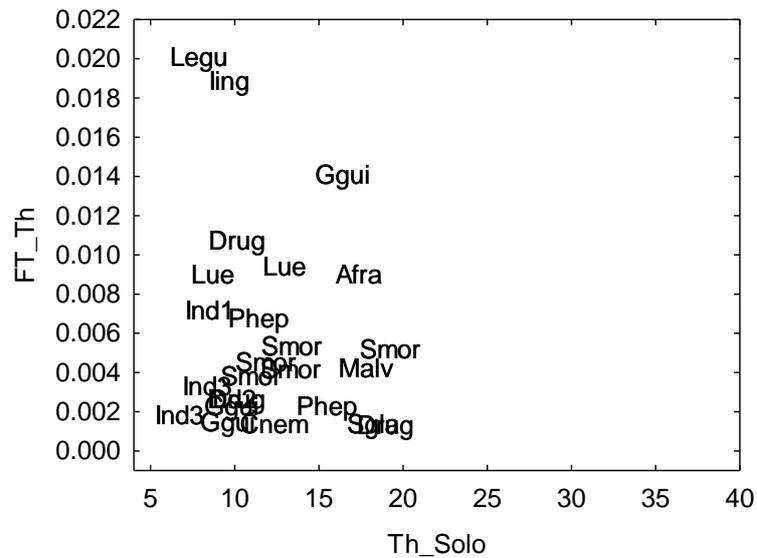


Fonte: O autor.

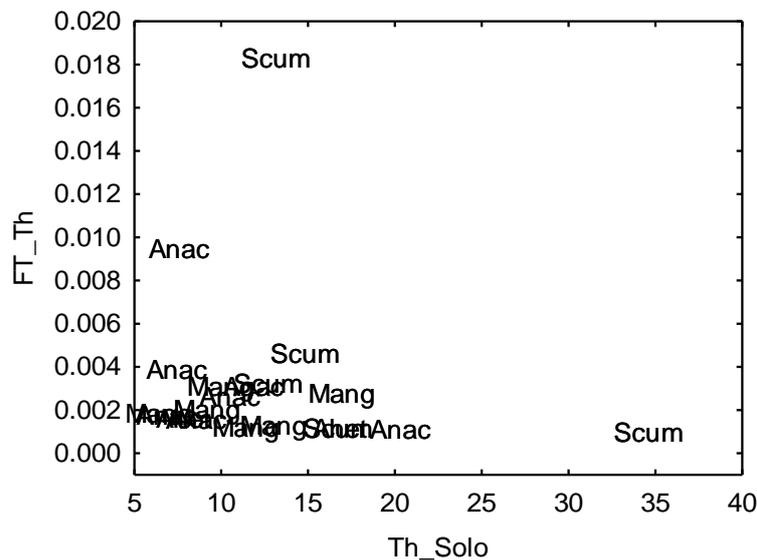
A Figura 31 apresenta os resultados de transferência no sistema solo-vegetação para o elemento químico Th. Como esperado, os modelos de predição não foram convenientemente ajustados para os dados de FT de Th devido à baixa transferência desse elemento químico para as plantas. Assim como Fe, tório pode estar associado à contaminação da superfície das folhas (FRANÇA, 2006). Vale ressaltar a concentração elevada do solo sob a projeção da copa de *S. cumini* (Figura 31-B).

Figura 31 – Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Th (mg kg^{-1}) no PNMMF.

A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.



