

ELEMENTOS QUÍMICOS TRAÇADORES DE MATERIAL GEOLÓGICO CONTAMINANTE DA SUPERFÍCIE DAS FOLHAS DE PLANTAS DAS CAATINGAS

Matheus A. R. Costa¹; Layla A. Gomes¹; Elvis J. De França¹

¹Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste, Comissão Nacional de Energia Nuclear

Palavras-Chave: Concentrações endógenas, Fe, Th.

Introdução

As folhas representam um dos órgãos da planta mais importante em estudos sobre acumulação de elementos químicos, por estarem expostas as alterações das condições ambientais, realizando a interceptação de substâncias e apresentando tendência em acumular elementos químicos (Kabata-Pendias; Mukherjee, 2007). Deve-se considerar também que as folhas interceptam partículas de poeira (terra ressuspendida), que ao aderirem às folhas, podem influenciar na concentração endógena de muitos elementos químicos, obtendo assim, concentrações acima das esperadas, principalmente para os elementos químicos terrígenos (Markert, 1995; Ferrari et al., 2006; Kardel et al., 2018).

Nos trabalhos envolvendo análise de plantas, a influência da contaminação nas superfícies das folhas é um fato conhecido, podendo constituir uma das principais fontes de erro. Dependendo dos objetivos da pesquisa, ocorre a necessidade de realizar procedimentos de lavagem, utilizando por exemplo, detergentes aniônicos, solução de ácido etileno-diamino-tetracético – EDTA e água bidestilada (Markert, 1995), para evitar que a contaminação na superfície influencie nos resultados das concentrações de elementos químicos. Entretanto, em alguns casos, ocorre a necessidade da utilização de elementos químicos traçadores, como por exemplo Al, Fe, Hf, Sc e Th, que também podem auxiliar nesta problemática da contaminação na superfície das folhas (França et al., 2002; França et al., 2003).

Alguns estudos já demonstraram que as concentrações de elementos químicos Al, Fe, Hf, Sc, Th, U e lantanídeos mostram-se enriquecidas nos compartimentos vegetais de ecossistemas tropicais, devido as partículas de terra aderidas às folhas (França et al., 2002; França et al., 2003; Ferrari et al., 2006), em alguns casos pode inviabilizar a utilização destes resultados. Logo, a determinação de algum destes elementos químicos traçadores pode auxiliar no rastreamento e correção da contaminação das folhas. Por exemplo, Ferrari et al. (2006), realizando procedimentos de lavagem e avaliando Sc como traçador de solo em folhas de árvores da Mata Atlântica. Os autores concluíram que o procedimento de lavagem (água de torneira, EDTA 0,01 M, seguida de água bidestilada), deve ser usada principalmente para a avaliação de elementos terrígenos, enquanto as concentrações corrigidas de Sc são consideradas satisfatórias para outros elementos químicos.

França (2006) verificou que a própria magnitude da concentração do elemento químico traçador pode ser indicativa da presença de terra, como acontece para Fe, em que se constatou que concentrações obtidas para Fe de até 100 mg/kg podem ser consideradas como endógenas das folhas, logo concentrações acima desse valor são comprovadamente contaminação na superfície das folhas. Th e Sc também foram testados como traçadores de terra aderida às folhas, com Th apresentando melhor desempenho como elemento traçador.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar Fe e Th como elementos químicos traçadores para investigar a influência da contaminação de material geológico na superfície das folhas de plantas das caatingas. Para isso, Fe foi quantificado em folhas por duas técnicas analíticas diferentes Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (EDXRF) e Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), possibilitando a

comparação dos resultados entre as duas técnicas analíticas e avaliar a influência do tratamento químico sobre as concentrações de Fe nas folhas. Para verificar problemas de contaminação com terra ressuspendida nas amostras, foi avaliado Th como elemento químico traçador para a discriminação entre amostras críticas quanto à contaminação exógena.

