AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**SERRAPILHEIRA APLICADA COMO BIOMONITOR NA AVALIAÇÃO DO
BOSQUE URBANO DO INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES, SÃO PAULO, SP**

JOAQUIM MATHEUS SANTIAGO COELHO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
Grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear – Materiais.**

Orientadora:

Profª. Drª. Maria Aparecida Faustino Pires

SÃO PAULO

2011

*“Quando o reconhecimento de um grande número por
um único repele qualquer espécie de pudor, a glória
começa a nascer.”*

(Friedrich Nietzsche)

AGRADECIMENTOS

A toda minha família, mãe, pai (*in memorian*), irmãs, avó (*in memorian*), avô e sobrinhos, por todo apoio, ajuda, compreensão e incentivo que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. Sou extremamente grato a todos vocês, hoje e sempre.

A minha orientadora Profa. Dra. Maria Aparecida Faustino Pires por todo o aprendizado, dicas, força e a confiança depositada.

Ao pessoal do Laboratório de Ecotoxicologia do CQMA, Binho, Caio e Vanessa com os quais convivo desde meus tempos de iniciação científica.

Ao pessoal do Laboratório de Fluorescência de Raios-X, em especial o Dr. Marco Antonio Scapin pela atenção, ensinamentos e análises realizadas durante a pesquisa.

A Dra Marycel Cotrim pelas análises realizadas e dicas sempre fundamentais ao trabalho.

Ao pessoal do CQMA, Elias, Elaine, Carina, Nemias, Camila, Renan, Gabi, Ligia etc. Foi ótimo o convívio com vocês durante estes anos e espero que muitos outros possam vir.

Ao taxonomista e curador do Herbário da Universidade Santa Cecília e amigo MSc. Paulo de Salles Penteado Sampaio pela identificação das espécies coletadas e por toda ajuda dada durante o trabalho.

Aos meus companheiros de república Octávio, Muryllo, Felipe Soares, Buxexa. Neto, David e Norberto.

Aos meus amigos Luis Augusto (Zé Ioko), Gustavo, Buzato, Paulinho, Michel, Alfredinho, Salgado, Xuxa, Nemo, Danilo e tantos outros, é e sempre será uma honra ser amigos de vocês.

A minha amiga Aline Diogo pela força, ajuda e apoio nas horas de desespero durante a realização da dissertação, tudo isso foi fundamental para a conclusão do trabalho.

A CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os outros mais que não foram citados aqui, mas que de uma forma ou de outra foram importantes durante a realização deste trabalho.

**SERRAPILHEIRA APLICADA COMO BIOMONITOR NA AVALIAÇÃO DO BOSQUE
URBANO DO INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES,
SÃO PAULO, SP**

Joaquim Matheus Santiago Coelho

RESUMO

Diversos processos são considerados responsáveis pela manutenção de ecossistemas. Entre eles podemos destacar a ciclagem mineral que corresponde ao ciclo dos elementos químicos que fluem entre os compartimentos bióticos, folhas e serrapilheira, e abióticos, atmosfera e solo. Esses elementos químicos se acumulam de forma ativa via absorção nos tecidos desses organismos, possibilitando sua aplicação como biomonitor na avaliação da qualidade do ambiente. Partindo dessa premissa é possível, a partir do estudo de ciclagem bioquímica de serrapilheira, conhecer a proveniência dos elementos químicos observados nas folhas diagnose das árvores. Este trabalho teve como objetivo avaliar, em escala espacial e temporal, as características da produção e sazonalidade da deposição da serrapilheira bem como estudar a composição química das folhas originadas desta serrapilheira depositada no campus do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN, São Paulo, (RMSP) visando seu emprego como indicador do estágio de conservação ou degradação das áreas estudadas. Foram instalados 10 coletores de serrapilheira, com as dimensões de 1m x 1m, profundidade de 45 cm e 2 mm de malha, dispostos a 20 cm do solo sob a copa das árvores. Para determinação da produção de serrapilheira foram recolhidas deposições mensais nos coletores entre os meses: Fevereiro/2010 à Janeiro/2011. A determinação dos elementos químicos foi realizada utilizando as técnicas de fluorescência de raios-X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-OES). Para a análise estatística dos dados foi aplicada a análise de componentes principais. A heterogeneidade temporal observada foi consequência da sazonalidade, interferindo na produção de serrapilheira em relação à quantidade e às porcentagens das frações. A produção de serrapilheira (base seca) durante o período de desenvolvimento da pesquisa foi de $5,86 \text{ Kg m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$ sendo a espécie *Psidiumguajara* com maior índice de serrapilheira. Entre as frações, o compartimento folhas foi o mais representativo com 53,12% seguido do compartimento madeira com 26,84% e das partes reprodutivas que representou 20,04% de toda serrapilheira. Os elementos analisados foram Ca, Si, K, P, Fe Cl, Ni, Sr, Zn, Cu, Th, U, Mn, Al, Ti, Na, Mg, S e Br. Os elementos mais abundantes foram Ca, Si e K (1,8%, 0,5% e 0,6%, respectivamente) representando a composição foliar. Apesar de no passado ter havido unidades piloto de purificação de urânio e de tório, bem como considerando as atuais instalações do ciclo do combustível, foi observado que o material monitorado não se apresentou impactado quanto aos elementos químicos avaliados, e as instalações existentes não afetaram o ciclo biogeoquímico das plantas. O estudo trouxe resultados extremamente relevantes para se entender melhor em que estado se encontra o bosque em torno das instalações nucleares do IPEN/SP.

LITTERFALL AS BIOMONITORS APPLIED THE EVALUATION OF URBAN FOREST OF THE NUCLEAR AND ENERGY RESEARCH INSTITUTE, SÃO PAULO, SP

Joaquim Matheus Santiago Coelho

ABSTRACT

Several processes are considered responsible for ecosystems maintaining. Among them we can highlight mineral cycling that corresponds to the cycle of chemical elements that flow between the biotic compartments, leaves and litterfall, and abiotic, atmosphere and soil. These chemical elements accumulate of the active form through the absorption in the tissues of these organisms, allowing its use as a use as biomonitor in the environment quality evaluation. Based on this premise it is possible, from the biochemical cycling study of litterfall, to know the origin of chemical elements observed in diagnosis leaves of trees. The objective of this study was evaluate, on spatial and temporal scale, the characteristics of the production and seasonality of the litterfall deposition and study the chemical composition of leaves arising from this litterfall deposited on the campus of the Nuclear and Energy Research Institute – IPEN, São Paulo (RMSP), aiming the employment as an indicator of the conservation or degradation stage of the studies areas. Were installed 10 litterfall collectors, measuring 1m², depth of 45 cm and 2 mm mesh, placed at 20 cm from soil under the crown of 10 trees. To determinate the production of litterfall was collected the deposition monthly during the months of February/2010 through January/2011. The determination of chemical elements was realized by X-ray fluorescence for dispersion of wavelength (WDXRF) and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). For the statistical analysis was applied to principal component analysis. The temporal heterogeneity observed was consequence of seasonality, interfering in the litterfall production relative to the amount and percentages of fractions. The production of litterfall (dry basis), during the development of the research was 5.86 kg m² year⁻¹, being the *Psidiumguajava* species with the highest litterfall rate. Among the fractions, the most representative compartment was leaves with 53.12%, followed by wood with 26.84% and reproductive parts that's represented 20.04%, of all litterfall. The elements analyzed were Ca, Si, K, P, Fe Cl, Ni, Sr, Zn, Cu, Th, U, Mn, Al, Ti, Na, Mg, S e Br. The most abundant were Ca, Si, and K (1.8%, 0.5% and 0.6 respectively) representing the leaf composition. Although in the past have been pilot units of uranium and thorium purification, as well considering the current fuel cycle installations, it was observed that monitored material not be presented impacted as to the chemical elements evaluated, and the installations existing do not affect the biogeochemical cycle of plants. The study brought highly relevant results to better understand in what state is the forest around the nuclear facilities of IPEN/SP.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	01
1.2.	Biomonitoramento e bioacumulação	03
1.3.	Serrapilheira no processo de biomonitoramento passivo	05
1.4.	Fluorescência de Raios X	08
1.4.1.	Fluorescência de Raios X por dispersão de comprimento de onda	09
2.	OBJETIVO	11
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	12
3.1.	Área de estudo.....	12
3.1.1.	Características gerais	12
3.1.2.	Descrição pontos de coleta.....	17
3.1.	Coleta da serrapilheira	20
3.2.	Identificação das espécies	20
3.4.	Produção da serrapilheira	21
3.5.	Espectrometria de fluorescência de Raios X.....	22
3.5.1.	Método de parâmetros fundamentais (FP)	23
3.5.3.	Procedimentos de preparação das amostras de folhas para análise por fluorescência de Raios-X por dispersão de comprimento de onda - WDXRF.....	24
3.6.	Ensaio de lixiviação e determinação de elementos traço por ICP-OES.....	25
3.7.	Tratamento matemático e estatístico dos dados	26
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1.	Identificação das espécies	27
4.2.	Produção de serrapilheira úmida.....	27
4.3.	Produção de serrapilheira seca.....	28
4.3.	Proporção de serrapilheira por compartimento.....	31
4.5.	Determinação de metais e elementos traço por fluorescência de Raios-X - validação da metodologia	37
4.6.	Determinação da concentração total de metais e elementos traço nas amostras de folha diagnose, provenientes da deposição da serrapilheira por fluorescência de Raios-X.....	39
4.7.	Determinação da concentração dos elementos químicos traços nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação ácida.....	60
5.	CONCLUSÃO	68
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
	APÊNDICE.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Localização de todos os pontos de coleta.....	19
Tabela 2.	Classificação do coeficiente de Pearson.....	22
Tabela 3.	Espécies identificadas com nome científico (gênero/espécie) e popular	27
Tabela 4.	Produção anual de serrapilheira úmida, por espécie, durante o período de estudo: fevereiro 2010 a janeiro 2011 (peso úmido total, em g, por coletor, por compartimento e total).....	29
Tabela 5.	Produção anual de serrapilheira seca (peso seco: $\text{g m}^{-2} \text{ano}^{-1}$) durante o período de desenvolvimento da pesquisa	36
Tabela 6.	Valores de correlação de Pearson entre os compartimentos.	38
Tabela 7.	Validação da metodologia (FRX) utilizando material biológico certificado	47
Tabela 8.	Concentração, Média e respectivo DP para os elementos determinados no compartimento folha, referente a doze coletas por coletor (n=12)	49
Tabela 9.	Faixas de teores deficientes, adequado e excessivos de nutrientes em folhas de mangueira.....	50
Tabela 10.	Teores de macro e micronutrientes considerados adequados para goiabeira a partir do terceiro ano de idade, determinados em folhas coletadas durante o período de pleno florescimento da cultura	52
Tabela 11.	Concentração dos elementos químicos determinados nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	63
Tabela 12.	Concentração dos elementos químicos determinados nas folhas diagnose de serrapilheira antes e após a lixiviação com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	64
Tabela 13.	Correlação de Pearson (r^2), entre os elementos determinados nas folhas diagnose de serrapilheira antes e após a lixiviação com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	65

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.	Sub-Bacias Hidrográficas do Alto Tietê	14
FIGURA 2.	Localização dos pontos de monitoramento de efluentes e água subterra no campus do IPEN.	15
FIGURA 3.	Estação IPEN -USP , instalada no <i>campus</i> do Item e operada desde março de 2007, pela CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo em parceria com o IPEN	16
FIGURA 4.	Pagina da CETESB, no sistema web, mostrando as informações sobre a qualidade do ar na estação.	17
FIGURA 5.	Mapa de localização do IPEN e em detalhe a área de estudo.....	18
FIGURA 6.	Localização geográfica dos 10 pontos de coleta no IPEN.	19
FIGURA 7.	Cesto coletor do ponto 6 de serrapilheira sob a árvore.....	21
FIGURA 8.	Preparação das amostras de folhas, previamente pulverizadas, na forma de pastilhas para análise por Fluorescência de Raios X.....	25
FIGURA 9.	Produção anual de serrapilheira, nos 10 coletores locados em torno das áreas verdes do CQMA/IPEN.....	30
FIGURA 10.	Porcentagem de serrapilheira úmida produzida por compartimento	31
FIGURA 11.	Porcentagem de serrapilheira seca por compartimento	32
FIGURA 12.	Variação da produção de serrapilheira do compartimento Folhas (g m^{-2}), nos 10 coletores, em relação ao tempo (mês/ano).....	33
FIGURA 13.	Variação da produção de serrapilheira relativa ao compartimento Madeira (g m^{-2}), nos 10 coletores, em função do tempo (mês/ano)	33
FIGURA 14.	Variação da produção de serrapilheira do compartimento “Partes Reprodutivas” (g m^{-2}), nos 10 coletores, em relação ao tempo (mês/ano)	34
FIGURA 15.	Variação sazonal da produção de serrapilheira para os três compartimentos (g m^{-2}), em relação ao tempo (mês/ano), do bosque antropizado em torno do CQMA/Item	15
FIGURA 16.	Análise de Cluster entre as 10 espécies utilizando os dados de coleta de serrapilheira	37
FIGURA 17a.	Variação sazonal dos elementos Ca e Si nas diferentes espécies representadas pelos 10 coletores localizados no bosque antropizado do IPEN.....	53
FIGURA 17b.	Variação sazonal do elemento K nas diferentes espécies representadas pelos 10 coletores localizados no bosque antropizado do IPEN	54
FIGURA 18a.	Concentração de Micro-constituintes encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor.....	54

FIGURA 18b. Concentração de Micro-constituintes encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor	55
FIGURA 18c. Concentração de Micro-constituintes encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor	56
FIGURA 18d. Concentração de Micro-constituintes encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor	57
FIGURA 18e. Concentração de Micro-constituintes encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor	58
FIGURA 18f. Concentração de Micro-constituintes encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor	59
FIGURA 18g. Concentração de Micro-constituintes encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor	60
FIGURA 19a. Concentração de Zn (mg Kg^{-1}) nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação ácida das amostras das diferentes espécies. Comparação de sazonalidade inverno / 2010 e verão 2011	65
FIGURA 19b. Concentração de Cr (mg Kg^{-1}) nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação ácida das amostras das diferentes espécies. Comparação de sazonalidade inverno / 2010 e verão 2011	66
FIGURA 19c. Concentração de Cu (mg Kg^{-1}) nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação ácida das amostras das diferentes espécies. Comparação de sazonalidade inverno / 2010 e verão 2011	66
FIGURA 19d. Concentração de Ni (mg Kg^{-1}) nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação ácida das amostras das diferentes espécies. Comparação de sazonalidade inverno / 2010 e verão 2011	67
FIGURA 19e. Concentração de Pb (mg Kg^{-1}) nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação ácida das amostras das diferentes espécies. Comparação de sazonalidade inverno / 2010 e verão 2011	67

1. INTRODUÇÃO

Os sistemas de salvaguardas internacionais têm sido aplicados por muitos anos para verificar que os materiais nucleares declarados para a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) são utilizados para propósitos pacíficos segundo o Tratado de Não-Proliferação de Armas Nucleares (Donohue, 1998). Por causa de problemas internacionais com relação a este acordo, o Conselho de Segurança da Organização das Nações Unidas (ONU) criou a Resolução 687 (3 de abril de 1991) para neutralizar a produção de armas de destruição em massa. A partir deste momento a AIEA passou a conduzir inspeções mais severas com o objetivo de deter atividades nucleares clandestinas ou não declaradas (Donohue, 1998; Buchmann, 2000).

As inspeções realizadas resultaram no emprego de técnicas de medidas e amostragens não tradicionais e, principalmente, não rotineiras no âmbito da AIEA surgindo assim à monitoração ambiental na área nuclear. Além da Resolução 687 que colaborou nesta questão, as recomendações feitas pelo “*Stading Advisory Group on Safeguards Implementation*” (SAGSI) reforçaram a necessidade deste monitoramento (Donohue, 1998; Buchmann, 2000).

O Departamento de Salvaguardas inicializou então um programa para estudar medidas de reforço e relatar os dados encontrados para a AIEA (Donohue, 1998). Uma das principais medidas foi à incorporação de amostragens ambientais otimizando assim o programa tradicional das salvaguardas (Goldschmidt, 1999).

Inicialmente, o monitoramento ambiental era apenas para fornecer indicações de atividades não declaradas, entretanto, o procedimento apresentando resultados promissores, passou a ser uma importante ferramenta utilizada para fornecer informações bastante precisas sobre as atividades nucleares em geral.

Dentre estas atividades está o ciclo do combustível nuclear que envolve uma série de processos incluindo o beneficiamento do urânio e sua conversão em hexafluoreto a partir de um tratamento químico partindo-se de um concentrado com o objetivo final de fabricar o elemento combustível (Marin e Neto, 1999; Silva, 1988; Durazzo et al., 2007). No IPEN, o início do desenvolvimento de tecnologias

para atendimento ao ciclo do combustível nuclear data da década de 60, quando foi projetada e instalada uma Usina Piloto de Purificação de Urânio, locada nas dependências do atual Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA – IPEN) (IPEN, 2008). Em seguida, em 1974, iniciaram-se as unidades de operação da Usina Piloto de Produção de Tetrafluoreto de Urânio. Em meados dos anos 80 teve início a produção de nitrato de tório em escala piloto. O principal objetivo era fabricar combustível para o reator de pesquisas ARGONAUTA, do Instituto de Engenharia Nuclear da CNEN. Na década de 80, o IPEN dominava quase todas as etapas do Ciclo do Combustível Nuclear (Durazzo *et al.*, 2007).

As Unidades ou Usinas de Purificação de Urânio e de Tório do antigo Departamento de Engenharia Química, atual Centro de Química e Meio Ambiente formaram um complexo de instalações químicas semi-industriais onde foram conduzidas atividades de pesquisa e de processamento de concentrados de urânio e de tório visando sua purificação e conversão em diversos materiais como nitrato de urânio puro (NUP), UO_3 , UF_4 , nitrato de urânio hexahidratado, bem como nitrato de tório (Pires, MAF comunicação pessoal, 2010).

Para atender ao processamento do ciclo do urânio foi construída a partir da década de 70, a Usina a Piloto de Urânio (elaborada na época pela empresa Pro. Montlal - Projetos e Montagens Industriais), formada pelas Plantas Piloto de Dissolução do Diuranato de Amônio (DUA) e também de Purificação de Nitrato de Urânio por extração com solventes. No período também foram montadas as Plantas Piloto de Produção de UF_4 , Planta de Desnitração do Nitrato de Urânio, Produção de UF_4 via aquosa e Produção de Nitrato de Tório (Pires, comunicação pessoal, 2010).

Após 25 anos processando óxidos de urânio para a fabricação de elemento combustível, mudanças estratégicas e de racionalização na linha de processamento de urânio, conduziram ao descomissionamento desta planta, e a utilização do prédio para outras finalidades (Vasques *et al.*, 2005; Lainetti *et al.*, 2007). Algumas destas unidades, instaladas no Bloco I inferior e Bloco II das instalações prediais do CQMA/IPEN tiveram o início do desmantelamento em 2000/2001, visando à integração da área para ampliação dos laboratórios da área ambiental (Pires *et al.*, 2007; Lainetti, 2007).