A



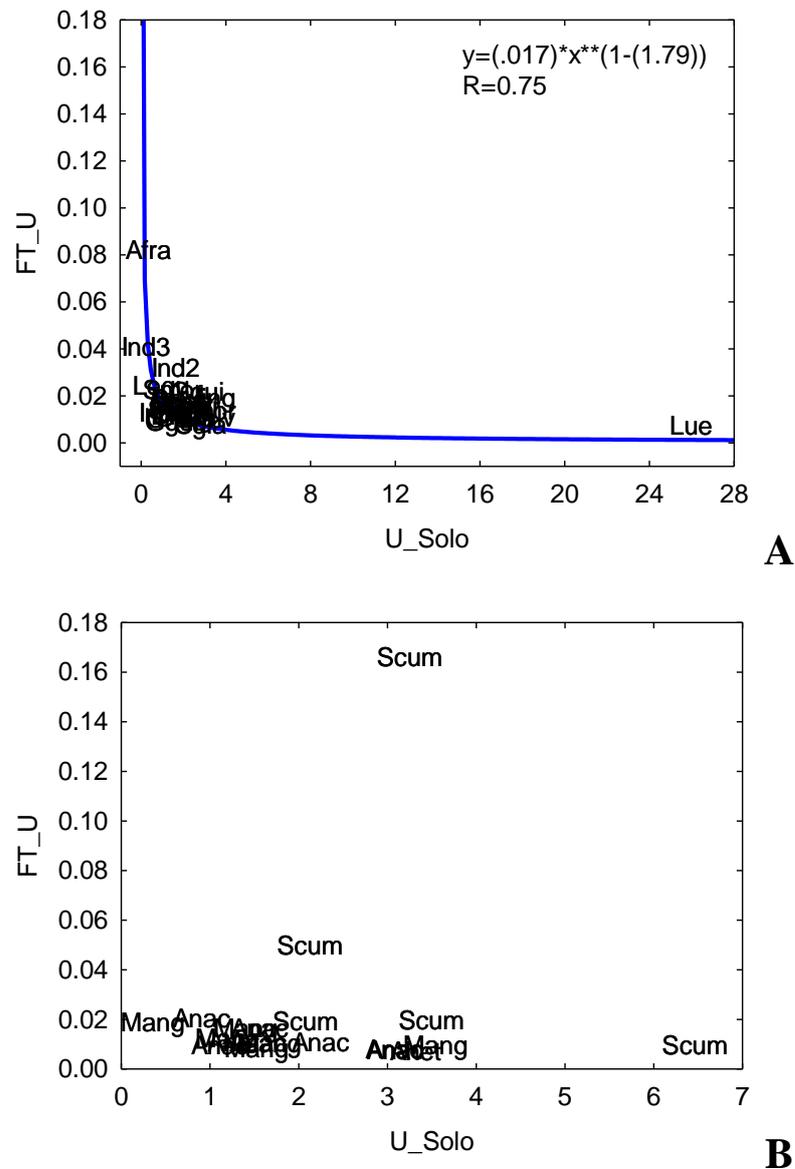
B

Fonte: O autor.

O modelo de predição da Figura 32-A para as espécies nativas claramente indica que a transferência de U está relacionada com as concentrações do elemento químico no solo do PNMMF. Alto valor de FT foi obtido para *Andira cf. fraxinifolia* – Afra, enquanto que um indivíduo de *S. cumini* acumulou grande quantidade de U nas folhas (Figura 32-B). Cabe ressaltar que não é o mesmo indivíduo com acumulação destacada de Th. Os resultados indicam a necessidade de uma análise temporal para verificar a manutenção dessas altas

concentrações nos indivíduos amostrados. Por serem metais bastante pesados, Th e U não deveriam ser transferidos para o sistema biológico de ecossistemas naturais. Mesmo assim, algumas espécies nativas apresentaram acumulação desses elementos químicos nas folhas de pteridófitas (KOYAMA et al., 1987; ARAÚJO et al., 2012; SILVA NETO, 2015).

Figura 32 – Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de U (mg kg^{-1}) no PNMMF. A. Espécies nativas. B. Espécies exóticas.