Material e Métodos

Amostragem e preparação das amostras

A pesquisa foi desenvolvida com espécies arbóreas coletadas nas caatingas do Parque Nacional do Catimbau (Estado de Pernambuco). Foram selecionadas 114 espécies de plantas em 34 parcelas permanentes instaladas no âmbito do Projeto Ecológico de Longa Duração Sítio Parque Nacional do Catimbau (PELD – Catimbau), totalizando 504 amostras de folhas para determinação de Fe e Th. Detalhes da metodologia de coleta e características das parcelas podem ser consultados em Silva (2020).

Em laboratório, as amostras de folha foram secas em estufa de circulação forçada (TECNAL - TE 394/3) à 60 °C até peso constante. Em seguida, as amostras foram cominuídas em moinho de bolas da Retsch - PM200 (material de moagem revestido em alumina) para a redução do tamanho das partículas ($\leq 0,5$ mm), garantindo a homogeneidade das amostras e evitando a contaminação com elementos químicos metálicos.

Análises químicas

As amostras de folha foram preparadas para realização das análises químicas de acordo com os procedimentos estabelecidos para cada técnica analítica a ser utilizada. Para análise de Fe por EDXRF, porções-teste de 0,5 g de cada amostra de folha foram transferidas para tubos de polietileno específico para análise química do espectrômetro modelo EDX 720 da Shimadzu, com detector de Si(Li). Detalhes da metodologia podem ser consultados em Fernández et al. (2016).

Posteriormente, as amostras foram tratadas quimicamente por meio de solubilização ácida, sendo utilizado 0,5g de cada amostra com 9 mL de ácido nítrico destilado em forno digestor (DGT 100 Plus da Provecto Analítica), com rampa de aquecimento: potência de 220 W por 5 minutos, aumentando-se para 430 W por 10 minutos, seguido de resfriamento por 10 minutos. Em seguida as amostras foram filtradas (papel de filtro quantitativo) em tubo falcon e avolumadas com água ultra pura. Tratamento químico realizado com base no protocolo analítico da USEPA 3051A (Element, 2007).

Em seguida, realizou-se a determinação de Fe por FAAS equipamento modelo VARIAN AA220FS (Nascimento, 2019), enquanto as análises de Th foram determinados por Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), modelo NexION 300 da PerkinElmerSCIEX (Silva Filho, 2018).