Nas instalações de processamento de urânio, por maiores que sejam os cuidados no manuseio do hexafluoreto de urânio ou dos compostos de urânio, uma pequena fração acaba sendo emanada na atmosfera. O hexafluoreto de urânio reage imediatamente com a umidade do ar, juntando-se com partículas de poeira existentes e, posteriormente, caindo sobre os ecossistemas vizinhos à instalação (Buchmann, 2000). Mesmo nas etapas intermediárias de fabricação do elemento combustível sempre existe a possibilidade de possíveis emissões de metais para o ambiente.

Os componentes biológicos de um ecossistema podem acumular elementos químicos (bioacumulação), especialmente metais - traços e tóxicos, devido à característica de adaptabilidade às variações químicas do ambiente (França, 2006), podendo ser utilizados como bioindicadores para informar a qualidade do ambiente ou como biomonitores para quantificar esse atributo (MARKERT, 1991).

As áreas verdes urbanas⁽¹⁾ constituem-se em importantes instrumentos não só para a regulação do clima urbano e manutenção da biodiversidade como para o controle de poluição atmosférica e sonora, atenuação da erosão e inundação na malha urbana, além dos aspectos paisagísticos, de lazer e recreativos na cidade (Kohler et al 2000).

1.2. Biomonitoração e bioacumulação

Os bioindicadores podem ser definidos como organismos ou conjunto de organismos que reagem a perturbações ambientais por meio de alterações nas suas funções vitais ou composição química, podendo ser usados para avaliação da extensão das mudanças em seu ambiente (Arndt & Schweizer, 1991).

A idéia de que espécies podem ser usadas para indicar certas condições ambientais tem sido verificada com frequência ao longo da história. Um exemplo ocorreu durante a Revolução Industrial (Século XIX), quando canários eram colocados dentro de minas de carvão para monitorar a qualidade do ar. Caso o canário sofresse alguma alteração desfavorável, causada por altas concentrações de monóxido de carbono, as pessoas eram imediatamente retiradas do local, evitando possíveis danos à saúde (Cairns Jr. & Pratt, 1993).

(1) Nota: Segundo a Resolução Conjunta IBAMA - SMA/SP 2/94: Áreas Verdes são logradouros públicos com cobertura vegetal de porte arbustivo-arbóreo, não impermeabilizáveis, visando a contribuir para a melhoria da qualidade de vida urbana, permitindo-se seu uso para atividades de lazer.

Martins (2009) relata em sua pesquisa que o biomonitoramento por meio de vegetais apresenta alguns atrativos que merecem destaque:

- a) As técnicas de biomonitoramento usualmente apresentam um custo baixo, permitindo a sua aplicação a grandes áreas desprovidas de monitoramento instrumental convencional;
- b) os recursos humanos e treinamento necessários para a implementação de uma rede de biomonitoramento são muito mais simples do que aqueles necessários para a operação de redes de monitoramento instrumental;
- c) as plantas apresentam uma resposta integrada à ação dos poluentes, permitindo avaliar o potencial tóxico de misturas complexas;
- d) alguns poluentes apresentam concentrações ambientais muito baixas, que podem dificultar a sua determinação por métodos químicos ou físicos. Já as plantas sensíveis podem detectar alguns destes poluentes em concentrações com muita eficiência;
- e) o potencial educativo das técnicas de biomonitoramento é excepcional, permitindo o envolvimento de membros da comunidade (escolares, ONGs, por exemplo na execução da avaliação ambiental da sua própria comunidade.

Em resumo, as técnicas de biomonitoramento complementam os procedimentos instrumentais, e podem representar a única alternativa de avaliação da poluição em áreas remotas ou desprovidas de recursos tecnológicos.

Os procedimentos de biomonitoramento podem ser classificados de diversas formas. Martins (2009) relata também que, quanto à obtenção da espécie a ser avaliada, o biomonitoramento pode ser:

- Ativo, quando se expõe uma espécie, por um determinado período, no meio em que se pretende estudar para fins de avaliação;
- Passivo, quando se vale de espécies já presentes no meio;
- Quanto ao tipo de efeito detectado;
- Bioindicador, no qual são identificados sintomas visíveis como necrose foliárea, clorose, etc;

- Biosensor; quando os poluentes promovem alterações ocultas, tais como mutações, alterações funcionais ou bioquímicas, por exemplo;
- Bioacumuladores, em que o vegetal tem a capacidade de acumular em suas folhas ou outras partes elementos ou substâncias químicas indicativas da poluição.

As vantagens da utilização de plantas vasculares como biomonitoras são a morfologia, fisiologia e ecologia bem conhecidas, a facilidade de identificação, cultivo e reprodução das espécies, a grande relevância ecológica por serem interceptoras de elementos químicos em ecossistemas florestais, especialmente espécies arbóreas, e a tolerância à toxicidade pela maior parte das espécies mesmo em áreas com poluição atmosférica elevada (MARKERT, 1993). Espécies bioacumuladoras tendem a ser aquelas com maior taxa de crescimento no ecossistema (Sterner, 1995).

Desde que a relação entre poluição e efeitos maléficos à saúde começou a ser estudada, a utilização de diversos tipos de biomonitores vegetais começou a ser testada e utilizada (Carreras *et al*, 2009 APUD Martins 2009).

O biomonitoramento torna-se particularmente adequado para países em desenvolvimento, pois muitas vezes nestes países a rede de monitoramento é muito limitada. Além disso, o monitoramento físico-químico requer uso de equipamentos caros e pessoal treinado, além de assistência técnica especializada (Nogueira, 2006).

Mesmos em locais onde há rede de monitoramento instalada, em que os poluentes são medidos em nível coletivo, o uso de biomonitores pode complementar essas informações uma vez que permite a medição local dos poluentes (Arndt & Schweizer, 1991).

1.3. Serrapilheira no processo de biomonitoramento passivo

A serrapilheira é formada por fragmentos orgânicos de origem vegetal, incluindo folhas, flores, frutos, ramos e galhos, e também uma pequena proporção de resíduos animais, que caem sobre o solo por meio de diversos processos (Kusumoto e Enoki, 2008). A concentração e a proporção dos elementos podem

alterar significativamente o processo de senescência, decomposição e mineralização da serrapilheira (Tyler, 2005). Durante a última década houve um interesse crescente em como processos de decomposição de serrapilheira são afetados também por mudanças climáticas. Diversos estudos verificaram a influência do enriquecimento do CO₂ atmosférico e da deposição de nitrogênio (N) na qualidade da serrapilheira. Houve também interesse na caracterização dos efeitos de mudanças ambientais e de práticas de manejo na composição da vegetação e na importância funcional da estrutura dessa vegetação na decomposição da serrapilheira (Sariyildiz e Anderson, 2003).

As camadas de serrapilheira e de raízes finas que se acumulam sobre a superfície do solo estão sujeitos à decomposição pela microfauna, bactérias e fungos. A decomposição da matéria orgânica permite a liberação de nutrientes, compostos e a produção de substâncias orgânicas que irão constituir o húmus. Os compostos húmicos acumulam-se sob a serrapilheira e compõe a matéria orgânica do solo. A deposição e decomposição da serrapilheira são mecanismos importantes do fluxo de nutrientes e matéria orgânica em áreas de vegetação (Parron, 2004). Além disso, a decomposição e a mineralização da serrapilheira são estabelecidas principalmente por um limitado número de elementos, sendo de grande importância alguns nutrientes essenciais e alguns metais potencialmente tóxicos (Tyler, 2005).

A análise qualitativa e quantitativa do material orgânico da serrapilheira, assim como sua taxa de decomposição, é de grande importância para a compreensão da dinâmica e funcionamento dos nutrientes e ecossistemas, pois constitui um importante processo de transferência de nutrientes da fitomassa para o solo (Selle, 2007).

A ciclagem de nutrientes tem sido amplamente estudada com o intuito de se obter maior conhecimento da dinâmica dos nutrientes. Neste processo ocorre a transferência dos minerais acumulados na biomassa vegetal para o solo, principalmente pela queda de resíduos da parte aérea que irá formar a serrapilheira e de sua posterior decomposição, sendo reabsorvidos pela planta ou por outros organismos do sistema (Melo e Resck, 2003; Barbosa e Faria, 2006; Selle, 2007).

A formação da serrapilheira depende da quantidade e da qualidade de biomassa produzida e aportada, assim como da taxa de decomposição desse material (Silveira *et al.*, 2007). Além disso, a acumulação de serrapilheira depende de outros fatores como a produtividade primária e sazonalidade climática, principalmente da precipitação (Parron, 2004).

Em estudos biogeoquímicos, a deposição atmosférica de nutrientes (entrada no sistema) é um fator importante a ser considerado, podendo ser separada em deposição úmida e deposição seca. A precipitação, atingindo o dossel, é interceptada pelas folhas, caules e ramos, o restante escorre pelas folhas e caules até o chão. Alguns elementos químicos podem ser carregados pela chuva tornando-se uma importante fonte de nutrientes e compostos para a serrapilheira (Golley, 1978).

A deposição atmosférica também influencia fortemente a contaminação na superfície das folhas, sendo este fato bastante conhecido e estudado. Desta forma, a concentração de elementos químicos endógenos às folhas pode ser afetada por material exógeno fornecendo assim um resultado alterado (Ferrari *et al.*, 2006). Pode contribuir para esta contaminação superficial, a deposição seca ou úmida proveniente de atividades antrópicas na região de estudo (Markert, 1995). Partículas de solo ressuspensas também podem aderir às folhas e este fato é evidenciado quando são encontradas concentrações enriquecidas de elementos químicos como Fe, Hf, Sc e Th nos compartimentos vegetais (Ferrari *et al.*, 2006). Além disso, a determinação de alguns elementos como Ti, Al e Sc podem auxiliar na estimativa da contaminação superficial.

Vários estudos de ciclagem mineral foram realizados em áreas florestais destinadas a obter informações sobre o aporte de serrapilheira e nutrientes e limita-se a distribuição de elementos químicos como C, N, Ca, K, Mg, S, P, Fe, Mn, B, Cl, Cu, Mo, Zn, Na e Co (Silva *et al.* 2002; Silveira *et al.*, 2007; Barbosa e Faria, 2006). Entretanto, poucos estudos foram realizados com relação a elementos tóxicos e traços em espécies não nativas destinados ao monitoramento ambiental propriamente dito.

O conhecimento e a avaliação das frações dos elementos traços e suas correlações podem colaborar no entendimento do impacto do homem no compartimento ecológico estudado.

1.4. Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é classificada como uma técnica de emissão atômica, fundamentada no efeito fotoelétrico. Quando um átomo é submetido a um processo de irradiação utilizando-se de uma fonte de raios X (tubos de raios X, indução por partícula, radioisótopos naturais, luz síncrotron e outros), um elétron pode ser ejetado das camadas eletrônicas mais internas do átomo. Para estabilização deste estado de excitação, elétrons das camadas eletrônicas mais externas ocupam rapidamente as vacâncias geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia; a radiação emitida para cada transição é característica para cada elemento presente na amostra. Assim, a energia ou comprimento de onda da radiação emitida pode ser diretamente utilizada na determinação qualitativa de um elemento, assim como a intensidade da radiação emitida pode ser utilizada na quantificação de tal espécie (Jenkins, 1999; Scapin, 2004, Bortoleto, 2007).

A partir de 1950, começaram a surgir os primeiros espectrômetros de fluorescência de raios X comerciais, de forma que hoje a técnica apresenta uma ampla variedade de equipamentos que se diferenciam pelo modo de excitação ou pela configuração (geometria), sendo basicamente divididos em três categorias:

- Por dispersão em comprimento de onda (seqüencial ou simultâneo), WDXRF (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometry);
- Por dispersão em energia (com diferentes modos de excitação), EDXRF (Energy Dispersive X-ray Spectrometry);
- Os especiais, que apresentam configurações que merecem ser destacadas:
 - ✓ Reflexão Total, TXRF (Total Reflection X-ray Spectrometry).
 - ✓ Com Fonte de Luz Síncrotron, SRXRF (Synchrotron Radiation X-ray Spectrometry);
 - ✓ Indução por Partículas, PIXE (Particle Induced X-ray Emission).

1.4.1. Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF)

Os espectrômetros de comprimento de onda dispersivo (WDXRF) são constituídos essencialmente por um cristal e um detector monocanal, que são usados para a medida seqüencial de vários comprimentos de onda, ou por um detector multicanal que apresenta um conjunto de cristais e detectores para realização de medidas simultâneas. Nos espectrômetros convencionais, um cristal de espaço interplanar conhecido (cristal analisador), movimentado por um goniômetro, atua como uma rede de difração. Ele dispersa o feixe policromático proveniente da emissão da amostra, difratando cada comprimento de onda característico a um ângulo específico, ou seja, quanto maior o comprimento de onda, maior o ângulo de dispersão, segundo a lei de Bragg (Bortoleto, 2007).

Uma das grandes vantagens associadas à utilização de instrumentos de WDXRF está no fato das análises serem obtidas quase sem interferências espectrais, em razão à alta resolução proporcionada pelo sistema cristal/goniômetro. Isso permite uma seleção de comprimentos de onda com máxima eficiência na linha de interesse ou eficiência mínima nas linhas interferentes. Além disso, existem filtros que possibilitam eliminar as interferências entre as linhas características da fonte e o sinal de emissão do elemento de interesse, bem como a escolha correta do cristal analisador, que permite separar e selecionar uma região específica e muito estreita do espectro de emissão de raios X (Bortoleto, 2007).

O sistema WDXRF quando comparado com o EDXRF apresenta maior sensibilidade, principalmente para os elementos leves, tais como, cloro, enxofre, fósforo, silício, alumínio, magnésio, sódio, flúor, oxigênio, carbono e boro (Scapin, 2009). Ainda entre as vantagens da técnica podemos citar a adaptabilidade para automação, ensaios não destrutivos e também limite de detecção estatisticamente satisfatório para amostras biológicas.

A literatura tem reportado que a técnica tem sido amplamente utilizada para análise químicas de solo, sedimentos, rochas, filmes finos metálicos sobre diversos tipos de substratos, óleo lubrificante e outros (Scapin, 2003; Scapin, 2004; Scapin et al., 2007^a; Scapin et. al. 2007^b; Scapin, 2008; Scapin et. al.,

2009), utilizando-se metodologia empírica, isto é, por meio de curvas de calibração ou de algoritmos, sem curva de calibração, como o método de parâmetros fundamentais e mais recentemente, os métodos quimiométricos (Bortoleto, 2007).

2. OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo avaliar as características da produção e sazonalidade da deposição da serrapilheira no bosque urbano do *campus* do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo/SP, bem como de estudar a composição química das folhas diagnose visando seu emprego como indicador de conservação ou degradação das áreas estudadas.

Para atingir a estes objetivos foram desenvolvidas as seguintes metas:

- Determinar a produção e a sazonalidade da deposição da serrapilheira da vegetação dentro da área de estudo;
- Caracterizar a produção e composição da serrapilheira;
- Estabelecer uma correlação entre os compartimentos folhas, madeira e partes reprodutivas;
- Realizar um biomonitoramento passivo, determinando a composição química das folhas diagnose de diferentes espécies, proveniente da queda de serrapilheira na área de estudo, utilizando a técnica de fluorescência de raios – X (FRX), identificando macro e micro nutrientes e possíveis contaminantes.
- Conhecer a distribuição e o comportamento de elementos químicos estáveis no compartimento biótico do ecossistema no *campus* do IPEN analisando a concentração de elementos traço nas folhas originadas da serrapilheira utilizando lixiviação ácida e a técnica de espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma induzido (ICP-OES).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Área de estudo

3.1.1. Características gerais

O *campus* do IPEN está localizado na Cidade Universitária “Armando de Salles Oliveira” (CUASO), da Universidade de São Paulo (USP), no bairro do Butantã, em São Paulo, SP. Situado na porção Centro-Oeste do Município de São Paulo em uma área de aproximadamente 4,3 km². É delimitado pelas coordenadas UTM 7.392 km e 7.395 km Norte e 322 km e 326 km Leste. Seus limites geográficos são impostos pelos altos topográficos ao Sul, o Córrego Pirajussara a leste, o Córrego da Paz a Oeste e o Rio Pinheiros ao norte (Documento Interno do IPEN: RGI-IPN 2.00-00). Em seu interior, entre as coordenadas 23° 33’ S e 46° 44’ W localizam-se a reserva estudada neste trabalho.

- Identidade legal. O IPEN é uma autarquia estadual vinculada à Secretaria de Ciência e Tecnologia, Desenvolvimento econômico e Turismo do Governo do estado de São Paulo e associado à Universidade de São Paulo – USP na sua finalidade de ensino, e desde 1982 é gerido técnico e administrativamente e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN).
- Descrição da instituição. Fundado em 1956 com objetivo de realizar pesquisa científica, desenvolvimento tecnológico e formação de recursos humanos nas áreas de tecnologia nuclear e correlatas, suas atividades foram desenvolvidas em torno de seu reator de pesquisa e das atividades do ciclo do combustível nuclear.
- Principais instalações. O IPEN possui varias instalações radiativas e nucleares tais como reatores nucleares de pesquisa, aceleradores de partículas, celas blindadas, laboratório de isótopos, laboratório de ensaios, unidades de fabricação do combustível, irradiadores de grande porte e instalações de tratamento e acondicionamento de rejeitos radioativos.

A porção Norte da área pertence à planície de inundação do Rio Pinheiros tem uma topografia muito plana com cobertura vegetal rala com predominância de gramíneas. A parte Sul, onde se situa particularmente o *campus* do IPEN, apresenta terrenos mais íngremes, com cotas altimétricas que podem ultrapassar os 790 metros de altitude, apresenta uma cobertura vegetal mais densa da Mata Atlântica.

A área está situada na borda oeste da Bacia Sedimentar de São Paulo, na região de transição entre os sedimentos que a compõem e os terrenos Pré-Cambrianos que formam parte do Planalto Paulistano, formada por depósitos do Terciário e Quaternário. A geologia regional pode ser sintetizada em termos de três grandes unidades geológicas: o Embasamento Cristalino, a Bacia Sedimentar de São Paulo e os depósitos sedimentares modernos. Uma parte do *campus* encontra-se assentada sobre uma bacia sedimentar de mais de 30 milhões de anos, formada durante o período Terciário. O solo é essencialmente argiloso, ácido, pobre em nutrientes e com altos teores de alumínio (Gomes, 1992; Joly 1950).

Segundo os dados da Estação Hidrometeorológica da Cidade Universitária, a temperatura média anual é de 19,2°C. As temperaturas medias mensais oscilam entre 14 °C (junho) e 23 °C (fevereiro). As precipitações médias mensais vão de 230 mm em janeiro a 40 mm em agosto, quando pode ocorrer déficit hídrico no solo (Aragaki & Mantovani, 1998). A umidade relativa do ar média é de 80%. Tais dados caracterizam o clima temperado-quente e úmido.

Grande parte da área da Reserva da cidade universitária é coberta por mata secundária, formando um mosaico composto por áreas em diversos estádios de degradação e regeneração. A Reserva representa um dos poucos remanescentes da cobertura florestal na cidade de São Paulo, com cerca de 120 espécies arbustivo-arbóreas nativas (Rossi, 1994). A análise do componente arbóreo da floresta da Reserva da CUASO (Dislich *et al.*, 2001) evidenciam a diversidade apresentada nos fragmentos florestais da região, sob diversos aspectos e em diversas escalas espaciais.