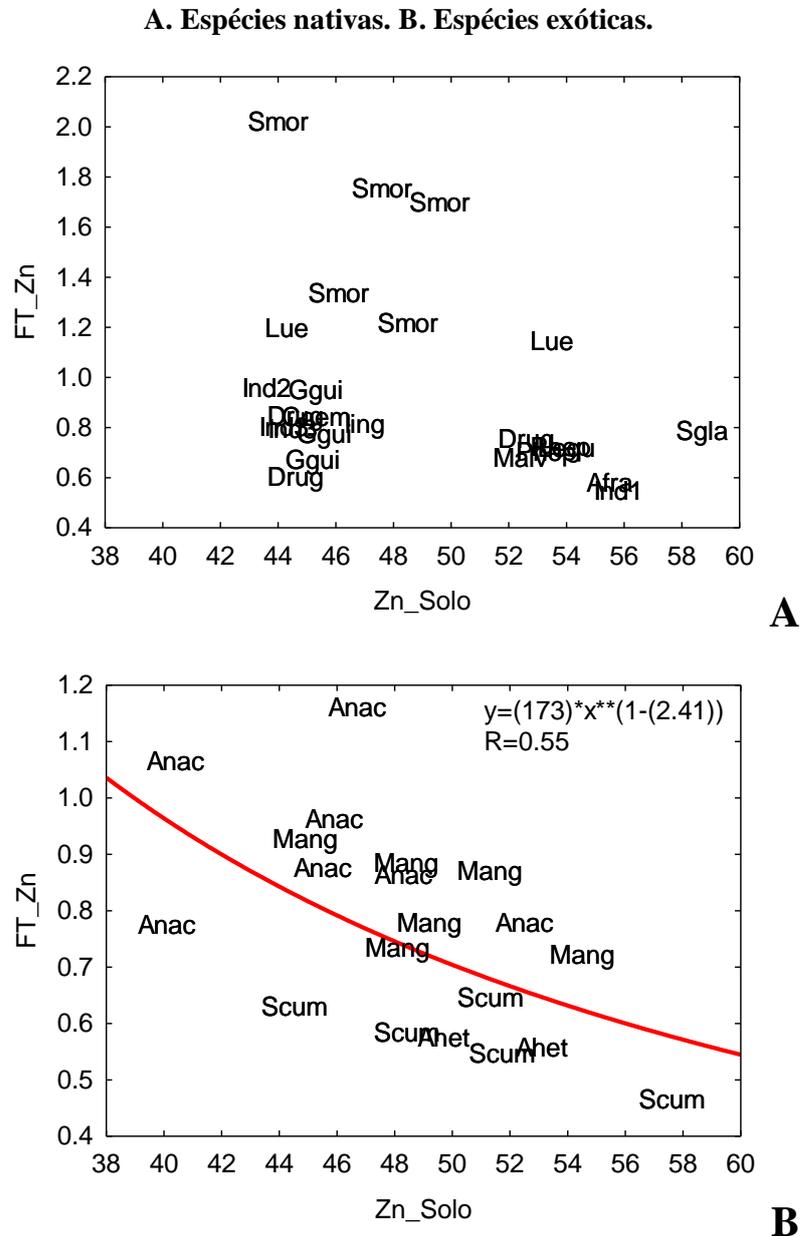


Fonte: O autor.

Os modelos de predição pressupõem que a principal fonte de elementos químicos para as plantas é o solo. A ocorrência de modelos não ajustados adequadamente para elementos químicos nutrientes pode ser indicativa de fontes antropogênicas atmosféricas para as plantas ou acumulação preferencial do elemento químico em questão. Nesse caso, a Figura 33

apresenta os resultados de fator de transferência para Zn, em que *Schefflera morotoni* e a *Luehea sp* apresentaram valores de FT bastante superiores àqueles das demais espécies nativas (Figura 33-A). O ajuste só foi possível para as espécies exóticas com valor de R igual a 0,55.

Figura 33 – Ajuste do modelo de predição para fatores de transferência de Zn (mg kg⁻¹) no PNMMF.



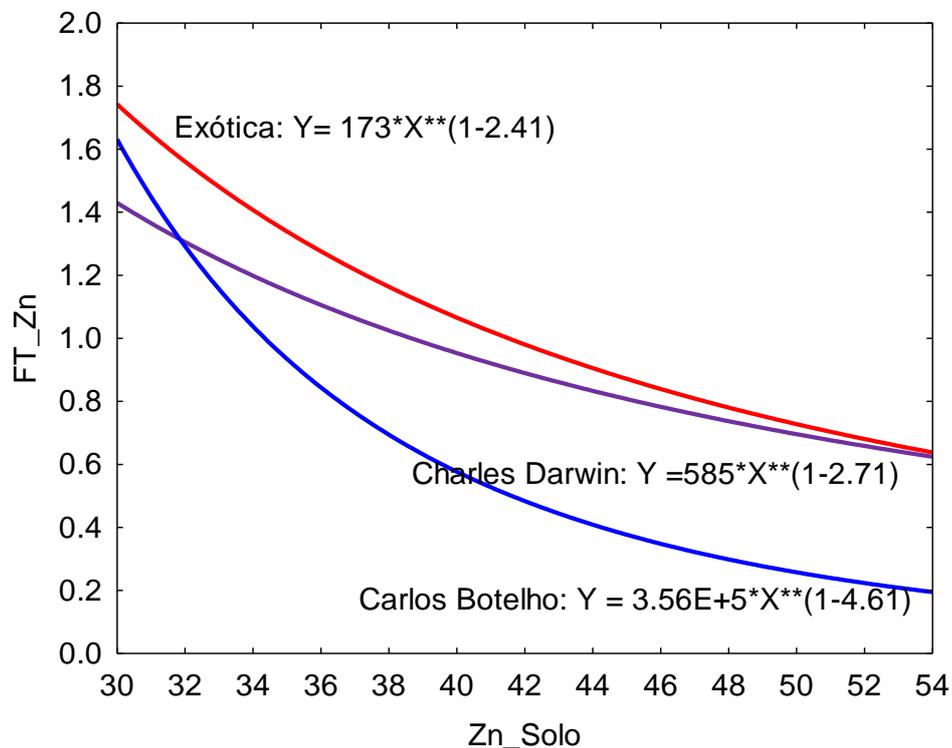
Fonte: O autor.