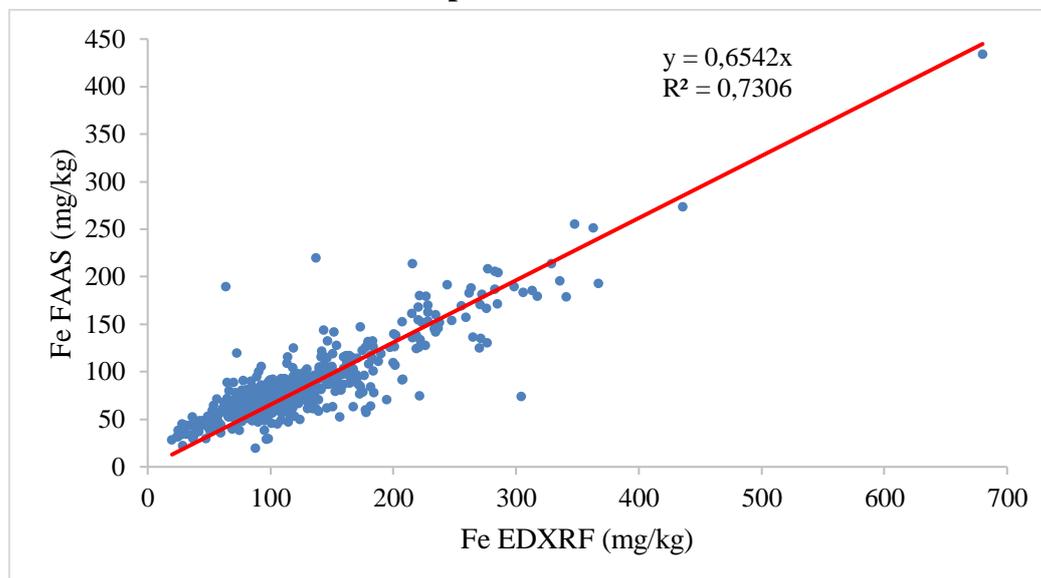
Análise dos resultados

Os resultados de concentração de elementos químicos das amostras de folha foram compilados em planilha Excel da Microsoft para o cálculo das concentrações em mg/kg e estimativa das incertezas analíticas associadas ao resultado em nível de 95% de confiança. Gráfico de dispersão e impressão digital (*fingerprint*) foram elaborados para estudar os elementos químicos traçadores Fe e Th nas plantas das caatingas, visto que, as amostras de folhas não foram submetidas ao tratamento de limpeza antes das análises.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, o procedimento de lavagem nas folhas foi inviabilizado, desta forma, utilizou-se dos elementos químicos Fe e Th como elementos traçadores para investigar a influência da contaminação da superfície das folhas por material geológico. O elemento químico Fe foi analisado por EDXRF e FAAS, o que possibilitou a comparação dos resultados entre as duas técnicas analíticas e avaliar a influência do tratamento químico sobre as concentrações de Fe nas folhas. Na Figura 1, verifica-se que os resultados de Fe para as amostras de folhas determinados por EDXRF e FAAS apresentam incongruência (R^2 de 0,7306), ao menos para parte das amostras que ficaram mais distantes da reta. Quanto maior a proximidade dos pontos à reta, menores são as diferenças entre os resultados obtidos entre as duas técnicas EDXRF e FAAS.

Figura 1 – Incongruência das concentrações de Fe em folhas do PARNA Catimbau obtidas por EDXRF e FAAS



Pontos fora de controle foram observados, distante da reta, com algumas amostras destacando-se com concentrações de Fe bastante elevadas por EDXRF com relação ao obtido na análise por FAAS, indicativo de elevada contaminação de terra nestas amostras. Espera-se que os resultados para Fe em FAAS sejam menores ou próximos dos resultados obtidos para o EDXRF, pois o processo de digestão empregado com ácido nítrico (HNO_3) não é eficiente para solubilizar totalmente os elementos químicos da terra. Para solubilizar totalmente os elementos químicos terrígenos, torna-se necessário o emprego de outros ácidos em associação, como, por exemplo, o ácido nítrico + ácido fluorídrico (HF). Em matérias de referência certificados de solo SRM 2709 *San Joaquin Soil* e SRM 2710 *Montana Soil* a taxa média de recuperação de Fe reportado nos certificados de referência foi de aproximadamente 80%, utilizando-se ácido nítrico no processo de solubilização ácida.