Quanto à hidrologia de superfície a área do *campus* do IPEN pertence à Bacia Hidrográfica do Alto Tietê, estado de São Paulo. Esta Bacia possui uma área de 5.680 km² com grande parte localizada na Região Metropolitana de São

Paulo (RMSP), (Figura 1), onde vivem atualmente 19.871 milhões de pessoas (dados de 2010), abrigando 99,55% da população da RMSP. A atividade econômica nesta área, constituída por indústrias e empresas de serviços, representa 19% do total da riqueza do País. É uma unidade hidrológica que engloba a Bacia Sedimentar de São Paulo (1.452 km²) e as rochas pré-cambrianas do embasamento cristalino (4.238 km²) que a circundam (Hirata et al.2002; Comitê de Bacias alto Tietê, 2011).

FIGURA 1. Sub-Bacias Hidrográficas do Alto Tietê (Fonte: Relatório do Plano Diretor da Bacia do Alto Tietê, outubro de 2001 <http://www.comiteat.sp.gov.br>. Acessado em Agosto 2011).

O *campus* do IPEN ocupa uma área de 478.000 m², com árvores frondosas, arbustos e gramíneas. Suas plantas assim como todo o parque da cidade universitária, representam um importante mecanismo de remoção de gases de efeito estufa e constituem uma importante ilha de vegetação na maior metrópole da América Latina.

Com o objetivo de atender as normas ambientais estaduais e federais bem como a CNEN Norma CNEN-NN-3.01 o IPEN realiza em seu *campus* Programas de Gerenciamento Ambiental, a saber: Programa de Gerenciamento de Resíduos Químicos; o Programa de Gerenciamento de Rejeitos Radioativos e o Programa

de Monitoração Ambiental (PMA), este ultimo realizando a monitoração ambiental por meio da condução de dois programas:

- O Programa de Monitoração Radiológica Ambiental do IPEN, que tem como objetivo a avaliação dos possíveis efeitos resultantes em indivíduos do público e no meio ambiente;
- O Programa de Monitoramento Ambiental dos Compostos Químicos Estáveis do IPEN que contempla avaliação da qualidade dos recursos hídricos subterrâneos assim como a caracterização do efluente líquido liberado na rede coletora de esgoto do Instituto (Figura 2).

FIGURA 2. Localização dos pontos de monitoramento de efluentes e água subterrânea no campus do IPEN. (Fonte: Relatório PMAQ-2010, IPEN).

O Programa de Amostragem e Medidas dos elementos estáveis do IPEN para águas subterrâneas teve início em junho de 2006. Os resultados obtidos desde então tem sido comparados com valores de intervenção definidos no documento Valores orientadores para solo e água subterrânea no Estado de São Paulo (CETESB, 2005) e Resolução CONAMA 420 (Brasil, 2009). O Programa de

Amostragem e Medidas para os efluentes líquidos gerados pelo instituto teve início em outubro de 2007, com o objetivo de demonstrar a conformidade com os aspectos legais do lançamento de seus efluentes em rede coletora de esgoto público, devendo seus resultados obedecerem ao artigo 19-A do Decreto Estadual 8468/76, o qual aprova regulamento da Lei Estadual 997/76.

O *campus* do IPEN possui também instalada uma Estação automatizada de Monitoramento de Qualidade do Ar, denominada Estação IPEN -USP, operada desde março de 2007, pela CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo em parceria com o IPEN (Figura 3). A Figura 4 representa a pagina da CETESB no sistema web mostrando as informações sobre a qualidade do ar na estação.

FIGURA 3. Estação IPEN -USP , instalada no campus do IPEN e operada desde março de 2007, pela CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo em parceria com o IPEN.

FIGURA 4. Pagina da CETESB, no sistema web, mostrando as informações sobre a qualidade do ar na estação. *Fonte:*

http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/ar/mapa_qualidade/mapa_qualidade_rmsp.asp?id=350333#resultad. Acessado em 23 de setembro 2011.

3.1.2. Descrição pontos de coleta

As áreas de estudo escolhida dentro do *campus* do IPEN foram as áreas verdes próximas as unidades de processamento do combustível nuclear que se encontram em operação (unidade de hidrólise do UF₆) bem como das unidades atualmente desativadas. Essas unidades desativadas processaram e purificaram compostos de urânio e de tório nas décadas de 1970 – 1990. São elas: Unidade de Dissolução e Purificação de Nitrato de Uranila, ambas descomissionadas em 2002/2003; Unidade de desnitração de nitrato de urânio, unidade de secagem de diuranato de amônio e de produção de UO₃ e unidade de extração com solventes com colunas pulsadas para purificação de tório, atualmente todas fora de operação e mantidas nas instalações do Centro de Química e Meio Ambiente.

Na Figura 5 está apresentado o mapa de localização da área de estudo, e abaixo a vista aérea detalhada das unidades de pesquisa (Centro de Química e

Meio Ambiente - CQMA, Centro de Ciências e Tecnologia de Materiais - CCTM e Centro do Combustível Nuclear - CCN e Galpão de salvaguardas).

A localização geográfica dos 10 pontos de coleta das amostras de serrapilheira sob as copas das árvores estão apresentadas na Tabela 1 e Figura 6. Um ponto de coleta, denominado de branco, localizado na zona rural da cidade de Andradás/MG também foi monitorado como forma de comparação.

FIGURA 5. Mapa de localização do IPEN e em detalhe a área de estudo: Área verde ao redor das Instalações do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), do laboratório de hidrólise do Centro do Ciclo do Combustível Nuclear (CCN), do Centro de Ciências e Tecnologia dos Materiais (CCTM) e do Centro de Laser e Aplicações (CLA). (Fonte: Google Earth, 2009).

Legenda:

- (a)** Prédio 30, inferior, localização das Unidades de Dissolução e Purificação de Nitrato de urânio, descomissionadas em 2002/2003 (LAINETTI, 2007).
- (b)** Prédio 30, superior, instalações laboratoriais analíticas do CQMA que realizam ensaios e análises químicas de compostos de urânio e tório e a qualificação química do combustível nuclear operando desde a década de setenta, atual Laboratório e Análises Química e Ambiental.
- (c)** Prédio 31, lado esquerdo, Unidades de desnitração de nitrato de urânio, unidades de secagem de diuranato de amônio e de produção de UO_3 e unidade de extração com solventes com colunas pulsadas para purificação de tório, todas fora de operação desde a década de 90.
- (d)** Prédio 31, do lado direito, Unidade de Hidrólise do UF_6 enriquecido, laboratório pertencente ao Centro do Combustível Nuclear - CCN.

FIGURA 6. Localização geográfica dos 10 pontos de coleta no IPEN. *Fonte: adaptado Google Earth, 2009).*

TABELA 1. Localização de todos os pontos de coleta.

Identificação do coletor (Número)	Localização		Identificação (Nome popular) do biomonitor
	GPS	Descrição dos pontos de coleta	
C1	S 23° 33' 705" W 46° 44' 410"	Parte extrema "leste" das instalações, Entre os Prédios 30 e 31 - CQMA	Mangueira
C2	S 23° 33' 694" W 46° 44' 412"	Entre os prédios 30 e 31-CQMA	Ipê de jardim
C3	S 23° 33' 654" W 46° 44' 399"	Entre o prédio do CQMA e o CLA, próximo ao galpão de salvaguardas	Goiabeira
C4	S 23° 33' 660" W 46° 44' 397"	Parte extrema da construção do prédio 30 Entre os Prédios 30 e 31-CQMA	Jacarandá mimoso
C5	S 23° 33' 686" W 46° 44' 373"	Entre CQMA e o Centro de Ciências de Materiais (CCTM)	Goiabeira
C6	S 23° 33' 707" W 46° 44' 406"	Parte extrema "oeste" das instalações, Entre os Prédios 30 e 31 - CQMA	Amoreira
C7	S 23° 33' 715" W 46° 44' 413"	Entre os prédios do CQMA e o prédio do CCN	<i>Ulmaceae</i>
C8	S 23° 33' 706" W 46° 44' 436"	Atrás do Prédio 31, próximo Unidades de desnitração de U e Th não operantes	<i>Chromolucuma baehniiana</i>
C9	S 23° 33' 669" W 46° 44' 409"	Parte leste entre os prédios 31 e 30 - CQMA	Cagaita
C10	S 23° 33' 670" W 46° 44' 445"	Ao norte do prédio 31 do CQMA	Linhaça
Branco	S 22° 03' 557" W 46° 35' 306"	Localizado na zona rural	Mangueira

3.2. Coleta da Serrapilheira

Para o estudo da produção de serrapilheira, foram instaladas redes sob a copa das árvores (previamente selecionadas) na região de estudo. As redes de nylon tiveram as seguintes medidas: 1 m x 1 m, com profundidade de 45 cm e 2 mm de malha e foram dispostas a 20 cm do solo (França, 2000; Parron, 2004; Barbosa e Faria, 2006).

O termo serrapilheira está sendo aplicado a todo material vegetal proveniente dos estratos arbóreo e arbustivo, da área de estudo, que pode ser coletado por meio das redes.

Foram confeccionados 11 cestos para coleta de serrapilheira que foram instalados em seus pontos pré-definidos. A Figura 7 apresenta uma representação fotográfica de um cesto de coleta sob a copa da árvore de um dos pontos de coleta.

3.3. Identificação das espécies

Para a identificação das espécies foram coletadas amostras de ramos de cada árvore contendo folha, lenho, flor e fruto (quando possível) e feitas prensas de papelão com barbante afim de que estas fossem condicionadas da melhor maneira até serem levadas para identificação. Os ramos, coletados e identificados, foram secos em prensa, com auxílio de papelão e jornais, em estufa a 35°C, por pelo menos uma semana e, posteriormente, montados em pastas com fichas de identificação.

Estas identificações foram realizadas no Herbário da Universidade Santa Cecília com o auxílio de literatura específica como Schultz (1939) e Cordazzo *et al* (1988), consulta a especialistas e comparação com o material depositado no Herbário. A listagem dos táxons foi organizada em ordem de gênero e/ou espécie. Foi utilizado o sistema de classificação do APG II (2003).

FIGURA 7. Cesto coletor do ponto 6 de serrapilheira sob a árvore.

3.4. Produção da serrapilheira

Para determinação da produção, mensal e anual, de serrapilheira foram recolhidas as deposições mensalmente dos coletores num período de um ano, a partir de fevereiro de 2010. Para efeito de comparação duas coletas de amostras de serrapilheira foram realizadas como ponto controle (branco), isento da influência das atividades urbanas e das instalações do IPEN, em julho e dezembro de 2010. Cada amostra coletada foi separada em frações, folhas, galhos, flores e frutos e seca-em estufa a 70 °C durante 72 h, e depois realizadas suas pesagens (precisão $\pm 0,1$ g). Todos os dados foram tabulados e foram realizadas as análises estatísticas descritivas como, médias, medianas, desvio padrão e correlação de Pearson (r^2), com o auxílio do software ECXEL 2008. Como parâmetro de interpretação de Coeficiente de Pearson, ou coeficiente de correlação, foi utilizada a metodologia desenvolvida por Shimakura (2006), que

estabelece um sistema de classificação para este coeficiente, atribuindo um valor qualitativo aos valores numéricos de coeficiente encontrado (Tabela 2).

TABELA 2. . Classificação do coeficiente de Pearson.

Valor (+ ou -)	Interpretação
0,00 a 0,19	Uma correlação bem fraca
0,20 a 0,39	Uma correlação fraca
0,40 a 0,69	Uma correlação moderada
0,70 a 0,89	Uma correlação forte
0,90 a 1,00	Uma correlação muito forte

(Fonte: adaptado de Shimakura, 2006)

3.5. Espectrometria de Fluorescência de raios X

Todas as análises foram realizadas nos laboratórios do Centro e Química e Meio Ambiente do IPEN/CNEN-SP, o qual possui sistema da qualidade implantado, atendendo a norma ISO-IEC-17025. O Laboratório de Fluorescência de Raios X (LFX) e o Laboratório de Análise Química e Ambiental (LAQA) do CQMA participam de programas interlaboratoriais e de testes de proficiência apresentando resultados consistentes e confiáveis.

A determinação dos elementos químicos constituintes das folhas de serrapilheira foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), usando um espectrômetro RIGAKU Co., modelo RIX 3000, 1996.

A seguir são descritos os principais componentes e acessórios do equipamento:

- Tubo de raios X de Rh com potência de 3,0 kW;
- Filtros de Al, Ti, Ni, e Zr;
- Colimadores de 160, 460 e 580 μm ;
- Detectores de cintilação (scintillation – SC) e proporcional de fluxo (flow – proportional counters – FPC);
- Cristais analisadores de fluoreto de lítio (LiF-200), germânio (Ge-111), fosfato de tálio (TAP) e pentaerythritol (PET-002)

- Seis portas amostra e,
- Sistema para a irradiação em atmosfera de ar, hélio ou vácuo.

As análises foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raios X (LFX) do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA), IPEN/CNEN-SP.

3.5.1. Método de parâmetros fundamentais (FP)

A técnica de fluorescência de raios X faz uso de várias metodologias para análises químicas quantitativas. Entre os métodos de algoritmos, o método de parâmetros fundamentais (FP) permite calcular a composição analítica de uma amostra, sem a utilização de padrões similares, a partir da medida da intensidade da linha de emissão do analito e dos valores tabelados dos principais parâmetros fundamentais como: distribuição espectral primária (fonte), coeficiente de absorção (fotoelétrico e de massa), rendimento de fluorescência e outros (Scapin, 2008; Scapin, 2003; Lanchance, 1995).

Segundo dados experimentais e de literatura, os limites de detecção para os elementos com números atômicos entre 9 e 20, são inferiores a 20 micrograma por grama ($\mu\text{g g}^{-1}$) podendo atingir a décimos desta unidade para elementos como Fe, Cr e outros. O intervalo de concentração do método pode variar de porcentagem (%) até micrograma por grama ($\mu\text{g g}^{-1}$).

No presente trabalho, o método de parâmetros fundamentais foi aplicado para a determinação de metais e dos elementos macro e micro-constituintes nas amostras de folhas diagnoses de serrapilheira. O método foi validado por meio de ferramentas estatísticas, utilizando os materiais de referência certificados, Peach leaves - NIST 1547 e Mixed Polish Herbs - INCT-MPH-2 (MPH). A metodologia foi avaliada para essa matriz biológica (folhas), conforme certificado, para os elementos Mg, Al, S, Cl, K, Ca, Mn, Ni, Zn, Br, Rb e Sr. Para os demais elementos Si, Cr, Th, U, Zr, Ti, F, Na, V, Co, Ga, Ge, As, Y, Zr, Nb, Mo, Pd, Ag, C, In, Sn, Sb, Te, I, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Yb, Hf, Ta e W, foram utilizados os limites de detecção da metodologia.

As condições de operação instrumental (posição do ângulo de Bragg para o pico background, cristais analisadores, colimadores, detectores, potencia do

tubo de raios X) utilizados para a obtenção da curva de sensibilidade neste estudo são apresentadas no APÊNDICE A.

No APÊNDICE B são apresentados os materiais utilizados, linhas de emissão características, intensidades experimentais (IEX) e teóricas (IT) e a sensibilidade para os elementos de (B=5) a urânio (Z=92).

No APÊNDICE C são apresentados os limites de quantificação calculados para os elementos do oxigênio ao urânio, utilizando os materiais apresentados no APÊNDICE B. Os limites de detecção obtidos para este estudo estão compreendidos numa faixa de 4 a 40 ($\mu\text{g g}^{-1}$).

3.5.3. Procedimentos de preparação das amostras de folhas para análise por fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda – WDXRF

As amostras das folhas, após secagem em estufa, foram pulverizadas (diâmetro > 0,8 mm), com o auxílio de almofariz e pistilo de porcelana, pré-lavados com extran e água destilada.

Para a realização da análise das amostras pela técnica de fluorescência de Raios-x por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) foram preparadas pastilhas prensadas de dupla camada ou pellets.

O pó obtido após a pulverização das folhas foi compactado em uma prensa hidráulica (HERZOG) da seguinte forma: Cerca de 1,0 g de amostra foram colocados em uma matriz de aço inoxidável (acessório da prensa), sobre a qual foram colocados aproximadamente 1,5 g de ácido bórico (H_3BO_3) P.A. Merck e submetidos à pressão de 100 MPa, por 10 s, obtendo-se uma pastilha de dupla camada de 20 mm de diâmetro por 10 mm de espessura (Figura 8).

FIGURA 8. Preparação das amostras de folhas, previamente pulverizadas, na forma de pastilhas para análise por Fluorescência de Raios X.

A metodologia proposta de preparo das amostras apresenta vantagens por ser, simples, rápida e não dispendiosa, não sendo necessário o tratamento químico prévio, como processos de digestão (Martins 2009).

3.6. Ensaios de lixiviação e determinação de elementos traço por ICP-OES

A presença de material exógeno proveniente da contaminação da superfície eleva a concentração de muitos elementos químicos encontrados nas folhas acima das suas concentrações endógenas (Wyttenbach & Tobler, 1998; Markert, 1995; Wyttenbach & Tobler, 2002). Constituintes de material particulado atmosférico, principalmente característicos de material geológico (terra; poeira) aderidas às folhas (Fe, Hf, Sc, Th e os lantanídeos) geralmente apresentam-se enriquecidos nos compartimentos vegetais de ecossistemas tropicais.

Para quantificar elementos traços presentes nas folhas provenientes da serrapilheira foi realizada uma lixiviação ácida e determinação por espectrofotometria de plasma (ICP-OES).

Foram feitas análises das amostras de folhas referentes à coleta de serrapilheira nos períodos de inverno/2010 e verão/2011. Esta fração foi obtida lixiviando-se cerca de 1 g de amostra de folha in natura, previamente pulverizada, em solução com 50 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, sob agitação constante por duas horas a 150 rpm (LEMES, 2001, Cotrim, 2006). Após a lixiviação ácida, a amostra é filtrada (papel de filtro filtração lenta) e analisada por espectrometria de emissão com plasma induzido (ICP-OES). Foram elaborados programas analíticos utilizando o método da curva analítica na determinação dos elementos, por meio do uso de soluções – padrão multielementares (Cotrim, 2006). Foram determinados os elementos: U, Cu, Cr, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn e Hg. O equipamento utilizado foi o Spectro Flame M 120 E – Spectro, com tocha axial.

3.7. Tratamento matemático e estatístico dos dados

A análise estatística multivariada é uma ferramenta essencial que auxilia a avaliar os resultados, organizar, interpretar e analisar um grande número de dados.

Para avaliar o comportamento das concentrações dos metais ao longo do tempo do estudo, foram construídos gráficos onde são representados os valores encontrados pela análise de fluorescência de raios-X e também os valores encontrados pela análise de espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma induzido.

Foram também analisadas as correlações de Pearson (correlações lineares), entre os compartimentos da serrapilheira e análise de metais por Fluorescência de raios-X e espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma induzido (ICP-OES).

Ainda, foi realizada uma análise estatística de agrupamento (análise de Cluster), através do software STATISTICA 7.0, entre os espécimes presentes neste estudo levando em consideração todos os dados coletados no estudo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Identificação das espécies

A identificação das espécies foi realizada por meio de literatura específica e consulta com especialista. A listagem dos táxons foi organizada em ordem dos coletores e estão em gênero e espécie. Foi utilizado o sistema de classificação APGII (2003), (Tabela 3).

TABELA 3. Espécies identificadas com nome científico (gênero/espécie) e popular.

