

**UNIVERSIDADE DE SOROCABA
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, PESQUISA, EXTENSÃO E INOVAÇÃO
PROCESSOS TECNOLÓGICOS E AMBIENTAIS**

Cristiane Renata Gaiotto Caldana

**AVALIAÇÃO DE CASCAS DE ÁRVORES URBANAS COMO BIOINDICADORES
DE POLUIÇÃO AMBIENTAL USANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS-X**

**Sorocaba/SP
2022**

Cristiane Renata Gaiotto Caldana

**AVALIAÇÃO DE CASCAS DE ÁRVORES URBANAS COMO BIOINDICADORES
DE POLUIÇÃO AMBIENTAL USANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS-X**

Dissertação apresentada à Banca Examinadora do programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais da Universidade de Sorocaba, como exigência parcial para obtenção do Título de Mestre em Processos Tecnológicos e Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. José Martins de Oliveira Junior.

**Sorocaba/SP
2022**

Ficha Cartográfica

C149a Caldana, Cristiane Renata Gaiotto
Avaliação de cascas de árvores urbanas como bioindicadores de
poluição ambiental usando a técnica de fluorescência de raios-x /
Cristiane Renata Gaiotto Caldana. — 2022.
131 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. José Martins de Oliveira Junior
Dissertação (Mestrado em Processos Tecnológicos e Ambientais)
– Universidade de Sorocaba, Sorocaba, SP, 2022.

1. Ar – Poluição. 2. Indicadores (Biologia). 3. Metais pesados. 4.
Espectrometria por raio X. 5. Fluorescência. 6. Meio ambiente –
Contaminação. I. Oliveira Junior, José Martins de, orient. II.
Universidade de Sorocaba. III. Título.

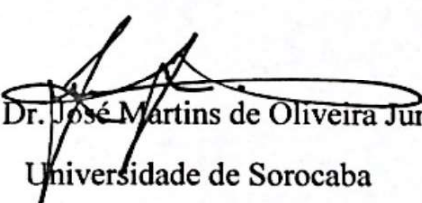
CRISTIANE RENATA GAIOTTO CALDANA

“AVALIAÇÃO DE CASCAS DE ÁRVORES URBANAS COMO BIOINDICADORES DE POLUIÇÃO AMBIENTAL USANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X”

Dissertação apresentada à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais da Universidade de Sorocaba, como exigência parcial para obtenção do título de Mestra em Processos Tecnológicos e Ambientais.

Aprovada: 31/05/2022

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. José Martins de Oliveira Junior
Universidade de Sorocaba


Prof. Dr. Nobel Penteado de Freitas
Universidade de Sorocaba


Profª. Drª. Valquíria Miwa Hanai Yoshida
Universidade de Sorocaba

Dedico

A Deus, ao meu esposo Luiz Carlos, aos meus filhos Norieli e Enzo, e a toda minha família, vocês são uma parte imensa de mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela grandiosidade na criação das espécies.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Martins de Oliveira Junior pela compreensão, paciência e que paciência, apoio e desenvolvimento de toda dissertação, minha eterna gratidão.

A Dra. Thaís Hora Paulino pela orientação, companheirismo e apoio em toda parte prática da pesquisa, obrigada por me apresentar à UNISO e ao Prof. Martins.

Ao Mestre Denicezar Baldo pelo auxílio na parte laboratorial do experimento e apoio nos momentos de pânico com o computador e os programas sabotadores.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Processos Tecnológicos e Ambientais, especialmente a Profa. Dra. Valquiria Miwa Hanai Yoshida, por todos os ensinamentos, atenção e principalmente pela humildade e humanidade.

A Prefeitura de Sorocaba que autorizou as coletas e a toda equipe do Zoológico de Sorocaba em especial a Veterinária Luana Longon.

Ao Biólogo Rodrigo Polisel por liberar sua equipe para nos ajudar na conclusão das coletas de campo das espécies em ambiente natural de Mata Atlântica.

Aos amigos do Mestrado, em especial ao Valmir Almenara que muito me ajudou a caminhar pelos caminhos das pedras.

Aos professores da FAESB que me apoiaram e incentivaram, em especial ao Prof. Gustavo C. Beruski, a Profa. Dra. Jaqueline V. Tezotto-Uliana incansável em me animar e discutir as análises e ao Técnico de laboratório Marcos V. C. de França, pelas horas me ajudando no preparo das amostras.

A todos, Gratidão.