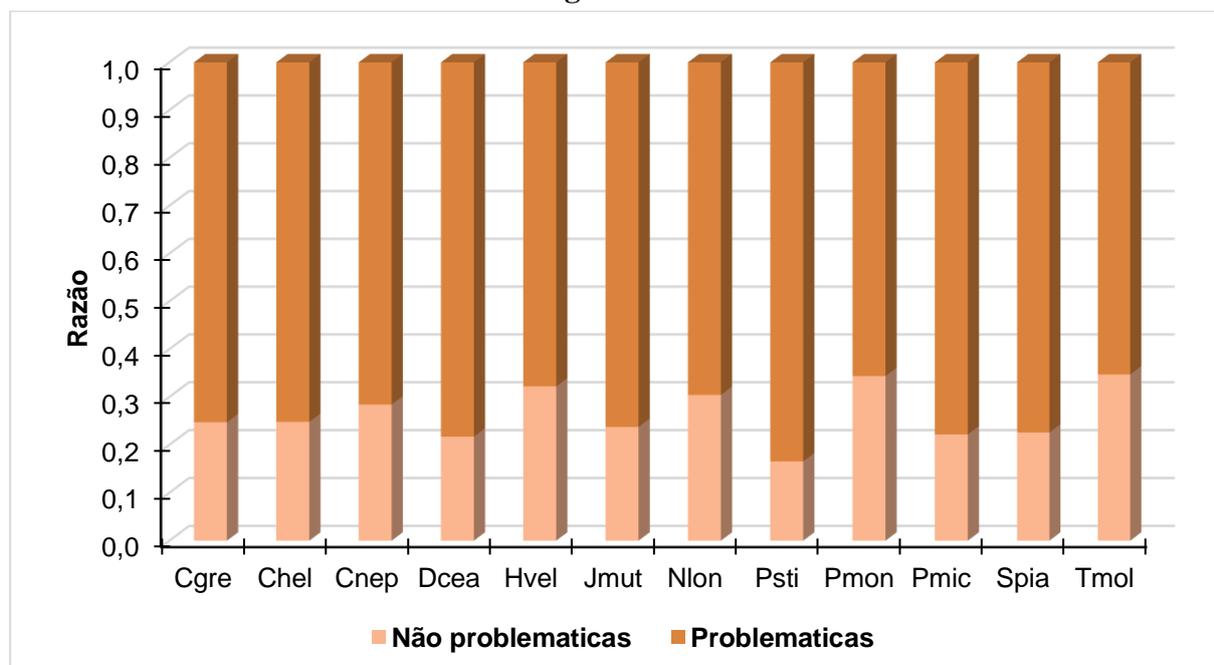
Considerando a equação ($y = 0,6542x$) do gráfico da Figura 1, verifica-se que, em média, 65,42% do Fe determinado por FAAS foi dissolvido no processo de tratamento químico. Esta relação indica a eficiência do tratamento químico para as amostras de folhas, embora também indica contaminação, visto que a metodologia de solubilização ácida (apenas com HNO_3) empregado para as amostras de folhas não foi eficiente para solubilizar os elementos químicos do material geológico, ocorrendo digestão parcial de terra presente nas amostras e corroborando para menores valores de Fe obtidos em FAAS. Deste modo, estima-se que todos os elementos terrígenos também não foram totalmente dissolvidos em solução.

Para identificar e separar possíveis amostras não contaminadas das amostras contaminadas, ao menos em sua grande parte, definiu-se limites de concentrações para os elementos químicos Fe e Th. O limite de concentração para Fe foi definido com base nos estudos de França (2006), que constatou que as concentrações obtidas para Fe de até 100 mg/kg podem ser consideradas endógenas das folhas. Foi considerado também um acréscimo da incerteza média nos resultados obtidos neste trabalho, com o limite de concentração para Fe sendo definido em 109 mg/kg. Logo das 504 amostras de folhas das caatingas investigadas neste trabalho, 247 apresentaram resultados de Fe abaixo deste limite, sendo estas amostras consideradas sem contaminação por terra (amostras não problemáticas).

Contudo, é preciso um certo cuidado ao utilizar Fe como traçador, pois se trata de um elemento químico nutricional, logo, podemos estar excluindo amostras de planta com elevadas concentrações de Fe de caráter nutricional, não se tratando de contaminação por terra. Desta forma, definimos também uma faixa limite de concentração para Th para selecionarmos mais amostras que foram consideradas com contaminação por terra ressuspensa. O limite máximo para Th foi definido com base na mediana calculada para as 247 amostras separada com base nos parâmetros de Fe, definindo assim em 0,024 mg/kg. Com isso foi possível separar mais 45 amostras no conjunto de dados, totalizando 292 amostras de folhas consideradas sem contaminação (não problemática).

No gráfico de impressão digital (*Fingerprint*) da Figura 2 ilustra as diferenças entre as razões das concentrações médias de Th encontradas para algumas das espécies de plantas das caatingas investigadas neste trabalho, demonstrando que as espécies do grupo de amostras não problemáticas (amostras provavelmente sem contaminação por terra ressuspensa) apresentaram menores razões de concentrações de tório em comparação com as mesmas espécies do grupo de amostras problemáticas (grupo de amostras com possíveis contaminação de terra ou que estejam acumulando Fe e Th).