Coletor	Gênero/Espécie	Nome Popular
C1	<i>Magifera indica</i>	Mangueira
C2	<i>Tecoma stans</i>	Ipê de jardim
C3	<i>Psidium guajara</i>	Goiabeira
C4	<i>Jacaranda mimosifolia</i>	Jacarandá mimoso
C5	<i>Psidium guajava</i>	Goiabeira
C6	<i>Morus Migra</i>	Amoreira
C7	<i>Ulmaceae</i>	—
C8	<i>Chromolucuma</i>	—
C9	<i>Eugenia dysenterica</i>	Cagaita
C10	<i>Leucaena leucocephala</i>	Linhaça

4.2. Produção de serrapilheira úmida

Na Tabela 4 encontram-se os resultados, em peso, da produção de serrapilheira úmida.

Durante o desenvolvimento desta pesquisa o maior índice de deposição de serrapilheira foi encontrado para a espécie *Psidium guajara* (do coletor 3), com um total de 956,36 g ano⁻¹, no qual a fração predominante foi a fração folhas acumulando 450,72 g ano⁻¹, seguida da fração madeira com 396,97g ano⁻¹ e da fração partes reprodutivas com 108,67g ano⁻¹.

A espécie *Chromolucuma baehniiana* (presente no coletor 8) foi a que menos produziu serrapilheira durante o mesmo período sendo 148,39 g ano⁻¹

distribuídas entre a fração folhas e a fração madeira uma vez que não se obteve a fração partes reprodutivas.

TABELA 4. Produção anual de serrapilheira úmida, por espécie, durante o período de estudo: fevereiro 2010 a janeiro 2011 (peso úmido total, em g, por coletor, por compartimento e total).

COLETOR	Identificação	Compartimento PESO ÚMIDO (g)			Total
		Folhas	Madeira	Partes Reprodutivas	
C1	<i>Magifera indica</i>	468,13	337,44	130,24	935,81
C2	<i>Tecoma stans</i>	277,56	193,92	39,27	510,75
C3	<i>Psidium guajara</i>	450,72	108,67	396,97	956,36
C4	<i>Jacaranda mimosifolia</i>	170,79	265,52	104,40	540,71
C5	<i>Psidium guajava</i>	532,62	225,65	77,07	835,34
C6	<i>Morus Migra</i>	263,16	112,86	66,61	442,63
C7	<i>Ulmaceae</i>	339,46	147,55	177,59	664,60
C8	<i>Chromolucuma baehniiana</i>	75,06	73,33	0,00	148,39
C9	<i>Eugenia dysenterica</i>	530,12	198,35	96,80	825,27
C10	<i>Leucaena leucocephala</i>	383,92	273,21	255,35	912,48
TOTAL		3491,54	1936,50	1344,30	6772,34

4.3. Produção de Serrapilheira Seca

A produção anual de serrapilheira seca durante o período de desenvolvimento da pesquisa foi de 5.859,84 g ano⁻¹ sendo também a espécie *Psidium guajara* (coletor 3), o coletor com maior índice de serrapilheira, mesmo depois de seca. A fração folhas teve uma produção de 420,44 g ano⁻¹, seguida da fração madeira com 338,80 g ano⁻¹ e a fração partes reprodutivas com apenas 97,80 g ano⁻¹. A espécie *Chromolucuma baehniiana* (presente no coletor 8) foi a que apresentou menor produção, assim como a produção úmida, com uma produtividade de 121,50 g ano⁻¹, divididos entra a fração folhas 61,66 g ano⁻¹ e a fração madeira 59,84 g ano⁻¹ (Tabela 5).

Na Figura 9 encontram-se os dados extrapolados de g m² em T ha⁻¹ (Toneladas por hectare). A espécie *Psidium guajara* (coletor 3) com uma deposição de 8,57 T ha⁻¹ foi a que obteve maior produção de serrapilheira e a

menor foi a espécie *Chromolucuma baehniiana* (presente na deposição do coletor 8) com $1,21 \text{ T ha}^{-1}$.

Correa (2006) observou que há uma diferença estatística na produção anual de serrapilheira entre a vegetação natural e as espécies componentes do sistema agroflorestal. A vegetação natural teve uma deposição anual de $13,38 \text{ T ha}^{-1}$ ao passo que a maior produção entre as espécies componentes do sistema agroflorestal foi à bandarria com deposição de $4,02 \text{ T ha}^{-1}$ e entre as menores deposições estão à mangueira e o cacaueiro com $1,12 \text{ T ha}^{-1}$ e $1,16 \text{ T ha}^{-1}$ respectivamente.

Neste estudo foi observado que a espécie *Magifera indica* apresentou uma produção anual de $6,49 \text{ T ha}^{-1}$ um valor quase 6 vezes superior ao encontrado por CORREA (2006). Valor extremamente superior mesmo levando em conta que somente um indivíduo da espécie aferido neste estudo, indicando que alguns fatores podem influenciar a produção de serrapilheira.

TABELA 5. Produção anual de serrapilheira seca (peso seco: $\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$) durante o período de desenvolvimento da pesquisa (soma das deposições mensais de serrapilheira das diferentes espécies presentes nos coletores no período de um ano, fev/ 2010 a jan/2011).

COLETOR	Compartimentos Peso seco ($\text{g m}^{-2} \text{ ano}^{-1}$)			
	Folhas	Madeira	Partes Reprodutivas	Total
C1	384,70	140,92	123,22	648,84
C2	257,60	171,34	33,27	462,21
C3	420,44	97,80	338,80	857,04
C4	153,14	239,01	98,26	490,41
C5	492,75	203,38	66,70	762,83
C6	214,60	102,75	60,08	377,43
C7	283,41	131,71	129,40	544,52
C8	61,66	59,84	0,00	121,50
C9	501,27	178,92	88,80	768,99
C10	342,92	247,12	236,03	826,07
TOTAL	3112,49	1572,79	1174,56	5859,84

FIGURA 9. Produção anual de serrapilheira, nos 10 coletores localizados em torno das áreas verdes do CQMA/IPEN.

O bosque antropizado em torno do CQMA/IPEN, que teve uma produção anual média de serrapilheira de $5,86 \text{ T ha}^{-1}$, possui uma deposição considerada normal segundo os estudos feitos por Brown & Lugo (1982) para florestas tropicais e subtropicais, onde, as deposições de serrapilheira podem variar entre 1 a $15,3 \text{ T ha}^{-1}$.

A produção de serrapilheira encontrada por Vital et al. (2004), analisando uma fazenda experimental no estado de São Paulo foi de $10,6 \text{ T ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$.

Martins & Rodrigues (1999), analisando a deposição de serrapilheira na Reserva Municipal de Santa Genebra, localizada no Município de Campinas, SP, obteve uma produção total estimada em $5,968 \text{ T ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$.

Domingos et al. (1997), analisando a deposição de serrapilheira na Reserva de Paranapiacaba observou-se uma deposição total de $7,007 \text{ T ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$. Contudo, este total anual de serrapilheira produzida difere muito do verificado por Domingos et al. (1990), em um estudo prévio realizado em outros trechos da mesma Reserva, em que se registraram $1,803 \text{ T ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$ na área considerada mais afetada pela poluição e $3,810 \text{ T ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$, na menos afetada.

Segundo Johnson *et al.* (1982), a produção de serrapilheira não é diretamente afetada pela poluição atmosférica, especialmente com referência à chuva ácida, mas influenciada pela simplificação da estrutura da vegetação (Smith, 1981 APUD Domingos *et al.* 1997) e mudanças nos fluxos de elementos minerais (Mayer, 1983 APUD Domingos *et al.* 1997), causadas pelo estresse.

4.3. Proporção de serrapilheira por compartimento

Por meio das medidas de deposição do material de serrapilheira por frações, foi possível estabelecer uma relação entre estas frações e a predominância de cada fração.

Na Figura 10 encontram-se os dados apresentando a proporção de serrapilheira úmida por compartimento para os 10 coletores de serrapilheira. O compartimento folha equivale a 51,56% do total de serrapilheira, seguido do compartimento madeira 28,59% e partes reprodutivas que representa 19,85% para de serrapilheira úmida.

FIGURA 10. Porcentagem de serrapilheira úmida produzida por compartimento.

A proporção de serrapilheira seca equivale à proporção de serrapilheira úmida, sendo o compartimento folhas o predominante com 53,12% seguido do

compartimento madeira com 26,84% e partes reprodutivas que representou 20,04% do total de serrapilheira seca (Figura 11).

FIGURA 11. Porcentagem de serrapilheira seca por compartimento.

No estudo realizado König *et al* (2002) para uma floresta estacional decidual o compartimento folhas representou 67,8%, 19,3% por galhos e 12,9% de miscelânea (flores, frutos, sementes, outros materiais vegetais). Cunha (1997) relatou porcentagens entre 65 a 73% do compartimento folhas para três estágios sucessionais de uma Floresta Estacional Decidual na região central do Rio Grande do Sul. Dessa forma, avaliando os dados encontrados neste estudo podemos observar que os compartimentos Madeira e Partes Reprodutivas tiveram maior relevância que os encontrados por Cunha (1997) e König *et al* (2002).

Na Figura 12 está representada a variação do compartimento folhas para os 10 coletores. Podemos observar que de modo geral o pico do compartimento folhas foi gerado entre os meses de junho a setembro. Observamos também que a espécie *Psidium guajara*, depositada nos coletores 3 e 5, tiveram um comportamento sazonal de produção semelhantes. Estatisticamente comprovado através da correlação de Pearson que foi de 0,83. De acordo com Shimakura (2006), está é uma correlação forte.

FIGURA 12. Variação da produção de serrapilheira do compartimento Folhas ($g\ m^{-2}$), nos 10 coletores, em relação ao tempo (mês/ano).

Na Figura 13 encontram-se as informações sobre a variação da produção de serrapilheira do compartimento madeira ao longo do estudo. Podemos observar que para a maioria das espécies ocorreu uma grande variação ao longo do período (fevereiro/2010 a janeiro 2011). Demonstrando que não há uma relação entre sazonalidade e a serrapilheira do compartimento madeira.

FIGURA 13. Variação da produção de serrapilheira relativa ao compartimento Madeira ($g\ m^{-2}$), nos 10 coletores, em função do tempo (mês/ano).

Na Figura 14 estão representadas as medidas do compartimento “Partes Reprodutivas” ao longo das 12 coletas.

FIGURA 14. Variação da produção de serrapilheira do compartimento “Partes Reprodutivas” (g m^{-2}), nos 10 coletores, em relação ao tempo (mês/ano).

Na Figura 15 podemos observar a variação sazonal de deposição de serrapilheira, dos compartimentos Folhas, Madeira e Partes Reprodutivas do bosque antropizado em torno do CQMA pertencente ao IPEN/SP.

FIGURA 15. Variação sazonal da produção de serrapilheira para os três compartimentos (g m^{-2}), em relação ao tempo (mês/ano), do bosque antropizado em torno do CQMA/IPEN.

Observa-se que a maior deposição de serrapilheira do compartimento folhas ocorreu no mês de agosto/2010 ao passo que no estudo realizado por KÖNIG *et al* (2002), observou-se que setembro foi o mês com maior índice de deposição para o mesmo compartimento.

Martins & Rodrigues (1999), realizando um estudo de produção de biomassa na Reserva Municipal de Santa Genebra/SP, observou que a fração folhas correspondeu com um valor de 75,87% do peso seco total do estudo. Analisando a variação sazonal descobriu-se que os maiores valores de produção tanto de serrapilheira total como da fração foliar foram alcançados no final do inverno e início da primavera, nos meses de agosto a outubro, com pico de produção em setembro.

Vital *et al.* (2004), estudando a serrapilheira de uma fazenda experimental na cidade de Botucatu observou que a deposição de biomassa alcançou seu valor máximo em setembro, no fim do período seco, seguido de um valor bem próximo em agosto.

Domingos *et al.* (1997), observou que o mês de maior deposição foi também setembro.

As correlações de Pearson, calculadas entre os 3 compartimentos estão apresentadas na Tabela 6.

TABELA 6. Valores de correlação de Pearson entre os compartimentos.

Correlação	(r²)
Folhas x Madeira	0,06
Folhas x Partes Reprodutivas	0,06
Madeira x Partes Reprodutivas	0,33

Os Valores de correlação de Pearson calculados entre os compartimentos estudados Folhas – Madeira e Folhas – Partes Reprodutivas foi de 0,06, que segundo a classificação de Shimakura (2006) é considerado como bem fraca. A correlação entre os compartimentos Madeira – Partes reprodutivas (0,33) conforme estabelecido pela mesma literatura, mostrou-se uma correlação considerada apenas fraca.

Na literatura encontram-se diversos trabalhos sobre a correlação entre os compartimentos e os dados climáticos da região estudada, no entanto nada foi encontrado sobre a correlação entre os compartimentos.

Foi realizada também uma análise de Cluster (Figura 16), através de todos os dados de serrapilheira coletados durante o estudo, a fim de se classificar, de acordo com as relações naturais encontradas na amostragem, em grupos as espécimes estudadas.

FIGURA 16. Análise de Cluster entre os espécimes utilizando os dados de coleta de serrapilheira.

A análise de cluster mostrou que a Amoreira (*Morus migra*), a *Chomolucuma baehniiana* e a Ulmaceae apresentaram características semelhantes entre elas, fato que provavelmente seja explicado pela possível proximidade física dos espécimes. Os dois espécimes de Goiabeira não ficaram tão próximas, fato que provavelmente seja pela posição de cada espécime dentro do bosque. Observa-se uma dissimilaridade entre os demais espécimes. Isso pode ser explicado por possuírem características distintas.

4.5. Determinação de metais e elementos traço em material biológico certificado por Fluorescência de Raios X - Validação da metodologia

Na Tabela 7 encontram-se os dados obtidos da determinação de metais e elementos-traço em material biológico certificado, “Peach Leaves” e “MPH” por fluorescência de raios X. São apresentados os valores certificados para cada elemento, a média dos 8 valores determinados, e respectivos desvios padrão,

desvio padrão relativo (DPR), erro relativo, valor de Z-score e os limites de quantificação.

TABELA 7. Validação da metodologia (FRX) utilizando material biológico certificado.

	Elemento	Valor Certificado	Valor determinado Media $\pm$ DP **	Desvio Padrão Relativo DPR (%)	Erro relativo (%)	Valores de Z (exatidão)	LQ***
Material certificado – matriz biológica MPH	Mg (%)	0,292 $\pm$ 0,018	0,31 $\pm$ 0,02	6,5	5	0,7	0,012
	Al (mg kg ⁻¹)	670 $\pm$ 111	939 $\pm$ 390	41,5	40	0,7	219
	S (%)	0,241 $\pm$ 0,014	0,238 $\pm$ 0,004	1,7	1	1,0	0,003
	Cl (%)	0,284 $\pm$ 0,020	0,274 $\pm$ 0,009	3,3	4	1,1	0,008
	K (%)	1,91 $\pm$ 0,12	1,90 $\pm$ 0,04	2,1	1	0,2	0,001
	Ca (%)	1,08 $\pm$ 0,07	1,10 $\pm$ 0,01	0,9	2	0,6	0,02
	Cr (μ g g ⁻¹) *	1,69 $\pm$ 0,13	1,03 $\pm$ 0,02	1,9	39	4,6	1,0
	Mn (mg kg ⁻¹)	191 $\pm$ 12	181 $\pm$ 4	2,2	5	2,5	8,0
	Ni (mg kg ⁻¹)	1,57 $\pm$ 0,16	1,7 $\pm$ 0,5	29,4	6	0,2	0,1
	Zn (mg kg ⁻¹)	33,5 $\pm$ 2,1	33 $\pm$ 3	9,1	2	0,2	0,5
	Br (mg kg ⁻¹)	7,71 $\pm$ 0,61	8 $\pm$ 1	12,5	2	0,1	0,1
	Rb (mg kg ⁻¹)	10,7 $\pm$ 0,7	12 $\pm$ 1	8,3	13	1,4	1,5
	Sr (mg kg ⁻¹)	37,6 $\pm$ 2,7	38 $\pm$ 4	10,5	1	0,1	0,2
Material certificado NIST – 1547-(PL)	P (%)	0,137 $\pm$ 0,007	0,14 $\pm$ 0,01	7,1	1	0,01	0,01
	Fe (mg kg ⁻¹)	218 $\pm$ 14	206 $\pm$ 13	6,3	5	0,9	9,0
	Cu (mg kg ⁻¹)	3,7 $\pm$ 0,4	2,4 $\pm$ 0,6	25	34	2,0	1,0
	Ba (mg kg ⁻¹)	124 $\pm$ 4	92 $\pm$ 15	16,3	26	2,1	26

(*) Utilizado como valor indicativo;

(**) media de oito determinações

(***) LQ = Limite de Quantificação

Para verificar a confiabilidade da metodologia foram aplicados testes estatísticos com os materiais de referência certificados. O DPR (%) obtido para esses elementos foi satisfatório (0,9 a 41,5) demonstrando a repetibilidade dos ensaios (Tabela 7).

A exatidão (erro relativo) obtida foi satisfatória (1 a 13) com exceção para os elementos Al (40); Cr (39), Cu (34) e Ba (26). Entretanto, quando foi aplicado o teste Z-score, esses valores foram menores do que 3, exceto o Cr. Dessa forma, a metodologia pôde ser aplicada neste estudo.

Para os demais metais analisados foi utilizado o limite de detecção estabelecido para cada elemento, conforme apresentado no ANEXO 1.

4.6. Determinação da concentração total de metais e elementos traço nas amostras de folha diagnose, provenientes da deposição da serrapilheira por Fluorescência de Raios X

Proctor (1987), discute sobre o papel da serrapilheira como um ótimo indicador de produção de ecossistemas florestais. A quantidade de elementos químicos estocados na serrapilheira produzida, acumulada e/ou exportada nos ecossistemas depende da quantidade e qualidade assim como pelo balanço entre os vários processos, principalmente, biológicos e físicos. Portanto, a serrapilheira além de ser um considerável reservatório de elementos também controla a dinâmica de reciclagem dos mesmos (Delitti, 1995).

A Tabela 8 apresenta os resultados das determinações das concentrações dos elementos, em mg kg^{-1} para as amostras de folha diagnose, provenientes da deposição da serrapilheira, exceto para os macro constituintes Ca, Si e K, expressos em %. Os dados representam a média dos resultados de doze coletas mensais ($n=12$) nos pontos amostrados.

A média da composição química foliar encontrada em todas as espécies apresentou a seguinte ordem: $\text{Ca} > \text{K} > \text{Si} > \text{Mg} > \text{S} > \text{Al} > \text{P} > \text{Cl} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Na} > \text{Zn} > \text{Sr} > \text{Cu} > \text{Br} > \text{Ti} > \text{Ni} > \text{Th} = \text{U}$.

Bernini *et al* (2006), avaliou a composição química foliar das espécies de manguezal e a concentração geral de macronutrientes nas folhas das espécies seguiu a seguinte ordem: $\text{N} > \text{K} > \text{Mg} > \text{S} > \text{Ca} > \text{P} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu}$ para *Avicennia germinans* (L.) Stearn; $\text{N} > \text{Mg} > \text{K} > \text{S} > \text{Ca} > \text{P} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu}$ para *Avicennia schaueriana*; $\text{N} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{S} > \text{P} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu}$ para *Laguncularia racemosa*; e $\text{N} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{S} > \text{P} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu}$ para *Rhizophora mangle*.