RESUMO

O impacto ambiental decorrente da atividade humana provoca a liberação de elementos químicos na atmosfera inclusive nos aglomerados urbanos, buscar formas eficientes e de baixo custo para medir a presença desses elementos principalmente metais pesados é o desafio atual. Atualmente o uso de árvores urbanas como bioindicadoras da presença desses elementos é uma técnica difundida, porém, entender a função de cada espécie, como elas podem colaborar com a sorção desses elementos e comprovar sua importância no meio urbano são as motivações deste estudo. Para tal foram coletadas cascas de árvores, sendo amostrados 16 indivíduos entre Ipês, Sibipirunas e Pinus, na Cidade de Sorocaba, SP, Brasil, em 3 localidades: Centro, Éden e Vila Hortência (Jardim Zoológico), em 2 coletas: uma no Inverno de 2020 e outra no Verão de 2021, em 2 alturas (1,30 m e 0,45 m em relação ao solo), 6 amostras de solos nas mesmas localidades e mais 2 amostras uma de Ipê e outra de Sibipiruna, coletadas na Mata Atlântica, na Cidade de Juquitiba, SP, Brasil. O material foi seco em estufa, triturado e prensado para confecção de pastilhas, as quais foram analisadas pela técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia (EDXRF). As pastilhas foram medidas em triplicatas sendo encontrados os seguintes elementos químicos: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Nb, Cd, Sn, Ba, Sm, Eu, Os, Yb, Hg, Pb, Bi. Os resultados foram submetidos a análise estatística multivariada via Principal Componente Análise (PCA) e análise por Agrupamento, além da análise estatística univariada (ANOVA) e de testes de hipóteses. Mostra-se que as Sibipirunas apresentam altas concentração de Ca enquanto os Ipês e Pinus apresentaram altas concentrações de K. Foram identificados e quantificados vários elementos químicos e suas possíveis fontes de contaminação, como: elementos oriundos da poeira de frenagem dos freios dos automóveis (Al, Si, S, Ti, Fe, Cu e Ba), elementos oriundos da tinta usada para a pintura do asfalto (Si, Ca, Cr e Pb), elementos oriundos dos desgastes da banda de rodagem dos pneus (Al, S, Ca e Zn), além da contaminação do solo por Chumbo na região do Éden. Não foram encontrados resultados significativos para comprovar se há diferença de concentração nas cascas coletadas nas duas alturas (0,45 m e 1,30 m medidas em relação à base da planta) e também não foram encontradas diferenças nas concentrações nas coletas feitas nas duas estações do ano (Inverno e Verão). A concentração de vários elementos químicos se mostrou maior no Centro e menor no Jardim Zoológico, enquanto no Bairro do Éden foram observadas altas concentrações do elemento Chumbo nas proximidades da antiga fábrica de baterias Saturnia. As espécies estudadas nas condições do experimento foram classificadas como excludentes e as cascas das mesmas se mostraram importantes acumuladoras de elementos químicos aos longos dos anos.

Palavras-chave: bignoniaceae; *Poincianella pluviosa*; *Pinus* sp; metais pesados; contaminação ambiental.

ABSTRACT

The environmental impact arising from human activity causes the release of chemical elements into the atmosphere, including in urban areas. Finding efficient and low-cost ways to measure the presence of these elements, mainly heavy metals, is the current challenge. Currently, the use of urban trees as bioindicators of the presence of these elements is a widespread technique. However, understanding each species' function, how they can collaborate with the sorption of these elements, and proving their importance in the urban environment are the motivations of this study. For this purpose, tree barks were collected, and 16 individuals were sampled between Ipês, Sibipirunas, and Pinus, in the city of Sorocaba, SP, Brazil, in 3 locations: Centro, Éden, and Vila Hortência (Jardim Zoológico), in 2 collections: one in the winter of 2020 and another in the summer of 2021, at 2 heights (1.30 m and 0.45 m, measured relative to the base of the plant), 6 soil samples in the exact locations and 2 more samples one from Ipê and another from Sibipiruna, collected in the Atlantic Forest, in the City of Juquitiba, SP, Brazil. The material was dried in an oven, crushed, and pressed to make pellets, analyzed using the Energy Dispersion X-Ray Fluorescence Spectroscopy (EDXRF) technique. The pellets were measured in triplicates, and the following chemical elements were found Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Nb, Cd, Sn, Ba, Sm, Eu, Os, Yb, Hg, Pb, Bi. The results were submitted to multivariate statistical analysis via Main Component Analysis (PCA) and Cluster analysis and univariate statistical analysis (ANOVA) and hypothesis testing. We showed that Sibipirunas have a high concentration of Ca. In contrast, Ipês and Pinus have high K. Several chemical element concentrations. Their possible sources of contamination were identified and quantified, such as elements from the dust of braking automobiles (Al, Si, S, Ti, Fe, Cu, and Ba), elements from the paint used to paint the asphalt (Si, Ca, Cr and Pb), elements from the tire tread wear (Al, S, Ca and Zn), in addition to soil contamination by lead in the Eden region. No significant results were found to prove whether there is a difference in concentration in the barks collected at the two heights (0.45 m and 1.30 m). No differences were found in concentrations in the collections made in the two seasons of the year (winter and summer). The concentration of several chemical elements was higher in the Center and lower in the Zoo. In contrast, in the Éden district, high concentrations of the lead element were observed in the vicinity of the old Saturnia battery factory. The species studied under the experimental conditions were classified as excluding, and their shells proved to be essential accumulators of chemical elements over the years.