Figura 2 – *Fingerprint* do elemento químico tório (Th) para folhas de espécies de plantas nativas das caatingas do PARNA Catimbau



Cgre = *Croton grewoides*, Chel = *Croton heliotropiifolius*, Cnep = *Croton nepetifolius*, Dcea = *Dalbergia cearenses*, Hvel = *Helicteres velutina*, Jmut = *Jatropha mutabilis*, Nlon = *Neocalyptocalyx longifolium*, Psti = *Piptadenia stipulacea*, Pmon = *Pityrocarpa moniliformis*, Pmic = *Poincianella microphylla*, Spia = *Senegalia piauhiensis*, Tmol = *Trischidium molle*.

Conclusões

A aplicação dos limites de concentração definidos para Fe (109 mg/kg) e Th (0,024 mg/kg) foi satisfatório para selecionar as amostras de folhas em dois grupos, amostras não contaminadas e amostras contaminadas com terra. Desta forma, estudos futuros neste grupo de amostras podem ser realizados com as concentrações corrigidas, minimizando-se a interferência da contaminação da superfície de folhas com terra ressuspensa.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, ao CNPq, à FINEP e à FACEPE pelo apoio financeiro.

Referências

- ELEMENT, C. A. S. Method 3051A microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. *Zeitschrift für Analytische Chemie*, v. 111, p. 362-366, 2007.
- FERNÁNDEZ, Z. H.; ÁLVAREZ, J. R. E.; ÁLVAREZ, A. M.; GONZÁLEZ, I. P.; DOS SANTOS JÚNIOR, J. A.; MILAN, M. O.; PÉREZ, G. M.; BOMBUSE, D. L.; GONZÁLEZ, M. R.; TORRES, D. H.; MACIAS, N. A.; HERNÁNDEZ, N. B.; ÁLVAREZ, R. P. Multielement analysis of lichen samples using XRF methods. Comparison with ICP-AES and FAAS. *X-Ray Spectrometry*, v. 45, p. 77-84, 2016.
- FERRARI, A. A.; FRANÇA, E. J.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A. Surface contamination effects on leaf chemical composition in the Atlantic Forest. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 270, p. 69-73, 2006.
- FRANÇA, E. J.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A.; TAGLIAFERRO, F. S. Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 344, p. 21-26, 2002.
- FRANÇA, E. J.; BACCHI, M. A.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; GANDOLFI, S. Mata de Santa Genebra, SP, Brazil: Can mineral cycling in urban forestry fragment reveal anthropogenic activities? *In: BIOMONITORING OF ATMOSPHERIC POLLUTION WITH EMPHASIS ON TRACE ELEMENTS BIOMAP II*, 2003, Vienna. IAEA TECDOC, v. 1338, p. 308-316, 2003.
- FRANÇA, E. J. A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade: Espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos. 2006. 362 p. Tese (Doutorado em Ecologia Aplicada) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.
- KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. Trace elements from soil to human. 1ª ed. Berlin-Heidelberg-New York: Springer Science & Business Media, 2007. 561 p.
- KARDEL, F.; WUYTS, K.; DE WAEL, K.; SAMSON, R. Biomonitoring of atmospheric particulate pollution via chemical composition and magnetic properties of roadside tree leaves. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, p. 25994-26004, 2018.
- MARKERT, B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. *The Science of the Total Environment*, v. 176, p. 45-61, 1995.
- NASCIMENTO, A. F. AAS aplicada à quantificação de elementos traços em farinhas de insetos utilizado como alimentos. 2019. 51 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.
- SILVA, A. C. S. Dinâmica de nutrientes durante a regeneração de uma floresta de Caatinga após agricultura de subsistência. 2020. 72 p. Dissertação (Mestrado em Biologia Vegetal) - Centro de Ciências Biológicas, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2020.
- SILVA FILHO, C. A. Elementos terras raras na vegetação nativa do Estado de Pernambuco. 2018. 102 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Energéticas e Nucleares) - Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco, Recife. 2018, 102p.