Ribas (2007), também analisando as 3 espécies do manguezal, encontrou valores de média anual dos macroelementos nas folhas de serrapilheira que seguiu a ordem decrescente para *Laguncularia racemosa*: $\text{C} > \text{Ca} > \text{N} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{P}$; *Avicennia germinans*: $\text{C} > \text{N} > \text{K} = \text{Na} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{P}$ e *Rhizophora mangle*: $\text{C} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{N} > \text{Mg} > \text{K} > \text{P}$.

Soares (2001) avaliando a capacidade de absorção, das mudas de árvores, de metais tóxicos, observou que de maneira geral, houve aumento nos teores de Zn em todas as partes das plantas que se desenvolviam em solo contaminado e que o teor de zinco foi até 10,73% a mais no solo contaminado do que no controle.

Merlino *et al* (2010), analisando a diagnose foliar nas plantas de milho, sob os efeitos da aplicação de doses de lodo de esgoto por 11 anos consecutivos no solo, observou que mesmo onde o lodo de esgoto foi inserido em grandes concentrações no solo (20 T ha^{-1}), não proporcionaram incrementos nas concentrações de Cd, Cr e Pb nas folhas diagnoses.

França *et al* (2007), estudando as árvores acumuladoras de elementos químicos na mata atlântica, concluiu através dos fatores de bioacumulação folha-solo (FBFS), que determinadas espécies nativas podem ser consideradas bioacumuladoras para elementos químicos específicos como Ba, Br, Na, Rb, Sr, entre outros.

O coletor 1 e o coletor denominado de Branco foram locados sob à copa da mesma espécie de árvore, a Mangueira (*Mangifera indica*). Os valores dos elementos encontrados nas folhas do coletor branco foram semelhantes aos valores obtidos para a mesma espécie do coletor 1, o que demonstra que as atividades das instalações do IPEN bem como a atividades urbanas não influenciaram a composição química das folhas originadas da deposição de serrapilheira desta espécie.

TABELA 8. Concentração, média e respectivo DP para os elementos determinados no compartimento folha, referente a doze coletas por coletor (n=12).

Identificação do coletor (numero)	Identificação da Espécie	Elementos								
		Concentração Média e Desvio Padrão								
		(%)			(mg kg ⁻¹)					
		Ca	Si	K	P	Fe	Cl	Ni	Sr	Zn
C1	<i>Magifera indica</i>	2,3 ± 1,2	1,3 ± 1,0	0,4 ± 0,1	385 ± 137	305 ± 146	476 ± 481	8 ± 10	15 ± 12	22 ± 9
C2	<i>Tecoma stans</i>	1,1 ± 0,4	0,1 ± 0,1	0,5 ± 0,1	788 ± 207	394 ± 151	373 ± 185	5 ± 8	6 ± 3	17 ± 3
C3	<i>Psidium guajara</i>	1,5 ± 0,6	0,4 ± 0,2	0,8 ± 0,3	736 ± 286	259 ± 99	976 ± 750	3 ± 8	13 ± 6	22 ± 9
C4	<i>Jacaranda mimosifolia</i>	0,9 ± 0,3	0,2 ± 0,2	0,2 ± 0,1	711 ± 314	517 ± 268	184 ± 173	9 ± 7	5 ± 3	22 ± 9
C5	<i>Psidium guajava</i>	1,2 ± 0,5	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,3	592 ± 208	231 ± 137	770 ± 700	7 ± 7	9 ± 5	51 ± 18
C6	<i>Morus Migra</i>	3,6 ± 1,0	1,9 ± 1,0	1,1 ± 0,4	1130 ± 480	539 ± 220	1591 ± 989	4 ± 7	36 ± 15	29 ± 13
C7	<i>Ulmaceae</i>	3,0 ± 1,0	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,3	407 ± 169	359 ± 176	752 ± 614	3 ± 6	37 ± 15	12 ± 8
C8	<i>Chromolucuma baehiana</i>	0,5 ± 0,4	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,4	785 ± 387	247 ± 119	203 ± 160	9 ± 6	2 ± 2	20 ± 7
C9	<i>Eugenia dysenterica</i>	1,7 ± 0,6	0,1 ± 0,1	0,7 ± 0,1	675 ± 325	233 ± 67	438 ± 357	14 ± 5	11 ± 6	44 ± 12
C10	<i>Leucaena leucocephala</i>	2,8 ± 0,8	0,2 ± 0,1	0,7 ± 0,3	918 ± 310	549 ± 273	553 ± 253	1 ± 4	24 ± 8	27 ± 9
Branco	<i>Magifera indica</i>	2,0 ± 0,0	2,2 ± 0,1	0,2 ± 0,2	248 ± 107,5	164 ± 36	219 ± 223	7 ± 11	36 ± 13	11 ± 3

...continuação da TABELA 8.

Identificação do coletor	Identificação Espécie	Elementos Concentração Média e Desvio Padrão (mg kg ⁻¹)									
		Cu	Th	U	Mn	Al	Ti	Na	Mg	S	Br
C1	<i>Magifera indica</i>	7 ± 7	<15	<17	905 ± 384	792 ± 433	<15	79 ± 99	1222 ± 397	880 ± 366	<15
C2	<i>Tecoma stans</i>	15 ± 3	<15	<17	35 ± 16	851 ± 454	<15	27 ± 64	1742 ± 504	1383 ± 338	<15
C3	<i>Psidium guajara</i>	20 ± 8	<15	<17	54 ± 19	963 ± 509	<15	47 ± 89	1658 ± 470	3233 ± 1209	<15
C4	<i>Jacaranda mimosifolia</i>	13 ± 5	<15	<17	12 ± 15	1790 ± 984	<15	18 ± 58	1410 ± 335	1230 ± 356	<15
C5	<i>Psidium guajava</i>	17 ± 5	<15	<17	38 ± 13	840 ± 625	<15	112 ± 125	1410 ± 265	2375 ± 836	<15
C6	<i>Morus Migra</i>	9 ± 9	<15	<17	140 ± 57	859 ± 407	<15	47 ± 87	2208 ± 814	3392 ± 2531	<15
C7	<i>Ulmaceae</i>	10 ± 7	<15	<17	600 ± 194	1005 ± 807	<15	13 ± 44	1397 ± 1052	982 ± 294	<15
C8	<i>Chromolucuma baehniiana</i>	11 ± 6	<15	<17	79 ± 109	573 ± 289	<15	97 ± 110	3425 ± 1066	1221 ± 417	<15
C9	<i>Eugenia dysenterica</i>	17 ± 6	<15	<17	187 ± 89	593 ± 170	<15	199 ± 169	2692 ± 825	1200 ± 479	<15
C10	<i>Leucaena leucocephala</i>	14 ± 7	<15	<17	34 ± 9	1345 ± 1273	<15	23 ± 54	1667 ± 975	2500 ± 756	<15
Branco	<i>Magifera indica</i>	-	<15	<17	898 ± 286	457 ± 308	<15	-	918 ± 116	820 ± 57	<15

TABELA 8a. Comparação entre a composição foliar elementar das espécies *Magifera indica* localizadas em diferentes áreas.

Identificação do coletor	Composição foliar elementar da espécie <i>Magifera indica</i> Concentração Média e Desvio Padrão											
	(%)						(mg kg ⁻¹)					
	Ca	Si	K	P	Fe	Cl	Sr	Zn	Mn	Al	Mg	S
C1 Área urbana	2,3 ± 1,2	1,3 ± 1,0	0,4 ± 0,1	385 ± 137	305 ± 146	476 ± 481	15 ± 12	22 ± 9	905 ± 384	792 ± 433	1222 ± 397	880 ± 366
Branco Área rural	2,0 ± 0,0	2,2 ± 0,1	0,2 ± 0,2	248 ± 107	164 ± 36	219 ± 223	36 ± 13	11 ± 3	898 ± 286	457 ± 308	918 ± 116	820 ± 57

Avilan (1971), estudando o comportamento da espécie *Mangifera indica* observou que além da idade da planta afetar a extração de nutrientes, seu estado fisiológico durante o ano também afeta a absorção de nutrientes. Avilan (1971) encontrou diferentes valores para as concentrações de nutrientes nas folhas dependendo do seu estado fisiológico. Os valores observados foram de 12,2; 1,1; 7,5 e 20,4 g Kg⁻¹ para os elementos N, P, K e Ca respectivamente nas folhas antes da floração. Em plena floração e formação de frutos os valores obtidos foram de 11,0; 1,0; 5,8 e 26,0 g Kg⁻¹ para N, P, K e Ca e finalmente valores de 10,4; 1,0; 5,3 e 24,1 g Kg⁻¹ para N, P, K e Ca, respectivamente, no estado de maturação de frutos das mangueiras.

Stassen *et al.* (1997), trabalhando com mangueiras 'Sensation', enxertadas sobre 'Sabre', observaram que as mesmas, quando atingiam a idade de seis anos, apresentavam na matéria seca das folhas 29,6% do fósforo contido na planta.

Com base na literatura e reinterpretando os resultados disponíveis na época, Quaggio (1996), propôs os limites de interpretação de resultados das análises de folha para mangueira. Onde os teores encontrados foram agrupados em: deficiente, adequado e excessivo (Tabela 9).

TABELA 9. Faixas de teores deficientes, adequado e excessivos de nutrientes em folhas de mangueira.

Nutrientes	Faixa de teores			Observado neste estudo
	Deficiente	Adequado	Excessivo	
Macronutriente		g kg ⁻¹		g kg ⁻¹
N	<8,0	12,0 - 14,0	>16,0	-
P	<0,5	0,8 - 1,6	>2,5	0,39
K	<2,5	5,0 - 10,0	>12,0	4,0
Ca	<15,0	20,0 - 35,0	>50,0	23,0
Mg	<1,0	2,5 - 5,0	>8,0	1,2
S	<0,5	0,8 - 1,8	>2,5	0,88
Micronutrientes		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹
B	<10	50 - 100	>150	-
Cu	<5	10 - 20	-	7 ± 7
Fe	<15	50 - 200	-	305 ± 146
Cl	-	100 - 900	>1600	476 ± 481
Mn	<10	50 - 100	-	905 ± 384
Zn	<10	20 - 40	>100	22 ± 9

Fonte: Quaggio, 1996.

Segundo a Tabela 9, elaborada por Quaggio (1996), e a associação feita com os resultados apresentados na Tabela 8 (Coletor 1 - *Mangifera indica*), observa-se uma carência média de alguns elementos como:

- fósforo: $385 \pm 137 \text{ mg kg}^{-1}$, faixa de teor adequado: 0,8 - 1,6 g kg^{-1}
- potássio: $0,4 \pm 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$; faixa de teor adequado: 5,0 - 10,0 g kg^{-1}
- cálcio: $2,3 \pm 1,2 \text{ mg kg}^{-1}$; faixa de teor adequado: 20,0 - 35,0 g kg^{-1}

O retardamento do crescimento; a seca das margens da região apical das folhas, acompanhadas ou não de zonas necróticas; a queda prematura de folhas; a seca e morte de ramos, reduzindo sensivelmente a produção, são outros sintomas de carência do fósforo nas mangueiras (Childers, 1966).

Sintomas de deficiência de potássio nas mangueiras são mostrados pelas folhas mais velhas por meio de pontuações de cor amarelada, irregularmente distribuídas. As folhas ficam menores e mais finas que as normais. Com a carência mais acentuada, as pontuações coalescem e a folha se torna necrosada ao longo das margens. A queda das folhas ocorre somente quando estão completamente mortas (Childers, 1966; Koo, 1968). Segundo Lacerda *et al.* (1986), parece não haver uma correlação entre a concentração de K nas folhas e a concentração nos sedimentos devido ao fato deste elemento apresentar uma grande mobilidade. A diminuição dos teores de K durante o processo de desenvolvimento foliar (jovem-adulta-senescente) parece refletir a alta mobilidade deste elemento, extremamente solúvel, participando de processos osmóticos e atividades enzimáticas, e, portanto, também deve ser retranslocado das folhas maduras para regiões de síntese da planta, assim como na fase de senescência

Natale *et al.* (2002), estudando os teores de macro e micronutrientes em folhas de Goiabeira (*Psidium guajava*), a partir do terceiro ano de idade chegaram a valores adequados destes nutrientes. Estes valores são encontrados na Tabela 10. De modo comparativo na Tabela 10 estão descritos os teores médios de macronutrientes e micronutrientes encontrados neste estudo para dois coletores da espécie *Psidium guajava*.

TABELA 10. Teores de macro e micronutrientes considerados adequados para goiabeira a partir do terceiro ano de idade, determinados em folhas coletadas durante o período de pleno florescimento da cultura.

Composição foliar espécie <i>Psidium guajara</i>			
Nutriente	Folhas (*)	Folhas (Serrapilheira) - Neste estudo	
		(C3)	(C5)
Macronutrientes	g kg⁻¹	g kg⁻¹	g kg⁻¹
N	20-23	-	-
P	1,4-1,8	0,7 ± 0,3	0,6 ± 0,2
K	14-17	8 ± 3	6 ± 3
Ca	7,0-11	15 ± 6	12 ± 5
Mg	3,4-4,0	1,7 ± 0,5	1,4 ± 0,3
S	2,5-3,5	3,2 ± 1,2	2,4 ± 0,8
Micronutrientes	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹	mg kg⁻¹
B	20-25	-	-
Cu	20-40	20 ± 8	17 ± 5
Fe	60-90	259 ± 99	231 ± 137
Mn	40-80	54 ± 19	38 ± 13
Zn	25-35	22 ± 9	51 ± 18

(*) Fonte: Natale *et al.*, 2002

Salvador *et al* (1999), analisando o acúmulo dos nutrientes em diversos compartimentos das Goiabeiras concluiu que do conteúdo total de cada macronutriente na planta, mais de 50% concentra-se nas folhas. O depósito de B e de Fe no compartimento folhas obteve uma média de 57% e de 65% do total destes elementos nas Goiabeiras. Para Mn e Zn, em termos percentuais, as quantidades acumuladas foram bem divididas nos diversos órgãos analisados.

Para que os metais existentes no solo sejam absorvidos e acumulados nas plantas, estes devem estar em formas fitodisponíveis, e a fitodisponibilidade depende de várias propriedades do solo, como pH, CTC, teor de matéria orgânica, teor de óxido e hidróxidos de Fe, Al, e Mn, atividade biológica, entre outras.

Os macro-constituintes encontrados foram os macro-nutrientes Ca, Si e K. Na Figura 17a e 17b está demonstrado a variação sazonal desses elementos por coletor.

O teor dos micro-constituintes (P, Fe, Cl, Ni, Sr, Zn, Cu, Mn, Al, Na, Mg) encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira ao longo do estudo e por coletor está demonstrada nas Figuras 18a a 18g. Os demais elementos Th, U, Ti e Br, como antes observados, ficaram abaixo do limite de detecção.

FIGURA 17a. Variação sazonal dos elementos Ca e Si nas diferentes espécies representadas pelos 10 coletores localizados no bosque antropizado do IPEN. C1: *Magifera indica*; C2: *Tecoma stans*; C3: *Psidium guajara*; C4: *Jacaranda mimosifolia*; C5 *Psidium guajara*; C6: *Morus Migra*; C7: *Ulmaceae*; C8: *Chromolucuma baehniana*; C9: *Eugenia dysenterica*; C10: *Leucaena leucocephala*.

FIGURA 17b. Variação sazonal do elemento K nas diferentes espécies representadas pelos 10 coletores localizados no bosque antropizado do IPEN. C1: *Magifera indica*; C2: *Tecoma stans*; C3: *Psidium guajara*; C4: *Jacaranda mimosifolia*; C5: *Psidium guajara*; C6: *Morus Migra*; C7: *Ulmaceae*; C8: *Chromolucuma baehniiana*; C9: *Eugenia dysenterica*; C10: *Leucaena leucocephala*.

FIGURA 18a. Concentração de Micro-constituents encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor. C1: *Magifera indica*; C2: *Tecoma stans*; C3: *Psidium guajara*; C4: *Jacaranda mimosifolia*; C5: *Psidium guajara*; C6: *Morus Migra*; C7: *Ulmaceae*; C8: *Chromolucuma baehniiana*; C9: *Eugenia dysenterica*; C10: *Leucaena leucocephala*.

FIGURA 18b. Concentração de Micro-constituíntes encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor. C1: *Magifera indica*; C2: *Tecoma stans*; C3: *Psidium guajara*; C4: *Jacaranda mimosifolia*; C5 *Psidium guajara*; C6: *Morus Migra*; C7: *Ulmaceae*; C8: *Chromolucuma baehniana*; C9: *Eugenia dysenterica*; C10: *Leucaena leucocephala*.

FIGURA 18c. Concentração de Micro-constituintes encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor. C1: *Magifera indica*; C2: *Tecoma stans*; C3: *Psidium guajara*; C4: *Jacaranda mimosifolia*; C5 *Psidium guajara*; C6: *Morus Migra*; C7: *Ulmaceae*; C8: *Chromolucuma baehniana*; C9: *Eugenia dysenterica*; C10: *Leucaena leucocephala*.

FIGURA 18d. Concentração de Micro-constituintes encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor. C1: *Magifera indica*; C2: *Tecoma stans*; C3: *Psidium guajara*; C4: *Jacaranda mimosifolia*; C5 *Psidium guajara*; C6: *Morus Migra*; C7: *Ulmaceae*; C8: *Chromolucuma baehniana*; C9: *Eugenia dysenterica*; C10: *Leucaena leucocephala*.

FIGURA 18e. Concentração de Micro-constituintes encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor. C1: *Magifera indica*; C2: *Tecoma stans*; C3: *Psidium guajara*; C4: *Jacaranda mimosifolia*; C5 *Psidium guajara*; C6: *Morus Migra*; C7: *Ulmaceae*; C8: *Chromolucuma baehniana*; C9: *Eugenia dysenterica*; C10: *Leucaena leucocephala*.

FIGURA 18f. Concentração de Micro-constituintes encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor. C1: *Magifera indica*; C2: *Tecoma stans*; C3: *Psidium guajara*; C4: *Jacaranda mimosifolia*; C5 *Psidium guajara*; C6: *Morus Migra*; C7: *Ulmaceae*; C8: *Chromolucuma baehniana*; C9: *Eugenia dysenterica*; C10: *Leucaena leucocephala*.

FIGURA 18g. Concentração de Micro-constituintes encontrados nas folhas provenientes da queda da serrapilheira no período de estudo, por coletor. C1: *Magifera indica*; C2: *Tecoma stans*; C3: *Psidium guajara*; C4: *Jacaranda mimosifolia*; C5 *Psidium guajara*; C6: *Morus Migra*; C7: *Ulmaceae*; C8: *Chromolucuma baehniana*; C9: *Eugenia dysenterica*; C10: *Leucaena leucocephala*.

4.7. Determinação da concentração dos elementos químicos traços nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação ácida

Na Tabela 11 encontram-se os resultados das concentrações em (mg kg^{-1}) dos elementos químicos nas folhas diagnose após lixiviação com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e determinação por ICP-OES. As amostras de folhas da deposição de serrapilheira coletadas no campus do IPEN correspondem ao período de coleta do inverno de 2010 e do verão de 2011. Os valores apresentados correspondem à média de duas lixiviações por amostra e de três determinações por ICP-OES por amostra. Esta lixiviação permite a dissolução de metais e elementos traço na fração orgânica e inorgânica da matriz.