Observaram-se agrupamentos dos fatores de transferência tanto para espécies nativas como exóticas. Esses grupos foram consistentes para os indivíduos de uma mesma espécie/gênero como *S. morotoni* – Smor (Figura 33-A). Silva Neto (2015) também observou acumulação de Zn 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).

Na Figura 34, pode-se observar a comparação dos modelos de predição obtidos para os fatores de transferência de Zn entre as plantas exóticas do PNMMF, o RECD e o PECB. A transferência de Zn ocorreu mais intensamente para as plantas exóticas do PNMMF do que as demais unidades de conservação. Isso pode ser explicado pela mais alta concentração desse elemento químico no solo da PNMMF, aumentando a disponibilidade para as plantas. No ecossistema do PECB, a floresta é bastante conservada, o que indica que o fluxo dos elementos químicos está em equilíbrio. Nesse sistema, a transferência de Zn no sistema solo-plantas ocorre de forma mais controlada, podendo até ter suprimento pela atmosfera.

Figura 34 – Comparação do FT do elemento Zn entre as plantas exóticas da REMF, o RECD (Charles Darwin) e o PECB (Carlos Botelho).



Fonte: Adaptado de França (2006) e Souza Neto (2015).

No processo de restauração do PNMMF e até do RECD, assume-se que a transferência de Zn deveria ocorrer de acordo com o modelo do PECB (Figura 34). Para os valores médios de concentração de Zn nos solos do PNMMF e do RECD de 50 mg kg^{-1} , o fator de transferência esperado seria em torno de 0,2, indicando que a concentração de Zn nas folhas seria igual a 10 mg kg^{-1} . Esse valor mais baixo indica que a floresta estaria baseada

principalmente na ciclagem bioquímica e na absorção dos elementos químicos durante a decomposição da serrapilheira, em uma condição de equilíbrio. Devido aos altos valores de FT de Zn para o PNMMF e o RECD, pode-se afirmar que a transferência de Zn está mais alta nos ecossistemas para direcionar o fluxo dos elementos químicos para os compartimentos biológicos. O manejo aplicado na área pode intensificar essa transferência, contudo, a ciclagem bioquímica e o papel da serrapilheira seriam suprimidos nas áreas com impacto antropogênico devido à remoção de espécies e ao uso do fogo.

5 CONCLUSÕES

A partir do emprego de solos e folhas de espécies arbóreas nativas e exóticas no estudo de transferência de elementos químicos no sistema solo-planta do ecossistema florestal em recuperação do Parque Natural Municipal Mata do Frio (PNMMF) localizado na Cidade do Paulista, Estado de Pernambuco, conclui-se que:

- A concentração de elementos tóxicos no solo foi maior na parte baixa, onde se concentra maior atividade antrópica. Na região mais preservada, observaram-se menores concentrações de elementos químicos tóxicos nos solos.
- De modo geral, os solos foram caracterizados por baixas concentrações dos nutrientes Ca, K, Mg e Zn. *Hots pot* de U foi encontrado no solo sob a projeção da copa de um indivíduo de *Luehea* sp.
- Com relação aos elementos tóxicos, Sb foi enriquecido no solo sob a projeção da copa de um indivíduo da espécie *Anacardium* sp., fato provavelmente associado à utilização de material geológico externo para a construção de uma pequena barragem na área estudada.
- Como as concentrações dos elementos químicos Cd, Mo, Pb, Sb, V e Zn nos solos da REMF estiveram abaixo dos valores de prevenção segundo a resolução CONAMA Nº 420/2009, é possível indicar boa qualidade ambiental dos solos.
- De acordo com a Instrução Normativa CPRH 007/2014, Ba, Cu, Mo, Sb, V e Zn apresentaram valores médios superiores aos valores normativos. Solos da REMF podem ser diferenciados do padrão típico dos solos de Pernambuco.
- Apenas nos solos das espécies exóticas, o elemento químico cobre alcançou o limite de prevenção de 60 mg kg^{-1} , alertando para o impacto antropogênico nessa área da REMF.
- As folhas das plantas mostraram diferentes composições químicas, dependendo da espécie amostrada (nativa ou exótica) e do local de amostragem. As espécies exóticas