Keywords: bignoniaceae; *Poincianella pluviosa*; *Pinus* sp; heavy metals; environmental contamination.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema anatômico do tronco com corte morfológico, com destaque para seção transversal da periderme contendo súber, felogênio e feloderma.	28
Figura 2 – Esquema em microscopia das lenticelas A em formação e B desenvolvidas de Sabugueiro do Canadá.	29
Figura 3 – Espécime Sibipiruna (<i>Poincianella pluviosa</i>) e detalhe do tronco e das cascas.	31
Figura 4 – Espécime de Ipê amarelo (<i>Handroanthus</i> sp) e detalhe do tronco e das cascas.	32
Figura 5 – Espécime Pinus (<i>Pinus</i> sp) e detalhe do tronco e das cascas	33
Figura 6 – Transmissão eletrônica de um átomo de Rubídio excitado, faltando um elétron na camada K	34
Figura 7 – Efeito da interação do Raio - X com um átomo gerando o fotoelétron	35
Figura 8 – Espectro típico de fluorescência de Raios-X para uma amostra de solo, com as configurações utilizadas para cada grupo de elementos.	37
Figura 9 – Limite Territorial do município de Sorocaba – SP e as principais rodovias, elaborado com o software do Governo do Estado de São Paulo, DATAGEO.	40
Figura 10 – Mapa de coletas das Espécimes e solos no Zoológico de Sorocaba.	45
Figura 11 – Mapa de coletas das Espécimes e Solos na Região Central de Sorocaba.	46
Figura 12 – Mapa de coletas das Espécimes e Solos na Região do Éden de Sorocaba.	46
Figura 13 – Esquema de coleta da casca das árvores em 2 alturas: A = 1,30 m e B = 0,45 m	48
Figura 14 – Foto ilustrativa do modelo do equipamento de Fluorescência de Raios-X, Epsilon 1, comercializado pela empresa Malvern Panalytical Inc.	51
Figura 15 – Exemplo de dendrograma do agrupamento hierárquico conforme a medida da distância euclidiana	55
Figura 16 – Concentração dos principais elementos químicos encontrados nos diferentes espécimes de plantas e solo estudados neste trabalho. Na abscissa temos os elementos químicos e na ordenada a concentração destes elementos.	64
Figura 17 – Concentração do elemento Chumbo nas diferentes amostras de plantas e solo. Na abscissa temos os espécimes e na ordenada a concentração em µg/g.	66
Figura 18 – Gráfico de PCA, com PC 1 no eixo x e PC 2 no eixo y, com as separações em três grandes grupos amostrados: a) Ipês; b) Sibipirunas; c) Pinus, d) Cascas coletadas na Mata Atlântica e e) solos.	70
Figura 19 – Concentração de Cálcio nas amostras de Sibipirunas, Ipês, Pinus e dos Ipê e Sibipiruna de Juquitiba	71
Figura 20 – Concentração de Potássio nas amostras de Sibipirunas, Ipês, Pinus e dos Ipê e Sibipiruna de Juquitiba e dos Solos.	72
Figura 21 – Concentração de Nióbio (Nb) nas diferentes plantas e solos.	75
Figura 22 – Gráfico da análise por Agrupamento para as amostras estudadas de Pinus, Ipês, Sibipirunas e Solos	77
Figura 23 – Concentração de alguns elementos químicos para a amostra de Ipê nº 10 comparado com a amostra do Ipê da Mata Atlântica.	78