A Tabela 12 apresenta uma comparação dos resultados referente a Media das concentrações após lixiviação ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) das amostras de folhas de serrapilheira coletadas no inverno de 2010 e verão de 2011 e media das concentrações totais dos elementos químicos determinados no compartimento folha, referente a doze coletas ($n=12$).

Não foi observada sazonalidade das concentrações dos elementos químicos, conforme dados comparativos apresentados nas Figuras 19a a 19e.

TABELA 11. Concentração dos elementos químicos determinados nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação com HCl 0,1mol L⁻¹.

Elemento	Concentração dos elementos químicos nas folhas por espécie coletada (mg kg ⁻¹)										Variação da Concentração	
	Período coleta - Inverno/2010										Media	Intervalo Min-max
	C1 <i>Magifera indica</i>	C2 <i>Tecoma stans</i>	C3 <i>Psidium guajara</i>	C4 <i>Jacaranda mimosifolia</i>	C5 <i>Psidium guajara</i>	C6 <i>Morus Migra</i>	C7 <i>Ulmaceae</i>	C8 <i>Chromolucuma baehiana</i>	C9 <i>Eugenia dysenterica</i>	C10 <i>Leucaena leucocephala</i>		
Cu	8,7	12,5	31,9	9,7	15,7	7,3	7,8	8,3	12,8	9,6	12,4	7,3-31,9
Zn	40,8	23,2	28,8	28,9	81	30	16,7	26,2	87,5	28,7	39,18	28,7-87,5
Cr	0,10	0,20	0,22	0,18	0,14	0,32	0,15	0,17	0,23	0,25	0,19	0,1-0,32
Cd	0,19	0,06	0,05	0,06	0,07	0,17	0,03	0,06	0,5	0,05	0,124	0,03-0,5
Ni	1,45	1,25	0,90	1,00	0,95	1,0	0,9	0,85	4,75	0,70	1,375	0,7-1,45
Pb	1,20	1,25	1,10	1,00	0,90	0,75	0,85	1,60	2,20	0,65	1,15	0,75-2,2
Hg	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	-	-
Período de coleta Verão/2011												
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10		
Cu	7,1	14,5	10,5	10,0	10	7,4	7,2	6,4	12,3	5,9	9,13	5,9-14,5
Zn	20,5	36,7	45,1	36,7	62,5	41,4	14,2	30,3	61,5	35,9	38,48	14,2-62,5
Cr	0,12	0,29	0,13	0,10	0,13	0,18	0,12	0,09	0,09	0,15	0,14	0,0,9-0,29
Cd	0,085	0,065	0,035	0,095	0,045	0,105	0,02	0,085	0,25	0,07	0,0855	0,02-0,25
Ni	0,8	2,2	0,7	0,75	1,8	1,0	0,75	1,15	1,95	0,8	1,19	0,7-2,2
Pb	0,7	1,25	0,85	1,65	3,25	0,8	1,15	1,05	1,3	1,0	1,3	0,7-3,25
Hg	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04	< 0,04		

Amostras de folhas coletadas no campus do Item no período de inverno 2010 e verão 2011, Os indicações dos coletores e respectivos nomes dos diferentes indivíduos amostrados.

TABELA 12. Concentração dos elementos químicos determinados nas folhas diagnose de serrapilheira antes e após a lixiviação com HCl 0,1mol L⁻¹.

Coletor/Espécie	Concentração media de elementos químicos encontrada nas folhas (mg Kg ⁻¹)											
	Cu		Zn		Cr		Cd		Ni		Pb	
	Lixiviado*	Total**	Lixiviado*	Total	Lixiviado*	Total**	Lixiviado*	Total**	Lixiviado*	Total**	Lixiviado*	Total**
C1 - <i>Magifera indica</i>	7,9 ± 1,1	7 ± 7	30,6 ± 14	22 ± 9	0,11 ± 0,01	<7	0,13 ± 0,07	<32	1,1 ± 0,32	8 ± 10	0,95 ± 0,35	<12
C2 - <i>Tecoma stans</i>	13,5 ± 1,4	15 ± 3	29,9 ± 9,5	17 ± 3	0,25 ± 0,06	<7	0,062 ± 0,003	<32	1,25 ± 0,72	5 ± 8	1,25 ± 0	<12
C3 - <i>Psidium guajara</i>	21,2 ± 15,1	20 ± 8	36,9 ± 11,6	22 ± 9	0,17 ± 0,06	<7	0,042 ± 0,010	<32	0,8 ± 0,07	3 ± 8	0,96 ± 0,18	<12
C4 - <i>Jacaranda mimosifolia</i>	9,8 ± 0,2	13 ± 5	32,8 ± 5,5	22 ± 9	0,14 ± 0,05	<7	0,035 ± 0,0357	<32	0,88 ± 0,08	9 ± 7	1,33 ± 0,45	<12
C5 - <i>Psidium guajava</i>	12,8 ± 4,0	17 ± 5	71,7 ± 13,1	51 ± 18	0,14 ± 0,06	<7	0,0575 ± 0,0177	<32	1,3 ± 0,300	7 ± 7	2,08 ± 1,66	<12
C6 - <i>Morus Migra</i>	7,3 ± 0,07	9 ± 9	35,7 ± 8,0	29 ± 13	0,25 ± 0,09	<7	0,138 ± 0,045	<32	1 ± 0	4 ± 7	0,77 ± 0,03	<12
C7 - <i>Ulmaceae</i>	7,5 ± 0,4	10 ± 7	15,4 ± 1,7	12 ± 8	0,14 ± 0,02	<7	0,025 ± 0,007	<32	0,83 ± 0,056	3 ± 6	1,0 ± 0,21	<12
C8 - <i>Chromolucuma baehiana</i>	7,3 ± 1,3	11 ± 6	28,2 ± 2,9	20 ± 7	0,13 ± 0,06	<7	0,073 ± 0,017	<32	1,00 ± 0,11	9 ± 6	1,33 ± 0,39	<12
C9 - <i>Eugenia dysenterica</i>	12,5 ± 0,3	17 ± 6	74,5 ± 18,4	44 ± 12	0,16 ± 0,09	<7	0,375 ± 0,176	<32	3,35 ± 0,99	14 ± 5	1,75 ± 0,64	<12
C10 - <i>Leucaena leucocephala</i>	7,7 ± 2,6	14 ± 7	32,3 ± 5,1	27 ± 9	0,20 ± 0,07	<7	0,06 ± 0,014	<32	0,75 ± 0,03	1 ± 4	0,83 ± 0,24	<12

(*) Media das concentrações após lixiviação com HCL 0,1 M das amostras de folhas de serrapilheira , coletada inverno de 2010 e verão de 2011

(**) Media das concentrações totais dos elementos químicos determinadas no compartimento folha, referente a doze coletas (n=12)

Os resultados mostraram que a lixiviação ácida apresentou resultados semelhantes à concentração total dos elementos analisados. O estudo permitiu determinar também os elementos Cr, Cd e Pb uma vez que feita a análise por fluorescência de raios-X e seus respectivos valores ficaram abaixo do Limite de Quantificação.

A Tabela 13 apresenta matriz de correlação de Pearson (r^2), para as concentrações de elementos químicos totais e de elementos lixiviados nas folhas. Uma vez que os elementos Cr, Cd e Pb não foram detectados pela análise de fluorescência de raios-X não foi possível estabelecer uma correlação linear entre estes elementos.

TABELA 13. Correlação de Pearson (r^2), entre os elementos determinados nas folhas diagnose de serrapilheira antes e após a lixiviação com HCl 0,1 mol L⁻¹.

Elementos	Cu	Zn	Ni	Pb	Cr	Cd
r^2	0,85	0,95	0,76	-	-	-

FIGURA 19a. Concentração de Zn (mg Kg⁻¹) nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação ácida das amostras das diferentes espécies. Comparação de sazonalidade inverno / 2010 e verão 2011.

FIGURA 19b. Concentração de Cr (mg Kg⁻¹) nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação ácida das amostras das diferentes espécies. Comparação de sazonalidade inverno / 2010 e verão 2011.

FIGURA 19c. Concentração de Cu (mg Kg⁻¹) nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação ácida das amostras das diferentes espécies. Comparação de sazonalidade inverno / 2010 e verão 2011.

FIGURA 19d. Concentração de Ni (mg Kg⁻¹) nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação ácida das amostras das diferentes espécies. Comparação de sazonalidade inverno / 2010 e verão 2011.

FIGURA 19e. Concentração de Pb (mg Kg⁻¹) nas folhas diagnose de serrapilheira após lixiviação ácida das amostras das diferentes espécies. Comparação de sazonalidade inverno / 2010 e verão 2011.

6. CONCLUSÕES

A produção de serrapilheira do bosque em torno das instalações nucleares do ipen foi de 5,0 Kg m², sendo representada por 53,12% de folhas, 26,84% de madeira e 20,04% de partes reprodutivas. A produção anual média de serrapilheira de 5,86 T ha ano⁻¹

A correlação existente entre Folhas – Madeira e Folhas – Partes Reprodutivas (0,06) foi considerada como bem fraca e entre os compartimentos Madeira – Partes reprodutivas (0,33) foi considerada fraca, segundo a metodologia proposta por Shimakura (2006).

As concentrações dos elementos nas folhas da serrapilheira deste estudo apresentaram a seguinte ordem decrescente: Ca > K > Si > Mg > S > Al > P > Cl > Fe > Mn > Na > Zn > Sr > Cu > Br > Ti > Ni > Th = U.

De acordo com os resultados obtidos pode-se observar que os metais tóxicos não foram detectados nas amostras de folhas diagnose realizadas neste estudo, cujo limite de detecção para Ba, Cd, Cr, Ni, Pb, U, Th foram de 10; 32; 7; 8; 12; 17; 15 mg Kg⁻¹, respectivamente. Na literatura ainda não foi encontrado dados referentes à concentração máxima desses metais em folhas diagnoses semelhantes às avaliadas.

A concentração dos elementos traço analisados nas folhas provenientes da serrapilheira pela técnica de espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma induzido (ICP-OES), através da lixiviação ácida, determinou praticamente os mesmos valores que a análise de fluorescência de raios-X.

O estudo mostrou a possibilidade da aplicação das folhas diagnose de serrapilheira como biomonitor na avaliação da qualidade ambiental e como indicador do estagio de conservação da área estudada. O estudo evidencia uma não contaminação nas folhas diagnose, via deposição atmosférica ou incremento via solo, provenientes da serrapilheira do bosque do IPEN-CNEN/SP, em relação aos metais tóxicos analisados. As instalações nucleares existentes ou desativadas não proporcionaram incrementos nas concentrações de Ba, Cd, Cr, Ni, Pb, U, Th nas folhas diagnose das espécies avaliadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APG II. 2003. An update of APG classification for the orders and families of flowering plants. ***Botanical Journal of the Linnean Society***, v. 141, p. 399-436.
- ARNDT, U & SCHWEIGER, B. The use of bioindicators for environmental monitoring in tropical and subtropical countries. ***Biological monitoring signals from the environment***. v. 22, n. 6, p. 199-298, 1991.
- ARO, A.; AMARASIRIWARDENA, C.; LEE, M.L; KIM, R.; HU, H. Validation of K x-ray fluorescence bone lead measurements by inductively coupled plasma mass spectrometry in cadaver legs. ***Medical Physics***, v. 27, n.1, p. 119-123, 2000.
- AVILAN, R. L. Variaciones de los niveles de nitrogens, fosforo, potassio o cálcio en lãs hojas de mango (*Mangifera indica* L.) Atraves de un ciclo de production. ***Agronomia Tropical***, Maracay, v.21, n.1, p.3-10, 1971
- BARBOSA, J.H.C; FARIA, S.M , 2006 APORTE DE SERRAPILHEIRA AO SOLO EM ESTÁGIOS SUCESSIONAIS FLORESTAIS NA RESERVA BIOLÓGICA DE POÇO DAS ANTAS, RIO DE JANEIRO, BRASIL. ***Rodriguésia***, v. 57, n. 3, p. 461-476. 2006.
- BERNINI, E; da SILVA, M.A.B; do CARMO, T.M.S; CUZZUOL, G.R.F. Composição química do sedimento e de folhas das espécies do manguezal do estuário do Rio São Mateus, Espírito Santo, Brasil. ***Revista Brasil. Bot***, v. 29, n. 4, p. 689-699, 2006.
- BORJESSON, J.; ISAKSSON, M.; MATTSSON, S. X-ray fluorescence analysis in medical sciences: a review. ***Acta Diabetologica***, v. 40, p. 39-44, 2003.
- BORTELO, G. G. ***Desenvolvimento de Métodos Analíticos Usando Espectrometria de Raios X e Quimiometria***, 2007. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Departamento de Química Analítica. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- BROWN, S.; LUGO, A.E. The Storage and Production of Organic Matter in Tropical Forests and Their Role in the Global Carbon Cycle. ***Biotropica, Washington***, v. 14, n. 3, p. 161-187, 1982.
- BUCHMANN, J.H. ***O uso da monitoração ambiental como técnica de identificação de atividades de enriquecimento isotópico***. 2000. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- CAIRNS Jr., J. & PRATT, J. R. ***A history of biological monitoring using benthic macroinvertebrates. In: Freshwater Biomonitoring and Benthic Macroinvertebrates.*** , New York, N.Y.: 1993. v.3 pt.2: Rosenberg, D.M & V. H. Resh, (Ed).
- CHILDERS, N.F. 1966. ***Fruit Nutrition. Temperate to tropical.*** New Jersey, Horticultural Publications
- CORREIA, F. L. O.; RAMOS, J. D.; da GAMA-RODRIGUES, A. C.; MÜLLER, M. W. Produção de serrapilheira em sistema agroflorestal multiestratificado no estado de Rondônia, Brasil. ***Ciência e Agrotecnologia***, Lavras, v. 30, n. 6, p. 1099-1105, 2006.
- CORDAZZO, C.V.; SEELIGER, U. ***Guia Ilustrado da Vegetação Costeira do Extremo Sul do Brasil.*** 1.ed.Rio Grande, R.S.: Editora da Fundação Universidade do Rio Grande do Sul, 1988.
- COTRIM, M.E.B. ***Avaliação da qualidade da água na bacia hidrográfica do Ribeira de Iguape com vistas ao abastecimento público.*** 2006. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- CUNHA, G. C. ***Aspectos da Ciclagem de nutrientes em diferentes fases sucessionais de uma Floresta Estacional do Rio Grande do Sul.*** 1997. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- DELITTI, W.B.C. Estudos de ciclagem de nutrientes: instrumentos para análise funcional de ecossistemas terrestres. ***Oecologia Brasiliensis***, v 1, p 469-486, 1995.
- DOMINGOS, M; de MORAIS, R. M; de VUONO, Y. S; ANSELMO, C. E. Produção de Serrapilheira e Retorno de Nutrientes em um Trecho de Mata Atlântica Secundária, na Reserva Biológica de Paranapiacaba, SP. ***R. Brasileira de Botânica***, v. 20, n. 1, p 91-96, 1997.
- DONOHUE, D. Strengthening IAEA safeguards through environmental sampling and analysis. ***Journal of Alloys and Compounds***, v. 271–273, p. 11-18, 1998.
- DURAZZO, M.; FRAJNDLICH, E. U. C.; SALIBA, A.M.S.; SOUZA, J. A. B.; RIELLA, H. G.. Fabricação de elementos combustíveis a base de U₃Si₂ no Brasil. ***Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento***, v. 9, n. 1, p. 18-28, 2007.
- FERRARI, A.A.; FRANÇA, E.J.; DE NADAI FERNANDES, E.A.; BACCHI, M.A. Surface contamination effects on leaf chemical composition in the Atlantic Forest. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, Budapest, v. 270, n. 1, 2006. In press.

- FRANÇA, E.J. **Espécies arbóreas nativas da Mata Atlântica bioacumuladoras de elementos químicos**. 2000. Projeto de Pesquisa apresentado à Fundação de Amparo e Pesquisa de São Paulo.
- GOLLEY, F.B. **Ciclagem de minerais em um ecossistema de floresta tropical úmida; tradução de Eurípides Malavolta**. São Paulo, S.P.: EPU. ED. Da Universidade de São Paulo, 1978.
- GOLDSCHMIDT, P. **The IAEA Safeguards System moves into the 21st century**. Supplement to the IAEA Bulletin, v. 41, n. 4, Dezembro, 1999.
- JENKINS, R. **X-Ray Fluorescence Spectrometry**. New York, N. Y., 2.ed., Wiley-Interscience, 1999.
- JOHNSON, D.W; TURNER, J; KELLY, J.M. The Effects of Acid Rain on Forest Nutrients Status. **Wat. Resources Res.** n 18 p 449-461, 1982.
- KONIG, F. G; SCHUMACHER, M. V; BRUN, E. J; SELING, I. Avaliação Da Sazonalidade Da Produção De Serrapilheira Numa Floresta Estacional Decidual No Município De Santa Maria-RS. **R. Árvore, Viçosa-MG**, v.26, n.4, p.429-435, 2002.
- KOO, R.C.J. **Potassium nutrition of tree crops**. In: The Role of Potassium in Agriculture. American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, USA. 1968 p. 469-487.
- KUSUMOTO, B.; ENOKI, T. Contribution of a liana species, *Mucuna macrocarpa* Wall., to litterfall production and nitrogen input in a subtropical evergreen broad-leaved Forest. **Journal of Forest Research**, v. 13. p. 35-42, 2008.
- LACERDA, L.D; REZENDE, C.E; JOSÉ, D.V; FRANCISCO, M.C. Metallic composition of mangrove leaves from the southeastern brazilian coast. **Rev. Brasileira Biol.** v 46 n.2. p 395-399, 1986.
- LAINETTI, P.E.O.; COTRIM, M.E.B.; VASQUES, F.M.F.; FERREIRA, R.J.; PIRES, M.A..F. Reintegration of areas of the IPEN's dismantled nuclear fuel cycle pilot plants as new laboratories of the CQMA. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, INAC 2007, Sept.29-Oct. 5, 2007, Santos, SP, Brazil. Proceeding... Santos: INAC, 2007. CD-ROM.
- LEMES, M.J.L. **Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimentos das bacias hidrográficas dos rios Mogi-Guaçu e Pardo, São Paulo, SP**. 2001. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- MARIN, M.P.A.; NETO, J.M.O. Análise de perigos em uma instalação de produção de hexafluoreto de urânio. **Revista da Universidade de Alfenas**, v. 5, p. 71- 76, 1999.