apresentaram concentrações consistentes de Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Sb e Zn nas folhas, enquanto que a diversidade química foi maior para as folhas das espécies nativas.

- As maiores concentrações de Cd, Pb e Sb nas folhas das espécies nativas corroboram a hipótese de que as plantas nativas são mais sujeitas à absorção de elementos químicos nocivos.
- Quanto ao modelo de predição para o elemento químico Al, houve diferenças entre espécies nativas e exóticas. *Artocarpus heterophyllus* – Jaqueira apresentou transferência considerável, que pode estar associada a sua dominância na área. Manejo apropriado deve ser adotado, considerando a remoção dessa espécie e/ou o plantio de espécies tolerantes.
- Diferentes características quanto à transferência de elementos químicos foram identificadas para as espécies exóticas e nativas, demonstrando a complexidade de projeto de restauração florestal baseado na ciclagem de elementos químicos.
- A espécie *Schefflera morototoni* apresentou tendência de acumulação de Zn, inclusive se comparada com outras espécies de Mata Atlântica.
- Plantas exóticas podem auxiliar os mecanismos de transferência e conservação de elementos químicos no ecossistema em recuperação, contudo, devem ser observadas informações quanto à bioacumulação e aos efeitos alelopáticos, que podem prejudicar a sucessão ecológica das espécies arbóreas.
- Ao comparar com floresta mais desenvolvida, percebe-se que o elemento químico Zn ainda está sendo acumulado em maiores quantidades pelas espécies exóticas. Para as espécies nativas, não foi ajustado modelo de predição, indicando que a ciclagem de nutrientes merece atenção para a recuperação do ecossistema florestal.

REFERÊNCIAS

ABREU, R.C.R.; ASSIS, G.B.; FRISON, S.; DURIGAN, G. Can native vegetation recover after slash pine cultivation in the Brazilian Savanna? **Forest Ecology and Management**, v.262, p.1452-1459, 2011.

ADOUT, A.; HAWLENA, D.; MAMAN, R.; TAL, O. P.; KARPAS, Z. Determination of trace elements in pigeon and raven feathers by ICP-MS. **International Journal of Mass Spectrometry**, v.267, p.109-116, 2007.

AKABULUT, S.; CEVIK, U.; VAN, A. A.; DE WAEL, K.; VAN GRIEKEN, R. Precision and accuracy of ST-EDXRF performance for As determination comparing with ICP-MS and evaluation of As deviation in the soil media. **Chemosphere**, v.96, p.16-22, 2014.

ANJOS REIS JR, R.; MARTINEZ, H. E. P. Adição de Zn e absorção, translocação e utilização de Zn por cultivares de cafeeiro. **Scientia Agrícola**, v.59, p.537-542, 2002.

ARAÚJO, A. L. L. **Complexidade da acumulação de elementos químicos por árvores nativas da Mata Atlântica**. Dissertação de Mestrado. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, p.112, 2009.

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.

ARONSON, J.; FLORET, C.; FLOCH, E.; OVALLE, C.; PONTANIER, R. Restoration and rehabilitation of degraded ecosystems in arid and semi-arid lands. I. A view from the South. **Restoration Ecology**, v.1, p.8-17, 1993.

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.

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

BRASIL, RESOLUÇÃO Nº 420, DE 28 DE DEZEMBRO DE 2009 Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009, p.81-84. 2009

BRASIL. Nº 001, de 23 de janeiro de 1986. **Dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de condutas e atividades lesivas ao meio ambiente, e dá outras providências**. Brasília, DF. Data da legislação: 17 de fevereiro de 1986.