Figura 24 – Concentração de alguns elementos químicos para a amostra de Ipê nº 11 comparado com a amostra do Ipê da Mata Atlântica.	79
Figura 25 – Concentração de alguns elementos químicos para a amostra de Sibipiruna nº 7 comparado com a amostra de Sibipiruna da Mata Atlântica.....	79
Figura 26 – Concentração dos elementos Cu, Zr e Ba nas amostras de cascas deste estudo.	80
Figura 27 – Concentração dos elementos S, Ti e Zn nas amostras de cascas deste estudo.	81
Figura 28 – Concentração dos elementos Cr e Pb para as amostras de cascas estudadas.....	82
Figura 29 – Comparação entre as concentrações médias obtidas nas amostras das cascas dos espécimes do Zoológico e de Mata Atlântica, com os elementos em concentrações mais significativas ($p < 0,05$).	84
Figura 30 – Análise via PCA para as cascas de Sibipirunas coletadas no Verão na altura A (1,30 m).....	86
Figura 31 – Análise via PCA para as cascas de Sibipirunas coletadas no Verão na altura B (0,45m).....	87
Figura 32 – Histograma com os valores médios encontrados para todos os elementos químicos que aparecem nas cascas de Sibipirunas coletadas no Verão nas alturas A e B. O eixo das ordenadas está na escala logarítmica e a cor verde representa altura A (1,3 m do solo) e vermelha altura B (0,45 m do solo).	88
Figura 33 – Análise via PCA para as cascas de Sibipirunas coletadas no Inverno na altura A (1,30 m).....	89
Figura 34 – Análise via PCA para as cascas de Sibipirunas coletadas no Inverno na altura B (0,45 m).....	90
Figura 35 – Histograma com os valores médios encontrados para todos os elementos químicos que aparecem nas cascas das Sibipirunas coletadas no Inverno nas alturas A e B. O eixo das ordenadas está na escala logarítmica, a cor verde representa altura A (1,3 m do solo) e vermelha altura B (0,45 m do solo).	91
Figura 36 – Análise via PCA para as cascas de Sibipirunas coletadas na altura A (1,30 m) no Verão e no Inverno.....	92
Figura 37 – Análise por Agrupamento das cascas de Sibipirunas coletadas na altura A (1,30 m) no Verão e no Inverno. Azul claro representa Verão e preto representa Inverno.	92
Figura 38 – Análise via PCA para as cascas de Sibipirunas coletadas na altura B (0,45 m) no Verão e no Inverno.....	93
Figura 39 – Análise por Agrupamento das cascas de Sibipirunas coletadas na altura B (0,45 m) no Verão e no Inverno. A cor Azul claro representa Verão e preto representa Inverno.	94
Figura 40 – Análise via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletados no Verão na altura A.	95
Figura 41 – Análise por Agrupamento das cascas dos Ipês e Pinus coletados no Verão 2021, na altura A (1,30 m)	96
Figura 42 – Análise via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletados no Verão na altura B (0,45m).....	97
Figura 43 – Análise por Agrupamento das cascas de Ipês e Pinus coletados no Verão na altura B (0,45 m).	98

Figura 44 – Histograma com os valores médios encontrados para todos os elementos químicos que aparecem nas cascas dos Ipês e Pinus coletadas no Verão nas alturas A e B. O eixo das ordenadas está na escala logarítmica, preto representa altura A (1,3 m do solo) e a cor vermelha altura B (0,45 m do solo).	99
Figura 45 – Análise via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletados no Inverno na altura A (1,30 m).....	100
Figura 46 – Análise por Agrupamento para as cascas de Ipês e Pinus coletados no Inverno na altura A (1,30 m).....	101
Figura 47 – Análise via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletados no Inverno na altura B (0,45 m).....	102
Figura 48 – Análise por Agrupamento para as cascas dos Ipês e Pinus coletados no Inverno na altura B (0,45 m).....	102
Figura 49 – Histograma com os valores médios encontrados para todos os elementos químicos que aparecem nas cascas dos Ipês e Pinus coletadas no Inverno nas alturas A e B. O eixo das ordenadas está na escala logarítmica, preto representa altura A (1,3 m do solo) e vermelho altura B (0,45 m do solo).	103
Figura 50 – Análise via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletados na altura A (1,30m) no Verão e no Inverno. Vermelho corresponde ao Verão e azul corresponde ao Inverno. Os quadrados são os Pinus.....	104
Figura 51 – Análise por Agrupamento para as cascas dos Ipês e Pinus coletados na altura A (1,30 m) no Verão e no Inverno. Vermelho corresponde a Verão e azul corresponde a Inverno.	105
Figura 52 – Análise via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletados na altura B (0,45 m) no Verão e no Inverno. Vermelho corresponde a Verão e azul corresponde a Inverno. Os quadrados são os Pinus.....	105
Figura 53 – Análise por Agrupamento para as cascas dos Ipês e Pinus coletados na altura A (1,30 m) no Verão e no Inverno. Vermelho corresponde a Verão e azul corresponde a Inverno.	106
Figura 54 – Análise via PCA para as amostras de solos do Centro, Éden e zoológico	107
Figura 55 – Análise por Agrupamento para as amostras de solos do Centro, Éden e zoológico	108
Figura 56 – Concentração dos elementos químicos encontrados nos solos de Al até Ga	109
Figura 57 – Concentração dos elementos químicos encontrados nos solos de As até Bi	110
Figura 58 – Comparação de concentrações de elementos químicos e os solos para todas as amostras coletadas, com média e desvio padrão	111
Figura 59 – Análise Via PCA, da separação das áreas de coleta: Centro, Éden e Zoológico.....	115
Figura 60 – Análise por agrupamento para os Bairros: Centro, Éden e Zoológico..	116
Figura 61 – Concentrações de elementos químicos presentes nas amostras das cascas dos Ipê, Sibipirunas e Pinus, segundo a idade aproximada dos espécimes coletados e seus elementos mais significativos.	118
Figura 62 – Concentrações via Análise de Agrupamento, de elementos químicos nas médias das amostras de cascas de Pinus, Ipês e Sibipirunas com relação as idades aproximadas das mesmas.....	119