- MARTINS, A.P.G. **Cascas de Árvores Como Biomonitorios da Poluição Atmosférica de Origem Veicular em Parques Urbanos da Cidade de São Paulo**. 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo
- MARTINS, S. V; RODRIGUES, R. R. Produção de Serrapilheira em Clareiras de Uma Floresta Semidecidual no Município de Campinas, SP. **R. Brasileira de Botânica**. V 22, n 3, p 405-412, 1999.
- MAYER, R. Interaction of Forest Canopies with Atmospheric **Constituents: aluminium and heavy metals**. In Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystems (B. Ulrich & Pankrath, eds.). Dordrecht, p 47-55, 1983.
- MERLINO, L.C.S.; Melo, W.J de; Macedo, F.G.; Gedre, A.C.T.P.; Ribeiro, M.H.; Melo, V.P de; Melo, G.M.P de; Bário, Cádmiio, Cromo e Chumbo em plantas de milho e em latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. Secção IX - Poluição do solo e qualidade ambiental. **R. Bra. Cia Solo**, v. 34, p. 2031-2039, 2010.
- MARKERT, B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. **Science of The Total Environment**, v. 176, n. 1-3, p. 45-61, 1995.
- NAGATA N; BUENO M.I.M.S. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios X. **Química Nova**, n. 4, p. 531-539, 2001.
- NATALE, W., E.L.M. Coutinho, A.E. Boaretto, and F.M. Pereira. Nutrients foliar content for high productivity cultivars of guava in Brazil. **Acta Horticulturae**. 594: p 383-386. 2002.
- NOGUEIRA, C. **Avaliação da poluição atmosférica por metais na região metropolitana de São Paulo utilizando a bormélia Tillandsia Usneoides L. como biomonitor**. 2006. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- PAPPALARDO, L; KARYDAS, A.G; KOTZAMANI, N. Complementary use of PIXE-alpha and XRF portable systems for the non-destructive and in situ characterization of gemstones in museums. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, Section B: v. 239, p. 114-121, 2005
- PARRON, L.M. **Aspectos da ciclagem de nutrientes em função do gradiente topográfico, em uma mata de galeria no Distrito Federal**. 2004. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília.
- PROCTOR, J. Nutrient cyclin in primary and old secondary rainforests. **Applied Geography**, v 7 p 135-153, 1987.

- SARIYILDIZ, T.; ANDERSON, J.M. Interactions between litter quality, decomposition and soil fertility: a laboratory study. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 35, n. 3, p. 391-399, 2003.
- QUAGGIO, J. A. (1996), *Análise de solo para citros: métodos e critérios para interpretação de resultados*. In: SEMINÁRIO INTERNACIONAL DE CITROS, 4, Bebedouro, 1996. *Anais...* Campinas: Fundação Cargill, 1996. 95-113.
- SCAPIN, M.A; & SALVADOR, V.L.R. *Caracterização de ligas de monel pela técnica de fluorescência de raios X*, Publicação IPEN 270. 1989; ISSN.3084.
- SCAPIN, M. A. *Aplicação da difração e fluorescência de raios X (WDXRF): ensaios em argilominerais*. 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
- SCAPIN, M. A.; DUARTE, C. L; SAMPA, M. H. O. and SATO, I. M. Recycling of the used automotive lubricating oil by ionizing radiation process. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 76, p. 1899-1902, 2007a.
- SCAPIN, M. A.; DUARTE, C. L; SAMPA, M. H. O. and SATO, I. M. *Sulphur removal from used automotive lubricating oil by ionizing radiation*. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, INAC 2007, Sept.29-Oct. 5, 2007, Santos, SP, Brazil. Proceedings... Santos: INAC, 2007b.
- SCAPIN, M. A. *Estudo de Remoção de Elementos Inorgânicos e Degradação de Compostos Orgânicos por Radiação Gama em Óleos Lubrificantes Usados*. 2008. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- SCAPIN, M. A.; SALVADOR, V. L.R.; COTRIM, M. E.B.; PIRES, M. A. F.; SATO, I. M. *Uncertainty measurement evaluation of WDXRF and EDXRF techniques for the Si and U_{total} determination in U₃Si₂ used as nuclear fuel material*. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE; MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, 9th; Meeting on Reactor Physics and Thermal Hydraulics, 16th; Meeting on Nuclear Industry, 1st, Sep. 27 – Oct. 2, 2009, Rio de Janeiro, RJ.
- SCHULTZ, A. *Introdução à Botânica Sistemática*. 6ª Ed. v. 2. Editora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre, 1990, 414p.
- SHIMAKURA, S. 2006. *Interpretação do coeficiente de correlação*. Universidade Federal do Paraná. Laboratório de Estatística e Geoinformação (LEG). Disponível em: <<http://leg.ufpr.br/~silvia/CE003/node74.html>>. Acesso: 19 nov 2010.

- SILVA, T.M. ***Contribuição ao estudo da nova filosofia internacional de segurança radiológica no processamento químico do urânio natural***. 1988. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, São Paulo.
- SILVA, A.N.; PEREIRA, M.G.; TERRA, G.; TOLEDO, L.O.; MENEZES, L.F. ***Aporte de material decíduo e velocidade de decomposição de uma floresta periodicamente inundada na Restinga de Marambaia (RJ)***. In: Simpósio Nacional sobre Recuperação de Áreas degradadas SIMPÓSIO NACIONAL SOBRE RECUPERAÇÃO DE ÁREAS DEGRADADAS 2002, Belo Horizonte. Anais eletrônicos...Belo Horizonte UFMG, 2002. Disponível em: <<http://www.cemac-ufla.com.br/trabalhospdf/trabalhos%20voluntarios/protoc%2039.pdf>>. Acesso em: 30 mai. 2011.
- SILVEIRA, N.D.; PEREIRA, M.G.; POLIDORO, J.C.; TAVARES, S.R.L.; MELLO, R.B. Aporte de nutrientes e biomassa via serrapilheira em sistemas agroflorestais em Paraty, R.J. ***Ciência Florestal***, v. 17, n. 2, p. 129-136, 2007.
- SMITH, W.H. ***Air Pollution and Forest Interactions Between Air Contaminants and Forest Ecosystem***. Springer-Verlag. New York, 1981.
- SOARES, C.R.F; ACCIOLY, A.M.A; MARQUES, T.C.L.L.S; SIQUEIRA, J.O; MOREIRA, F.M.S. Acúmulo e Distribuição de Metais Pesados Nas Raízes, Caules e Folhas de Mudanças de Árvores em Solo Contaminado Por Rejeitos de Indústria de Zinco. ***R. Bras. Fisiol. Veg.***, 13 (3): 302-315, 2001.
- STASSEN, P.J.C., van VURREN, B.H.P; DAVIE, S.J.. ***Macro elements in mango trees: Uptake and distribution***. S. African Mango Growers' Association Yearbook, Tzaneen, South Africa. 1997 v17 n 7 p16-19.
- TYLER, G. Changes in the concentrations of major, minor and rare-earth elements during leaf senescence and decomposition in a *Fagus sylvatica* forest. ***Forest Ecology and Management***, v. 206, n. 1-3, p. 167-177, 2005.
- VASQUES, F.M.F.; RODRIGUES, D.L.; MONTEIRO, E.C.; MESTRE, P.A.; FERREIRA, R.J. Planejamento de radioproteção no descomissionamento da planta piloto de processamento de urânio para fabricação de elemento combustível. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, INAC 2005, Ago 28-Sept. 2, Santos, SP, Brazil. Proceeding...Santos. INAC, 2005.
- VITAL, A.R.T; GUERRINI, I.A; FRAKEN, W.K; FONSECA, R.C.B. Produção de Serrapilheira e Ciclagem de Nutrientes de Uma Floresta Estacional Semidecidual em Zona Ripária. ***Revista Árvore***, v.28, n.6, p.793-800, 2004.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Condições de medidas utilizadas para a obtenção da curva de sensibilidade (espectrômetro WDRXF RIGAKU, RIX 3000) *Fonte (SCAPIN, 2008).*

Elemento/ Linha de emissão	Pico 2 θ grau	BG(1) grau	BG(2) grau	Cristal analisador	Colimador	Detector	Potência kV x mA	PHA	Filtro
B-K α	51.120	45.075	57.110	RX-70	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
C-K α	33.070	28.050	39.070	RX-70	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
O-K α	132.850	130.880	134.880	TAP	4800 μ m	FPC	50x50	100-300	***
F-K α	90.720	85.720	92.720	TAP	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Na-K α	55.230	53.500	57.120	TAP	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Mg-K α	45.300	43.190	47.190	TAP	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Al-K α	144.700	139.610	146.810	PET-001	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Si-K α	109.045	106.040	112.040	PET-001	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
P-K α	141.100	139.180	143.180	GE	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
S-K α	110.820	108.820	112.820	GE	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Cl-K α	92.870	91.370	94.870	GE	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
K-K α	70.000	68.000	72.000	GE	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Ca-K α	61.980	59.980	63.980	GE	480 μ m	FPC	50x50	100-300	***
Ti-K α	86.110	85.510	86.710	LiF-200	160 μ m	SC	50x50	100-300	***
V-K α	76.910	76.310	77.510	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Cr-K α	69.340	68.730	69.930	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Mn-K α	62.950	62.350	63.550	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Fe-K α	57.500	56.900	58.000	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Co-K α	52.760	52.170	53.370	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ni-K α	48.660	48.050	49.250	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Cu-K α	45.020	44.410	45.610	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Zn-K α	41.780	41.180	42.380	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ga-K α	38.900	38.300	39.500	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ge-K α	36.310	35.720	36.910	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
As-K α	33.980	33.380	34.580	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Br-K α	29.950	29.350	30.550	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Sr-K α	25.060	24.530	25.730	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Y-K α	23.780	23.180	24.380	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Zr-K α	22.540	21.940	23.140	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Nb-K α	21.390	20.790	21.990	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Mo-K α	20.320	19.720	20.920	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Rh-K α	17.550	16.950	18.150	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Pd-K α	16.750	16.150	17.350	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ag-K α	16.000	15.400	16.600	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Cd-K α	15.300	14.700	15.900	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	Zr
In-K α	14.640	14.040	15.240	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***

Cont. Apêndice A

Elemento/ Linha de emissão	Pico 2 θ grau	BG(1) grau	BG(2) grau	Cristal analisador	Colimador	Detector	Potência kV x mA	PHA	Filtro
Sb-K α	13.450	12.850	14.050	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Te-K α	12.900	12.300	13.500	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
I-K α	12.390	11.790	12.990	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Cs-K α	11.445	***	***	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ba-La	87.130	86.530	87.730	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
La-La	82.880	82.280	83.480	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ce-La	78.980	78.380	79.580	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Pr-La1	68.220	67.500	68.500	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Nd-La	72.100	71.000	***	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Sm-La1	59.475	57.000	61.000	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Gd-La	61.080	***	***	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Dy-La	56.570	***	***	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Yb-La	49.045	***	***	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Hf-La	45.860	45.260	46.460	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ta-La	44.400	43.800	45.000	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
W-La	43.000	42.400	43.600	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Ir-La	39.200	37.000	41.000	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Pt-La	38.040	37.440	38.640	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Au-La	36.940	36.340	37.540	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Hg-La	35.890	35.290	36.490	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	Zr
Tl-La	34.880	34.280	35.480	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Pb-La	28.240	27.640	28.840	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Bi-La	32.990	32.390	33.590	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
Th-La	27.450	26.850	28.050	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***
U-La	26.130	25.530	26.760	LiF-200	480 μ m	SC	50x50	100-300	***

PHA* (analisador de altura de pulso - Linha de Base x Abertura de Janela)

Apêndice B – Materiais utilizados (MU), linhas de emissão, intensidades experimentais (I EX*) e teóricas (I T) e sensibilidade (S) determinada para os elementos B a U para o espectrômetro Rigaku Co.; 3000**

Nº Atômico	Elemento	M U	Linhas	I EX*	I T**	S
5	B	H ₃ BO ₃	B-K α	0,447	4,7632	0,09377
6	C	Interpolado	C-K α	0,181	10000	0,18093
7	N	Interpolado	N-K α	0,049	10000	0,04874
8	O	H ₃ BO ₃	O-K α	1,622	45,456	0,03567
9	F	LiF	F-K α	10,008	36,8348	0,2717
11	Na	NaCl	Na-K α	30,131	19,0519	1,58152
12	Mg	Mg-metal	Mg-K α	344,444	100.000	3,44444
13	Al	Al-metal	Al-K α	1199,888	100.000	11,99888
14	Si	SiO ₂	Si-K α	410,888	44,1039	9,31637
15	P	CaHPO ₄	P-K α	778,856	28,3864	27,43765
16	S	S	S-K α	1784,476	100.000	17,84476
17	Cl	NaCl	Cl-K α	181,246	55,2654	3,27956
19	K	KBr	K-K α	577,841	15,1394	38,16795
20	Ca	CaHPO ₄	Ca-K α	1004,053	76,6921	13,092
22	Ti	Ti-metal	Ti-K α	417,305	100.000	4,17305
23	V	V-metal	V-K α	662,237	100000	6,62237
24	Cr	Cr-metal	Cr-K α	349,257	36,0768	9,68093
25	Mn	Mn-metal	Mn-K α	267,587	17,6509	15,15992
26	Fe	Fe-metal	Fe-K α	1948,836	100.000	19,48837
27	Co	Co-metal	Co-K α	2513,12	100.000	25,1312
28	Ni	Ni-metal	Ni-K α	3123,38	100.000	31,2338
29	Cu	Cu-metal	Cu-K α	3699,581	100.000	36,99581
30	Zn	Zn-metal	Zn-K α	4376,787	100.000	43,76787
31	Ga	Ge/Ga	Ga-K α	387,36	7,0843	54,67873
32	Ge	Ge/Ga	Ge-K α	426,003	7,1242	59,79647
33	As	TTAs	As-K α	1316,44	20,1984	65,17551
35	Br	KBr	Br-K α	5029,772	71,868	69,98623
38	Sr	Ge/Ga	Sr-K α	1085,983	14,5713	74,52878
39	Y	Yba	Y-K α	913,067	12,2656	74,44154
40	Zr	Zr-metal	Zr-K α	7428,938	100.000	74,28938
41	Nb	Nb-metal	Nb-K α	7393,107	100.000	73,93107
42	Mo	Mo-metal	Mo-K α	7343,76	100.000	73,4376
44	Ru	Interpolado	Ru-K α	33,235	1.000	33,23456
45	Rh	Interpolado	Rh-K α	25,6	1.000	25,60005
46	Pd	Pd/Ir	Pd-K α	1507,125	81,1354	18,57542
47	Ag	Ag-metal	Ag-K α	1580,871	100.000	15,80871
48	Cd	Cd-metal	Cd-K α	1310,608	100.000	13,10608
49	In	In-metal	In-K α	1120,487	100.000	11,20487

Cont. Apêndice B

Nº Atômico	Elemento	M U	Linhas	I EX*	I T**	S
50	Sn	Sn-metal	Sn-K α	1118,765	99,115	11,28754
51	Sb	Sb/Ce	Sb-K α	291,925	33,1567	8,804439
52	Te	TTAs	Te-K α	177,143	26,5875	6,66263
53	I	Interpolado	I-K α	5,41	1.000	5,41049
55	Cs	Cs ₂ O	Cs-K α	71,913	29,1861	2,46394
56	Ba	Y/Ba	Ba-L α	34,769	57,7888	0,6165
57	La	RLTS	La-L α	24,94	35,2383	0,70777
58	Ce	Sb/Ce	Ce-L α	25,589	28,5914	0,89498
59	Pr	Interpolado	Pr-L α 1	1,003	10000	1,00279
60	Nd	NdO ₂	Nd-L α	48,142	45,8729	1,04946
62	Sm	Sm/Co	Sm-L α 1	90,62	53,4627	1,69501
64	Gd	Gd ₂ O	Gd-L α	301,859	98,1961	3,07404
65	Tb	Interpolado	Tb-L α	3,499	10000	3,49894
66	Dy	DyO ₂	Dy-L α	386,86	98,442	3,92983
70	Yb	Yb ₂ O	Yb-L α	584,331	98,7543	5,91702
72	Hf	HfO ₂	Hf-L α	591,723	1000000	5,91723
73	Ta	Ta-metal	Ta-L α	644,387	1000000	6,44397
74	W	W-metal	W-L α	686,377	1000000	6,86377
77	Ir	Pd/Ir	Ir-L α	114,789	13,2535	8,66106
78	Pt	Pt/Rh	Pt-L α	848,858	93,3191	9,09629
79	Au	Au-metal	Au-L α	923,266	1000000	9,23266
80	Hg	HgCl	Hg-L α	946,129	93,8663	10,07953
81	Tl	TTAs	Tl-L α	500,243	45,3326	11,03495
82	Pb	Pb-metal	Pb-L β 1	1151,912	1000000	11,51912
83	Bi	Bi	Bi-L α	490,635	42,6366	11,50737
90	Th	ThO ₂	Th-L α	990,813	83,4076	11,87917
92	U	U ₃ O ₈	U-L α	1218,081	97,5802	12,48287

I EX* = Intensidade Experimental

I T** = Intensidade calculada – Método de Parâmetros Fundamentais (kcps)

APÊNDICE C – Valores calculados dos de Limites detecção para os elementos, O a U, aplicando o método de parâmetros fundamentais, utilizando amostras metálicas de alta pureza e/ou compostos estáveis (espectrômetro Rigaku Co.; 3000), do APÊNDICE B. (adaptado de SCAPIN, 2003)

Elemento	LQ (mg Kg ⁻¹)	Elemento	LQ (mg Kg ⁻¹)
O	5	Ag	37
F	5	Cd	32
Na	5	In	32
Mg	5	Sn	28
Al	5	Sb	31
Si	5	Te	31
P	5	I	32
S	5	Ba	10
Cl	7	La	11
K	5	Ce	10
Ca	6	Pr	11
Ti	15	Nd	10
V	10	Sm	9
Cr	7	Gd	6
Mn	7	Tb	5
Fe	7	Dy	6
Co	7	Yb	6
Ni	8	Hf	7
Cu	9	Ta	8
Zn	13	W	8
Ga	9	Ir	8
Ge	9	Pt	10
As	10	Au	10
Br	15	Hg	10
Sr	15	Tl	8
Y	15	Pb	12
Zr	16	Bi	10
Nb	19	Th	15
Mo	21	U	17
Pd	36		

APÊNDICE D

APÊNDICE D1 – Concentração dos elementos determinados no compartimento folha por Fluorescência de Raios X por mês de coleta para o coletor 1

[illegible]

APÊNDICE D2 – Concentração dos elementos determinados no compartimento folha por Fluorescência de Raios X por mês de coleta para o coletor 2

Concentração dos elementos no compartimento folha no Coletor 2 por Período (mês)												
	C2- Fev/10	C2- Mar/11	C2- Abr/10	C2- Mai/10	C2- Jun/10	C2-Jul/10	C2- Ago/10	C2- Set/10	C2- Out/10	C2- Nov/10	C2- Dez/10	C2- Jan/11
Elemento	Teor (%)											
Ca	2,4	1,1	1	1	1	1,01	1,05	0,88	1	1,11	1	1
Si	0,26	0,14	0,12	0,0998	0	0,22	0,16	0,24	0,1	0,0749	0,11	0,0646
K	0,47	0,41	0,47	0,58	0,59	0,55	0,42	0,32	0,3	0,45	0,17	0,69
	Teor (mg kg ⁻¹)											
P	1200	742	717	619	567	683	757	1200	880	740	692	664
Fe	708	359	339	298	314	516	513	595	278	266	312	228
Cl	184	245	312	619	619	676	505	222	326	279	139	354
Ni	22	0	0	13	13	11	0	0	0	0	0	0
Sr	13	6	6	5	1	6	7	6	4	5	6	5
Zn	26	15	19	16	15	19	18	19	15	15	16	16
Cu	22	10	16	14	12	15	17	15	14	14	18	12
Th	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
U	<17	<17	<17	<17	<17	<17	<17	<17	<17	<17	<17	<17
Mn	81	29	37	24	24	24	26	32	35	33	41	39
Al	1700	683	639	532	632	1200	1000	1700	638	467	632	385
Ti	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Na	0	0	0	0	0	0	174	155	0	0	0	0
Mg	3000	1400	2000	1800	2000	1600	1500	1300	1400	1500	1200	2200
S	2400	1300	1200	1200	1300	1300	1200	1500	1300	1500	1200	1200

APÊNDICE D3 – Concentração dos elementos determinados no compartimento folha por Fluorescência de Raios X por mês de coleta para o coletor 3

[illegible]

APÊNDICE D4 – Concentração dos elementos determinados no compartimento folha por Fluorescência de Raios X por mês de coleta para o coletor 4

[illegible]

APÊNDICE D5 – Concentração dos elementos determinados no compartimento folha por Fluorescência de Raios X por mês de coleta para o coletor 5

[illegible]

APÊNDICE D6 – Concentração dos elementos determinados no compartimento folha por Fluorescência de Raios X por mês de coleta para o coletor 6

[illegible]

APÊNDICE D7 – Concentração dos elementos determinados no compartimento folha por Fluorescência de Raios X por mês de coleta para o coletor 7

[illegible]

APÊNDICE D8 – Concentração dos elementos determinados no compartimento folha através da Fluorescência de Raios X por mês de coleta para o coletor 8

[illegible]

APÊNDICE D9 – Concentração dos elementos determinados no compartimento folha por Fluorescência de Raios X por mês de coleta para o coletor 9

[illegible]

APÊNDICE D10 – Concentração dos elementos determinados no compartimento folha através da Fluorescência de Raios X por mês de coleta para o coletor 10

[illegible]

APÊNDICE E – Quantidade total de serrapilheira coletada mensalmente por coletor e discriminada por compartimento (g).