BRASIL. **Primeiro relatório nacional para a Convenção sobre Diversidade Biológica**. Ministério do Meio Ambiente dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal, Brasília, Brasil. P.283, 1998.

CALDEIRA, M. V. W.; RONDON NETO, R. M.; SCHUMACHER, M. V. Avaliação da eficiência nutricional de três procedências australianas de acácia-negra (*Acacia mearnsii* De Wild.). **Revista Árvore**, v.26, p.615-620, 2002.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo**, 2014. Disponível em: <http://solo.cetesb.sp.gov.br/solo/valores-orientadores-para-solo-e-agua-subterranea/>. 2004

COIMBRA FILHO, A. F.; CÂMARA, I. G. **Os limites originais do bioma Mata Atlântica na Região Nordeste do Brasil**. Rio de Janeiro: Fundação Brasileira para Conservação da Natureza, p.86, 1996.

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

CORRÊA, F. **A Reserva da Biosfera da Mata Atlântica: roteiro para o entendimento de seus objetivos e seu sistema de gestão**. São Paulo: Conselho Nacional da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica, p.49, 1995.

CPRH, **Agência estadual do Meio Ambiente**. Instrução Normativa CPRH nº 007/2014. Estabelece os valores de referência da qualidade ambiental do solo (VRQ) do estado de Pernambuco. Recife. 2014.

CRESSER, Malcolm S. Flame spectrometry in environmental chemical analysis: a practical guide. **Royal Society of Chemistry**, v.1, 1994.

DELITTI, W. B. C. **Aspectos comparativos da ciclagem de nutrientes minerais na mata ciliar, no campo cerrado e na floresta implantada de *Pinus elliottii* Engelm. var. *elliottii* (Mogi-Guaçu, SP)**. Tese (Doutorado em Ecologia Vegetal) – Instituto de Botânica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.

DORAN, J.W.; ZEISS, M.R. Soil health and sustainability: managing the biotic component of soil quality. **Applied Soil Ecology**, v.15 p.3-11, 2000.

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 junho de 2015.

FAN, W.; XU, Z.; WANG, W. X. Contrasting metal detoxification in polychaetes, bivalves and fish from a contaminated bay. **Aquatic Toxicology**, v.159, p.62 - 68, 2015.

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**, v.270, p.69-73, 2006.

FIDEM, FUNDAÇÃO DO DESENVOLVIMENTO DA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE. **Monitoramento das Reservas Ecológicas da RMR**. Recife: p.48. 1993.

FLETCHER, D. E.; LINDELL, A. H.; STILLING, G. K.; MILLS, G. L.; BLAS, S. A.; MCARTHUR, J. V. Spatial and taxonomic variation in trace element bioaccumulation in two herbivores from a coal combustion waste contaminated stream. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.101, p.196-204, 2014.

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

FRANÇA, E. J. **A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade: Espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos**. Tese (Doutorado em Ecologia Aplicada) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006. 362 p.

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.; ELIAS, C. Atlantic Forest: a natural reservoir of chemical elements. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.276, p.221-228, 2008.

FRANÇA, E. J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A.; RODRIGUES, R. R.; BODE, P.; SAIKI, M. Native plant bioaccumulation strategies 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.; TAGLIAFERRO, F. S.; SAIKI, M. Soil-leaf transfer of chemical elements for the Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.271, p.405-411, 2007.

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. Chemical plant-soil relationships in tropical forests. **Journal of Tropical Ecology**, v.2, p.219-229, 1986.

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

GOLLEY, Frank B. et al. Ecosystems of the world. 14A. Tropical rain forest ecosystems. Structure and function. **Elsevier Scientific Publishing**, 1983.

GONÇALVES, J. L. M.; NOGUEIRA Jr., L. R.; DUCATTI, F. Recuperação de solos degradados. In: KAGEYAMA, P. Y.; OLIVEIRA, R. E.; MORAES, L. F. D.; ENGEL, V. L.; GANDARA, F. B. (eds.) **Restauração ecológica de ecossistemas naturais**. Botucatu: FEPAF, 2003. 340 p.

GONZÁLEZ-PÉREZ, J. A.; GONZÁLEZ-VILA, F. J.; ALMENDROS, G.; KNICKER, H. The effect of fire on soil organic matter – a review. **Environmental International** v.30, p.855-870, 2004.