Figura 63 – Concentrações de elementos químicos nas médias das amostras de cascas de Pinus, Ipês e Sibipirunas com relação as idades aproximadas das mesmas.	120
Tabela 1 – Comparativo entre as concentrações de ozônio, dióxido de enxofre e metais com os padrões de qualidade do ar da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), da Organização Mundial da Saúde (OMS) e da União Europeia.....	23
Tabela 2 – Padrões de qualidade do ar segundo a Resolução CONAMA No 491/2018 (BRASIL,2018), com os padrões aceitos intermediários e finais	23
Tabela 3 – Concentração ($\mu\text{g/g}$) aproximada de elementos químicos em folhas, generalizada para diversas espécies.	26
Tabela 4 – Sendo kV a tensão usada no espectrômetro; F é o tipo e a espessura do filtro usado na frente do detector, T o tempo de medida e E são os elementos químicos medidos em cada configuração.....	37
Tabela 5 – Nome científico ou família botânica, nome popular, nomenclatura utilizada, idade estimada e coordenadas UTM dos espécimes coletados.	47
Tabela 6 – Relação das amostras de solos coletadas, com os locais de coleta, época do ano, com a(s) espécie(s) próxima(s) e suas coordenadas em UTM	49
Tabela 7 – Nomenclaturas usadas em cada amostra/pastilha produzida para facilitar a identificação, local de coleta, época do ano, espécime e altura de coleta.....	50
Tabela 8 – Concentrações médias dos elementos em $\mu\text{g/g}$, com os respectivos desvios padrão para as amostras de solos medidas em fluorescência..	58
Tabela 9 – Concentrações médias dos elementos em $\mu\text{g/g}$ (ppm) e Celulose em porcentagem (%), com os respectivos desvios padrão para as amostras de Sibipirunas coletadas no Inverno de 2020.....	59
Tabela 10 – Concentrações médias dos elementos em $\mu\text{g/g}$ (ppm) e Celulose em porcentagem (%), com os respectivos desvios padrão para as amostras de Sibipirunas coletadas no Verão de 2021 e da amostra de Sibipiruna coletada em Juquitiba no outono de 2021.....	60
Tabela 11 – Concentrações médias dos elementos em $\mu\text{g/g}$ (ppm) e Celulose em porcentagem (%), com os respectivos desvios padrão para as amostras de Ipê e Pinus coletadas no Inverno de 2020.	61
Tabela 12 – Concentrações médias dos elementos em $\mu\text{g/g}$ (ppm) e Celulose em porcentagem (%), com os respectivos desvios padrão para as amostras de Ipê e Pinus coletadas no Verão de 2021 e a amostra do Ipê de Juquitiba coletada no outono de 2021.....	62
Tabela 13 – LMP da concentração de elementos químicos pela Farmacopeia Brasileira 6ª Edição quando em uso oral.....	67
Tabela 14 – Análise dos componentes principais, em análise de variância-covariância, para as amostras de cascas de Pinus, Ipês, Sibipirunas e Solos, com os elementos e as porcentagens de variância e acumuladas.	68
Tabela 15 – A tabela mostra as concentrações médias dos elementos em $\mu\text{g/g}$, com os respectivos desvios padrão para os Bairros durante o experimento	113