Peso total por coletor e compartimento no período (g)										
fev/10										
Coletor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Folhas	122,48	55,83	15,68	10,59	19,50	24,98	54,88	17,99	26,59	66,02
Madeira	14,31	42,76	17,23	7,08	98,52	0,56	0,19	0,00	28,67	12,1
P.Reprodutivas	0,00	3,00	4,25	0,00	10,26	0,00	0,00	0,00	0,00	24,01
mar/10										
Folhas	15,00	17,56	4,67	3,99	3,58	8,12	24,26	11,79	12,89	39,61
Madeira	1,23	2,56	3,22	0,86	10,01	2,98	11,07	0,00	20,56	10,00
P.Reprodutivas	0,00	0,56	0,00	0,00	0,00	1,00	4,02	0,00	0,00	25,52
abr/10										
Folhas	14,88	14,89	5,34	5,42	5,03	7,56	21,37	8,11	7,73	25,08
Madeira	5,34	13,32	8,01	3,36	26,05	9,92	23,73	0,85	64,50	26,60
P.Reprodutivas	0,00	4,90	1,77	0,00	1,42	4,97	10,10	0,00	0,00	40,63
mai/10										
Folhas	11,44	16,41	11,30	10,33	13,25	12,42	13,41	6,95	15,91	35,03
Madeira	15,86	8,19	6,91	6,04	5,31	1,82	15,84	0,07	1,85	12,17
P.Reprodutivas	0,00	0,00	0,00	3,47	0,00	10,20	53,15	0,00	0,39	30,59
jun/10										
Folhas	9,44	86,12	18,41	27,99	48,11	13,96	29,64	1,89	103,84	28,63
Madeira	10,34	25,73	0,76	16,76	1,95	7,44	4,76	1,74	0,85	27,61
P.Reprodutivas	16,19	0,00	0,10	0,00	0,00	9,70	61,58	0,00	8,94	20,59
jul/10										
Folhas	10,95	5,38	3,75	37,00	77,61	5,19	18,52	2,57	61,84	23,58
Madeira	5,81	2,62	0,00	43,48	4,17	11,03	3,90	4,87	7,60	0,00
P.Reprodutivas	17,77	0,00	0,00	12,41	1,82	10,56	0,55	0,00	2,55	12,98
ago/10										
Folhas	49,13	18,10	243,85	0,00	158,81	46,78	25,72	1,99	208,00	24,07
Madeira	12,07	46,49	13,71	6,55	2,53	13,43	10,06	1,00	11,10	22,90
P.Reprodutivas	36,08	6,60	3,70	6,40	3,66	5,41	0,00	0,00	46,72	8,39

Cont.

Peso total por coletor e compartimento no período (g)										
Coletor	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
set/10										
Folhas	33,99	2,57	42,16	0,00	89,68	18,82	16,20	0,25	37,21	35,21
Madeira	27,95	16,30	16,39	17,20	14,18	17,18	18,07	8,05	17,36	11,80
P.Reprodutivas	34,55	14,26	0,00	68,11	0,00	16,59	0,00	0,00	30,20	20,02
out/10										
Folhas	28,04	14,34	25,71	5,58	24,66	20,10	1,96	1,25	17,51	31,34
Madeira	28,44	7,93	2,92	50,54	2,99	10,82	8,26	1,53	4,07	42,30
P.Reprodutivas	18,63	2,99	3,94	8,20	0,00	1,22	0,00	0,00	0,00	38,38
nov/10										
Folhas	35,25	6,61	16,29	22,47	26,19	26,61	8,16	1,86	4,39	15,22
Madeira	19,57	3,62	6,00	33,05	4,23	6,88	37,52	31,41	8,45	24,27
P.Reprodutivas	0,00	0,20	30,94	0,00	0,00	1,58	0,00	0,00	0,00	12,49
dez/10										
Folhas	27,90	10,30	12,41	19,81	17,64	4,76	25,19	4,41	1,58	5,06
Madeira	47,72	3,03	4,87	1,35	5,65	6,52	3,11	10,10	4,26	19,30
P.Reprodutivas	0,00	0,20	125,34	0,00	18,10	0,00	0,00	0,00	0,00	10,97
jan/11										
Folhas	26,20	11,60	23,23	10,87	8,69	27,97	44,10	2,60	3,78	14,07
Madeira	114,79	4,58	17,78	52,52	27,97	14,45	4,41	0,00	9,65	27,64
P.Reprodutivas	0,00	0,00	168,11	0,00	31,05	0,00	0,00	0,00	0,00	14,00

APÊNDICE F

APÊNDICE F1 – Material de Referência para validação da metodologia de parâmetros fundamentais Mixed Polish Herbs (MPH)

Institute of Nuclear Chemistry and Technology
 Department of Analytical Chemistry
 ul. Dorodna 16, 03-195 Warszawa 129, P.O. Box 97, POLAND
 tel.: +4822/811-2737, fax: +4822/811-1532 e-mail: zaklad8@ichtj.waw.pl

POLISH CERTIFIED REFERENCE MATERIAL FOR MULTIELEMENT TRACE ANALYSIS

MIXED POLISH HERBS (INCT-MPH-2)

Fresh herbs collected in a non contaminated rural area were collected, mixed and processed as for drug production by Herbapol S.A. Mixed Polish Herbs were then comminuted and sieved in conditions preventing contamination with metals and next homogenized by mixing in a plastic drum. After preliminary homogeneity testing (XRF) the material was distributed into dark glass bottles. Homogeneity testing by neutron activation analysis (determination of Br, Ce, Co, Cr, Fe, K, Mn, Na, Rb, Sc) revealed, that INCT-MPH-2 can be considered homogeneous at least for sample weight of 100 mg. The whole lot of the material was sterilized by electron beam radiation to assure long-term stability. This stability is being monitored during storage. Certification of the candidate reference material was based on the world-wide interlaboratory comparison in which 109 laboratories from 19 countries, participated using various analytical methods and techniques. Data evaluation was performed by means of software package ACQS-1. Several criteria were also employed to decide whether the overall mean can be given the status of recommended (certified) or information value. The validity of certified values was confirmed for several elements using definitive methods developed in this Laboratory.

INCT-MPH-2 - certified values

Major elements		Trace elements					
Element	Concentration wt, %	Element	Concentration mg/kg (ppm)	Element	Concentration mg/kg (ppm)	Element	Concentration mg/kg (ppm)
Ca	1.08±0.07	Al	670±111	Eu	0.016±0.002	Sb	0.066±0.009
Cl	0.284±0.020	As	0.191±0.023	Hf	0.236±0.020	Sc	0.123±0.009
K	1.91±0.12	Ba	32.5±2.5	Hg	0.018±0.002	Sm	0.094±0.008
Mg	0.292±0.018	Br	7.71±0.61	La	0.571±0.046	Sr	37.6±2.7
S	0.241±0.014	Cd	0.199±0.015	Lu	0.009±0.002	Ta	0.019±0.002
		Ce	1.12±0.10	Mn	191±12	Tb	0.014±0.001
		Co	0.210±0.025	Nd	0.457±0.091	Th	0.154±0.013
		Cr	1.69±0.13	Ni	1.57±0.16	V	0.952±0.163
		Cs	0.076±0.007	Pb	2.16±0.23	Yb	0.053±0.007
		Cu	7.77±0.53	Rb	10.7±0.7	Zn	33.5±2.1

INCT-MPH-2 - information values

Element	Concentration mg/kg (ppm)	Element	Concentration mg/kg (ppm)	Element	Concentration mg/kg (ppm)	Element	Concentration mg/kg (ppm)
Fe	460	Na	350	Ti	34	U	0.049
Mo	0.520	P	2500	Tr	0.029	W	0.035

The material was prepared and certified by the staff of the Dept. of Anal.Chem., of INCT under the supervision of prof.dr R.Dybczyński.

APÊNDICE F2 – Material de Referência para validação da metodologia de parâmetros fundamentais Peach Leaves – NIST 1547

Standard Reference Material 1547

Peach Leaves

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating the reliability of analytical methods for the determination of major, minor, and trace elements in botanical materials, agricultural food products, and materials of similar matrix. A unit of SRM 1547 consists of 50 grams of dried peach leaves of the Coronet variety.

Certified and Noncertified Concentrations of Constituent Elements: The certified concentrations of the constituent elements are given in Table 1. These concentrations are based on the agreement of results from at least two independent analytical methods or the mean of results from a method of known accuracy. Noncertified concentrations of constituent elements are provided for information only in Table 2.

Notice and Warnings to Users

Expiration of Certification: This certification is valid for five years from the date of shipment. Should any of the certified values change before the expiration of the certification, purchasers will be notified by NIST. Please return the attached registration card to facilitate notification.

Stability: This material was radiation sterilized (^{60}Co) at an estimated minimum dose of 27.8 kGy for microbiological control. However, its stability has not been rigorously assessed. NIST will monitor this material and will report any substantive changes in certification to the purchasers.

Storage: The material should be kept tightly closed in its original bottle and stored in the dark at a temperature between 10 and 30 °C. It should not be exposed to intense sources of radiation. Ideally, the bottle should be kept in a desiccator under the conditions indicated above.

Use: The bottle should be thoroughly mixed by rotating and/or rolling the bottle before each use. Allow the contents to settle for one minute prior to opening. A minimum sample of 150 mg of the dried material, dried as described in the section on "Instructions for Drying", should be used to relate analytical determinations to the certified values in this certificate. In some cases, especially for volatile elements such as mercury, it is preferable to analyze samples from the bottle without drying, determine the moisture content on a separate sample from the same bottle, and correct the analytical results to a dry weight basis.

Dissolution of SRM 1547: Digestion procedures should be designed to avoid loss of volatile elements, such as arsenic, mercury, etc. Digestion of the SRM in nitric and perchloric acids was found to be incomplete with a small residue of siliceous material remaining. This residue must be considered an integral part of the SRM and should be dissolved with a small amount of hydrofluoric acid to obtain total dissolution.

Coordination of all analytical measurements used in the characterization of this SRM was performed by D.A. Becker of the NIST Inorganic Analytical Research Division.

Statistical analysis of the experimental data was performed by W. Guthrie and S.B. Schiller of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the certification and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by R. Alvarez and T.E. Gills.

Gaithersburg, MD 20899
January 22, 1993
(Revision of certificate dated 7-2-91)

William P. Reed, Chief
Standard Reference Materials Program

Cont. APÉNDICE F2

Instructions for Drying: Samples of this SRM must be dried only by one of the following two procedures.

1. Drying in a desiccator at room temperature (approximately 22 °C) for 120 hours over fresh anhydrous magnesium perchlorate. The sample depth should not exceed one cm.
2. Freeze drying for 24 hours at a pressure of 13.3 Pa or lower and a shelf temperature of -5 °C or lower after having frozen the sample (not to exceed one cm in depth) at -40 °C or lower for at least one hour. At the end of the 24-hour period, samples are placed immediately in a desiccator with fresh anhydrous magnesium perchlorate. Samples are weighed after allowing a minimum of four hours to establish temperature equilibrium.

NOTE: Vacuum drying at room temperature and oven drying at elevated temperatures have resulted in excessive weight losses and therefore are not recommended.

Homogeneity Assessment: Samples from randomly selected bottles of SRM 1547 were tested for homogeneity by instrumental neutron activation analysis. No evidence of chemically significant inhomogeneity was observed (Ref. 1).

Table 1. Certified Concentrations of Constituent Elements

<u>Element</u>		<u>Concentration, wt. percent</u>		
Calcium		1.56	±	0.02
Magnesium		0.432	±	0.008
Nitrogen (Total)		2.94	±	0.12
Phosphorus		0.137	±	0.007
Potassium		2.43	±	0.03

<u>Element</u>	<u>Concentration, µg/g</u>			<u>Element</u>	<u>Concentration, µg/g</u>		
Aluminum	249	±	8	Mercury	0.031	±	0.007
Arsenic	0.060	±	0.018	Molybdenum	0.060	±	0.008
Barium	124	±	4	Nickel	0.69	±	0.09
Boron	29	±	2	Rubidium	19.7	±	1.2
Cadmium	0.026	±	0.003	Selenium	0.120	±	0.009
Chlorine	360	±	19	Sodium	24	±	2
Copper	3.7	±	0.4	Strontium	53	±	4
Iron	218	±	14	Vanadium	0.37	±	0.03
Lead	0.87	±	0.03	Zinc	17.9	±	0.4
Manganese	98	±	3				

Certified Concentrations and Uncertainties: The certified concentrations are equally weighted means of results from two or more different analytical methods or the mean of results from a method of known accuracy. In the case of two or more methods, each uncertainty is the sum of a 95% confidence limit and an allowance for systematic error between the methods used. In the case of a method of known accuracy, each uncertainty is the sum of a 95% confidence limit and the known systematic error of the method.

Cont. APÉNDICE F2

Table 2. Noncertified Concentrations of Constituent Elements

Elements other than those certified are present in this material. Those that were determined but not certified are provided as additional information on the composition. Although total nitrogen is certified, nitrogen determined by the Kjeldahl procedure is not.

<u>Element</u>	<u>Concentration</u> <u>wt. percent</u>
*Nitrogen (Kjeldahl)	(2.96)
Sulfur	(0.2)

<u>Element</u>	<u>Concentration,</u> <u>µg/g</u>	<u>Element</u>	<u>Concentration,</u> <u>µg/g</u>
Arsimony	(0.02)	Lanthanum	(9)
Bromine	(11)	Neodymium	(7)
Cerium	(10)	Samarium	(1)
Chromium	(1)	Scandium	(0.04)
Cobalt	(0.07)	Terbium	(0.1)
Europium	(0.17)	Thorium	(0.05)
Gadolinium	(1)	Tin	(<0.2)
Iodine	(0.3)	Uranium	(0.015)
		Ytterbium	(0.2)

*Method Reference. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, 14th Ed., 1984, p.16, Nitrogen (Total) in Fertilizers, Kjeldahl Method (Final Action): Method 2.057, Improved Method for Nitrate Free Samples. Samples were dried as described in procedure 1 under "Instructions for Drying".

Source and Preparation of Material: The plant material for this SRM was collected and prepared under the direction of R.A. Isaac, Soil Testing & Plant Analysis Laboratory, The University of Georgia College of Agriculture. Leaves, representative of healthy Georgia peach trees, variety "Coronet" were picked from a field in Peach County, Georgia approximately 150 miles south of Athens, Georgia. Fungicide and insecticide sprays were controlled to minimize heavy metal contamination. The leaves were dried and ground in a stainless steel mill to pass a 1 mm screen. At NIST, the ground leaves were jet milled and air classified to a particle size of approximately 75 µm (200 mesh). After mixing in a large blender, the leaves were irradiated with cobalt-60 radiation to a minimize absorbed dose of 27.8 kGy for microbiological control and bottled.

Cont. APÉNDICE F2

Table 3. Methods and Analysts for Certified Elemental Determinations

<u>Element</u>	<u>Method Code</u>	<u>Element</u>	<u>Method Code</u>
Aluminum	ICP INAA	Mercury	CVAAS RNAA
Arsenic	HGAAS RNAA	Molybdenum	IDICPMS RNAA
Barium	IDICPMS INAA	Nickel	LEIS IDICPMS RNAA
Boron	IDICPMS PGAA	Nitrogen	KJEL PGAA
Cadmium	RNAA IDICPMS	Phosphorus	DCPES ICP
Calcium	IDTIMS INAA	Potassium	IDTIMS INAA
Chlorine	INAA PGAA	Rubidium	DCPES INAA
Copper	POL RNAA	Selenium	HGAAS INAA RNAA
Iron	INAA DCPES	Sodium	FAES INAA
Lead	IDTIMS	Strontium	IDICPMS INAA
Magnesium	IDTIMS INAA FAAS	Vanadium	INAA RNAA

Cont. APÉNDICE F2

Manganese

LEIS
INAA

Zinc

POL
INAAMethods Used for Analysis of SRM 1547:

CVAAS = Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry

DCPES = Direct Current Plasma Emission Spectrometry

FAAS = Flame Atomic Absorption Spectrometry

FAES = Flame Atomic Emission Spectrometry

GFAAS = Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

HGAAS = Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry

ICP = Inductively-Coupled Plasma Emission Spectrometry

IDICPMS = Isotope Dilution, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

IDTIMS = Isotope Dilution, Thermal Ionization Mass Spectrometry

INAA = Instrumental Neutron Activation Analysis

KJEL = Kjeldahl Nitrogen Determination

-4-

LEIS= Laser-Enhanced Ionization Spectrometry

PGAA = Prompt Gamma Activation Analysis

POL = Polarography

RNAA = Radiochemical Neutron Activation Analysis

Analysts, National Institute of Standards and Technology

I.L. Barnes

P.J. Paulsen

E.S. Beary

K.W. Pratt

D.A. Becker

T.A. Rush

D.S. Breverman

G. Slester

C.A. Clements

S.F. Stone

R.R. Greenberg

G.C. Turk

L.B. Jassie

T.W. Vetter

H.M. Kingston

R.D. Vocke

J.R. Moody

L.J. Wood

T.J. Murphy

Xu Zhen

Cooperating Analysts

D.L. Anderson, Center for Food Safety and Applied Nutrition, U.S. Food and Drug Administration, Washington, DC

A.R. Byrne, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Yugoslavia

J. Kucera, Nuclear Research Institute, Rez, Czechoslovakia

N. Miller-Ihli, Nutrient Composition Laboratory, U.S. Department of Agriculture, Beltsville, MD

B. Smodis, Jozef Stefan Institute, Ljubljana, Yugoslavia

REFERENCE

1. Becker, D.A., Homogeneity and Evaluation of the New NIST Leaf Certified Reference Materials, in Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences, R. Zeisler and V.P. Guinn, eds. Clifton, NJ: Humana Press, 1990, 571-577. [Proceedings of the International Conference, "Nuclear Analytical Methods in the Life Sciences", held at NIST, Gaithersburg, MD, April 1989.]