GOOGLE EARTH. Página inicial. Disponível em: <http://earth.google.com/>. Acesso em 26 de junho de 2016.

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

GUARIGUATA, M. R.; OSTERTAG, R. Neotropical secondary forest succession: changes in structural and functional characteristics. **Forest Ecology and Management**, v. 148, p. 185-206, 2001.

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.

HORIBA SCIENTIFIC. **XRF Spectroscopy**. Disponível em: <http://www.horiba.com/scientific/products/x-ray-fluorescence-analysis/tutorial/xrf-spectroscopy/>. Acesso em: 13/07/2016.

IBGE - Fundação Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Manual Técnico da Vegetação Brasileira**. Rio de Janeiro: Departamento de Recursos Naturais e Estudos Ambientais, n. 1. (Série Manuais Técnicos em Geociências). P.271. 1992.

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

JANSEN, S., BROADLEY, M., ROBBRECHT, E. & SMETS, E. Aluminium hyperaccumulation in angiosperms: a review of its phylogenetic significance. **Botanical Review**, v.68, p.235-269. 2002.

JOSHI, G. C.; AGRAWAL, H. M.; MOHANTA, B.; SUDARSHAN, M.; SINHA; A. K. Elemental study of Nainital Lake water by EDXRF. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.251, p 223–226, 2006.

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

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

KACÁLKOVÁ, L.; TLUSTOŠ, P.; SZÁKOVÁ, J. Chromium, nickel, cadmium, and lead accumulation in maize, sunflower, willow, and poplar. **Polish Journal of Environmental Studies**, v.23, p.243-249, 2014.

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

LAMBERS, Hans; CLEMENTS, Jon C.; NELSON, Matthew N. How a phosphorus-acquisition strategy based on carboxylate exudation powers the success and agronomic potential of lupines (*Lupinus*, Fabaceae). **American Journal of Botany**, v.100, p.263-288, 2013.

LARCHER, W. **Ecofisiologia vegetal**. Ed. Rima, São Carlos, 2000. 531 p.

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

MA, J.F.; RYAN, P.R.; DELHAIZE, A. Aluminium tolerance in plants and the complexing role of organic acids. **Trends Plant Science**, London, v.6, p.273-278, 2001.

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

MELQUIADES, F. L.; GONÇALVES, G. W. P. S.; SILVA, W. D.; PARREIRA, P. S. P.; APPOLONI, C. R. Monitoramento de metais nos lagos Igapó em Londrina, PR, usando a metodologia de EDXRF. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v.29, p.129-138, 2008.

MILLER, H.G. Dynamics of nutrient cycling in plantation ecosystems. In: BOWEN, G.D.; NAMBIAR, E.K.S. **Nutrition of plantation forest**. London, p.53-78.1984

MONTAGNINI, F.; JORDAN, C. Reciclaje de nutrientes. In: GUARIGUATA, M. R.; KATTAN, G. H. **Ecología y Conservación de Bosques Neotropicales**. Libro Universitario Regional, Cartago, 2002. p.167-191.

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

PAULISTA. “Pulmão” do paulista é transformado em Parque Ambiental. 25/09/2014. Disponível: <http://www.paulista.pe.gov.br>. Acesso em 20 de março de 2015.

PERDOMO, Manon; MAGALHÃES, Luís Mauro Sampaio. Ação alelopática da jaqueira (*Artocarpus heterophyllus*) em laboratório. **Revista Floresta e Ambiente**, v.14, p.52-55, 2007.

PERKINELMER, **Inductively coupled plasma mass spectrometry icp ms atomic**. Disponível em: <http://www.perkinelmer.com/category/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms-atomic>. Acesso em 20 de março de 2015.

PRITCHETT, W. L. **Suelos florestales: propiedades, conservación y mejoramiento**. John Wiley and Sons, México, 1990. 634 p.

QI, C.; WU, F.; DENG, Q.; LIU, G.; MO, C.; LIU, B.; ZHU, J. Distribution and accumulation of antimony in plants in the super-large Sb deposit areas, China. **Microchemistry Journal**, v.99, p.44-51, 2011.

RANTA, P.; BLON, T.; NIEMELÄ, J.; JOENSUU, E., SIITONEN, M. The fragmented Atlantic Rain Forest of Brazil: size, shape and distribution of Forest fragments. **Biodiversity and Conservation**, v.7, p.385-403, 1998.