Tabela 16 – Análise dos componentes principais, em análise de variância-covariância, para as localidades Centro, Éden e Zoológico, com os elementos e as porcentagens de variância e acumuladas.....	114
--	-----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de Variância
Cfa	Clima Subtropical úmido, quente e temperado
DATUM	Modelo Matemático que representa a superfície da Terra
ED-XDRF	Espectrometria Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia.
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MP	Material Particulado
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
Past	Paleonthological Statistics
PCA	Principal Component Analysis
PC	Componente Principal
T	Temperatura
UPGMA	Unweighted Pair-Group Average
UR	Umidade Relativa
WDXRF	Espectrometria por Fluorescência de Raios-X por dispersão em comprimento de onda
XRF	Fluorescência de Raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVO	21
2.1	Objetivo Geral	21
2.2	Objetivo Específico	21
3	REFERENCIAL TEÓRICO	22
3.1	Metais no Sistema Solo - Planta – Atmosfera	22
3.1.1	Metais na atmosfera e no solo	22
3.1.2	Metais nas plantas	25
3.2	Material Vegetal de Interesse	27
3.2.1	Anatomia das cascas de árvores	27
3.2.2	Espécies estudadas	30
3.3	Fluorescência de Raios-X	33
3.3.1	Física do Processo	33
3.3.2	Especificação do Sistema e Calibração	36
3.4	Município de Sorocaba	39
3.4.1	Histórico	39
3.4.2	Malha de transporte e ocupação territorial	41
3.4.3	Características Ambientais	42
3.4.4	Arborização Urbana	43
4	MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1	Escolha dos exemplares	45
4.2	Coleta e Processamento	49
4.2.2	Equipamento de Fluorescência utilizado na pesquisa	51
4.3	Análises Estáticas	52
4.3.1	Análise Multivariada	52
4.3.2	Análise por Componentes Principais	52
4.3.3	Análise por Agrupamentos (Clustering)	54
4.3.4	Análise Estatística Univariada	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1	Resultados e Discussão Geral	57
5.2	Análise por Componente Principal (PCA) e Agrupamentos	68
5.2.1	Análise via PCA e Agrupamento para as cascas de Sibipirunas coletadas nos diferentes locais, estação do ano e alturas	85
5.2.2	Análise via PCA e Agrupamento para as cascas de Ipês e Pinus coletados nos diferentes locais, estação do ano e alturas	94
5.2.3	Análise via PCA e Agrupamento para os solos	107

5.2.4	Análise via PCA e Agrupamento para os Locais de Coletas	112
5.2.5	Análise via PCA e Agrupamento, das amostras das cascas dos espécimes inventariados, através das médias das concentrações obtidas, calculadas por idades aproximadas.....	117
6	CONCLUSÃO.....	122
	REFERÊNCIAS.....	124

1 INTRODUÇÃO

A espécie humana iniciou uma alteração drástica em todos os ambientes naturais, passou a viver em aglomerados urbanos, nos quais, a precarização da qualidade de vida trouxe a necessidade da adequação da gestão ambiental e urbana (SOUSA E SILVA; TRAVASSOS, 2008). A degradação do ambiente urbano e o crescimento desordenado das cidades segundo Odum (1988), promovem mudanças na fisionomia do Planeta, mais do que qualquer outra ação antrópica.

Segundo Bueno (2008) a população mundial está em risco de vida, quando concentrada em grandes aglomerados urbanos, expostas a todas as atividades industriais e seus resíduos de produção, seja poluição do ar, água, solo, particulados ou mesmo metais que causam grande mal à saúde humana e ao ecossistema urbano.

Klumpp *et al.* (2001) corroboram com Bueno (2008) e acrescentam que altas concentrações de poluentes alteram a fauna e flora, além de monumentos e edifícios, sendo cada vez maior a quantidade de poluentes liberados em pequenos espaços urbanos, com grande concentração de pessoas. Segundo Organizações das Nações Unidas (ONU, 2019), atualmente 55% da população mundial vive em ambientes urbanizados e estima-se que em 2050 serão 70% da população mundial habitando as cidades.