REIS, M. S. Manejo sustentado de plantas medicinais em ecossistemas tropicais. In: DI STASI, L. C. (Ed.). **Plantas Mediciniais: Arte e Ciência. Um guia de estudo interdisciplinar**. Editora UNESP, São Paulo, 1996. 231p.

RODRIGUES, R. R. **Diversidade, dinâmica e conservação em florestas do Estado de São Paulo: 40 ha de parcelas permanentes**. Íntegra do Projeto Parcelas Permanentes. 2015. Disponível em: <http://lerf.eco.br/capa.asp?j=7>. Acesso em 3/8/2015.

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.

SANTANA, R. C.; BARROS, N. F.; NEVES, J. C. L. Biomassa e conteúdo de nutrientes de procedência de *Eucalyptus grandis* e *Eucalyptus saligna* em alguns sítios florestais do estado de São Paulo. **Revista Scientia Florestalis**, v.56, p.155-169, 1999.

SANTIAGO, Augusto César Pessôa; BARROS, Iva Carneiro Leão. Pteridoflora of the "Refúgio Ecológico Charles Darwin"(Igarassu, Pernambuco, Brazil). **Acta botanica brasílica**, v.17, p.597-604, 2003.

SANTOS, E. P.; FIOREZE, M.; KEMERICH, P. D. C.; BENTO, A. P.; JUNIOR, O. C. Uso de líquens e da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva para monitoramento da qualidade do ar. **Geociências**, v.33, p.61-72, 2014.

SHACKLEY, M. Steven. **An introduction to X-ray fluorescence (XRF) analysis in archaeology**. Springer New York, 2011.

SHÜÜRMAN, G., MARKERT, B. **Ecotoxicology**. John Wiley, Amsterdam, 1998. 900 p.

SILVA NETO, P. C. **Interação solo-vegetação na avaliação de impactos ambientais em fragmento florestal de Mata Atlântica**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares Recife: UFPE, 2015. 122 p.

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.

SOUSA, E. E.; PAIVA, J. D. S.; FRANÇA, E. J.; ALMEIDA, M. E. S.; CANTINHA, R. S.; HAZIN, C. A. Qualidade nas análises químicas de matrizes biológicas pela fluorescência de raios-X por dispersão de energia. In: International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2013. **Abstracts**. Recife, 2013.

SRIVASTAVA, S. C.; SINGH, J. S. Microbial C, N and P in dry tropical forest soils: Effects of alternate land-uses and nutrient flux. **Soil biology and Biochemistry**, v.23, p.117-124, 1991.

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

SWITZER, G.; NELSON, L. E. Nutrient accumulation and cycling in loblolly pine (*Pinustaeda* L.). Plantation Ecosystems: the first twenty years. **Soil Science Society of America Proceeding**, v.36, p.143-147, 1972.

TABARELLI, M.; AGUIAR, A. V.; GRILLO, A. S.; SANTOS, A. M. M. Fragmentação e perda de habitats na Mata Atlântica ao norte do rio São Francisco. In: SIQUEIRA-FILHO, J. A.; LEME, E. M. C. **Fragmentos de Mata Atlântica do Nordeste. Biodiversidade, Conservação e suas Bromélias**. Andréa Jakobson Estúdio, Rio de Janeiro, p.81-99, 2006.

TABARELLI, M.; MANTOVANI, W. Gap-phase regeneration in a tropical montane forest: the effects of gap structure and bamboo species. **Plant Ecology**, v.148, p.149-155, 2000.

TALARICO, F.; BRANDMAYR, P.; GIULIANINI, P. G.; IETTO, F.; NACCARATO, A.; PERROTTA, E.; TAGARELLI, A.; GIGLIO, A. Effects of metal pollution on survival and physiological responses in *Carabus* (Chaetocarabus) *lefebvrei* (Coleoptera, Carabidae). **European Journal of Soil Biology**, v.61, p.80-89, 2014.

THOMAS, ROBERT. **Practical guide to ICP-MS**. New York: Marcel Dekker, p.1-61, 2004.

UNESCO. **Atlantic Forests (Southeast) (Brazil)**. World heritage nomination – IUCN Technical Evaluation, p.8, 1999.

WASTOWSKI, A. D.; ROSA, G. M.; CHERUBIN, M. R.; RIGON J. P. G. Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRF). **Quimica Nova**, v.33, p.1449-1452, 2010.