A regulamentação dos problemas de ocupação irregular ou clandestina do solo urbano, a poluição atmosférica, a contaminação da água e os resíduos gerados, devem seguir Leis Públicas, Estaduais e Municipais que definem seu uso, reuso, limites e descarte, como é o caso da Lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS) (BRASIL, 2010), a Lei nº 12.300/2006, que institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos (SÃO PAULO, 2006) e mesmo a Lei nº 6.938/1981 que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente (BRASIL, 1981), Resolução CONAMA nº 5, de 15 de junho de 1989, dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar (PRONAR) (BRASIL, 1993), Resolução Nº 491, DE 19 DE NOVEMBRO DE 2018 (BRASIL, 2018) dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR entre outras e todas devem ser aplicadas e fiscalizadas.

No que diz respeito ao parcelamento, uso e ocupação do solo e ao verde urbano poucos municípios tem seus Planos Diretores ativos, com planejamento que vislumbra principalmente a manutenção e implantação da arborização urbana, como afirmam Silva Filho *et al.* (2002) e Silva Filho e Bortoleto (2006). Sendo o planejamento

importante ferramenta para a melhoria da qualidade de vida e bem estar da população urbana, pelos serviços ecossistêmicos prestados, pela retenção de partículas do ar, captação de gás carbônico, redução de ruídos, melhoria no microclima e pela beleza paisagística (MELO, FILHO e JÚNIOR, 2007; SILVA FILHO *et al.*, 2002; SILVA FILHO e BORTOLETO, 2006; ZEA-CAMAÑO *et al.*, 2017)

A aplicação das sanções e a necessidade de manutenção ambiental para qualidade de vida urbana nos remetem, no Estado de São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) que é o órgão que regulamenta e investiga as fontes de poluição e tem a função de relacionar valores confiáveis dos poluentes com os efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente, para tais medições são comumente utilizados métodos instrumentais para quantificar poluentes mas, diferentes organismos vivos estão sendo empregados para esses propósitos e são chamados de biomonitores (SANTOS, 2017) ou bioindicadores.

Dentre os diferentes biomonitores vegetais temos: algas, musgos, líquens, angiospermas e gimnospermas. As partes das plantas, a serem utilizadas como bioindicador também apresentam particularidades, o uso de folhas é mais complexo principalmente nas árvores, pela altura dos indivíduos e por exigir equipamentos para coleta, em contrapartida o uso das cascas pode ser feito através da remoção de uma pequena camada superficial. Além disso o uso de árvores apresenta a vantagem de facilitar o georeferenciamento e análise geoestatística (MARTINS, 2009).

Schelle *et al.* (2008) que estudaram 642 árvores, apontam o uso de cascas de árvores, como importante indicadora de poluição ambiental e que, conforme o tipo de casca são encontradas uma maior presença de traços de elementos, por ficarem aderidas nelas. Drava *et al.* (2017a, 2017b) aponta o uso de cascas de galhos de *Quercus* sp, coletados anualmente como poderoso arquivo anual de elementos traços atmosféricos. O uso de espécimes arbóreas é importante inclusive em regiões onde o acesso à tecnologia é escasso e ainda destacaram a importância delas como filtros naturais da poluição. Priyanka e Dibyendu (2009) recomendaram em suas pesquisas o uso de cinturão florestal para retenção de contaminação atmosférica.

As fontes dos poluentes atmosféricos são classificadas em móveis ou estacionários, sendo os móveis provenientes de emissões por veículos motores e os estacionários, originários da queima de combustíveis fósseis em usinas e/ou industriais. E são classificados como poluentes primários ou secundários, segundo sua origem, onde os primários são provenientes de processos naturais ou atividades

humanas e liberados diretamente no ar e os secundários são originários de reações entre os poluentes primários e componentes naturais do ar formando novos produtos nocivos (CETESB, 2019; MILLER; SPOOLMAN, 2015).

Os principais poluentes ambientais apontados pela (CETESB, 2021) são: Partículas totais em suspensão (PTS): de composição variada, incluindo metais; material particulado ou partículas inaláveis (MP_{10} e/ou $MP_{2,5}$), podendo variar de 20 até 0,05 microns; Dióxido de enxofre (SO_2); o ERT- Enxofre Reduzido Total (em operação de refinarias de petróleo e fabricas de celulose); Dióxido de Nitrogênio (NO_2); Monóxido de Carbono (CO); Ozônio (O_3); Compostos orgânicos voláteis (VOCs) e Hidrocarbonetos (industrias de fertilizantes e alumínio); Gás fluorídricos (HF) e demais Fluoretos gasosos e os poluentes metálicos: Chumbo (Pb) presente na gasolina, Mercúrio (Hg) e aqueles desprendidos durante a queima de carvão mineral, ou em processos industriais envolvendo temperaturas elevadas.

Segundo Organização Mundial de Saúde (OMS, 2021) estima-se que 7 milhões de pessoas morrem por ano, em decorrência das poluições atmosféricas no mundo, e que 90% da população mundial respira ar com excedente níveis de poluentes.

Dentre os métodos de análise comumente empregados para a qualificação e quantificação desses elementos, está a Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Dispersão de energia (EDXRF), sendo uma técnica de análise não destrutiva, permitindo não somente verificar os principais elementos químicos presentes na amostra, bem como quantificá-los (pode-se medir concentrações da ordem de $1\mu g/g$ até 100% para a maioria dos equipamentos), tendo sido usada em diversas partes do mundo para analisar a presença de metais e não metais no meio ambiente.

Marguí, Queralt e Hidalgo (2009) revisaram o uso da EDXRF para analisar e quantificar a presença de metais em material vegetal, sendo destacado pelos autores a facilidade de preparo das amostras, a capacidade de analisar muitos metais concomitantemente, de fornecer resultados qualitativos e quantitativos, o alto rendimento e baixo custo operacional da técnica.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

Utilizar cascas de árvores de espécies florestais, Ipê, Sibipiruna e Pinus, presentes no ambiente urbano, para avaliação da poluição ambiental.

2.2 Objetivo Específico

- Realizar a análise elementar através da Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (EDXRF), usando celulose da casca das arvores;
- Identificar dentre as espécies estudadas, a mais indicada para o uso como monitor da poluição urbana;
- Verificar qual parte da casca da árvore tem maior acúmulo de poluentes (0,45 m ou a 1,30 m);
- Verificar nas áreas estudadas quais árvores apresentam maior depósito de elementos poluentes e em quais épocas do ano (sazonalidade) isso ocorre;
- Verificar correlações entre os poluentes encontrados nas cascas com a localidade da coleta;
- Comparar as concentrações de poluentes presentes nas cascas, com amostras de solos coletados nas mesmas regiões;
- Comparar as concentrações de poluentes encontrados nas cascas com amostras de cascas coletas em fragmento remanescente de Mata Atlântica da cidade de Juquitiba - SP, das mesmas espécies.
- Verificar se existem correlações entre as concentrações elementares encontrados nas cascas das plantas e no solo.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Metais no Sistema Solo - Planta – Atmosfera

Sorocaba apresenta o caso de contaminação por Chumbo, da antiga fábrica de baterias da empresa Saturnia (GOLFIERI; GONÇALVES JR., 2018). Segundo Golfiere e Gonçalves Jr. (2018), a fábrica de baterias Saturnia começou a operar em Sorocaba no final da década de 70, tornando-se o maior fabricante de baterias do País. O Grupo Microlite, dono da Saturnia, ficou no comando da indústria até 1997, quando parte da empresa foi vendida para a JCI/Varta Baterias, hoje a multinacional Johnson Controls.

3.1.1 Metais na atmosfera e no solo

Analizando a presença de metais na atmosfera e solo, Kabata-Pendias e Mukherjee (2013) sugeriram que qualquer metal quando explorado cuja concentração ultrapassar dez vezes a sua concentração natural, ele já está em escala nociva ao homem e as plantas, mesmo aqueles que são limitantes ao organismos vivos (Cr, Cu, Zn e Mn), facilmente podem ser encontrados em concentrações tóxicas pelas ações antropicas.

Kabata-Pendias e Pendias (2001), citaram que na troposfera, os elementos traços (metais) mais perigosos são Ag (Prata), Au (Ouro), Cd, Cr, Hg, Mn, Pb, Sb (Antimônio), Sn (Estanho), Te (Telúrio), W (Tungstênio) e Zn e os de menores riscos para a saúde humana Be (Berílio), Cu, Ni, Se e V. Também sinalizaram que os maiores problemas encontrados na presença desses elementos, na atmosfera, para os seres humanos e plantas são a dispersão fácil e transporte por grandes distâncias; reação em tecidos, atrapalhando processos metabólicos; bioacumulação nos tecidos e órgão e a resistência a desintoxicação.

Não encontrou-se um padrão de concentração limite para todos os elementos atmosféricos na legislação brasileira e internacional, porém na Tabela 1 pode-se observar um comparativo entre a Organização Mundial da Saúde (OMS), União Europeia e Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA) e na Tabela 2 os padrões brasileiros segundo a Resolução CONAMA No 491/2018 (BRASIL, 2018).

Tabela 1 – Comparativo entre as concentrações de ozônio, dióxido de enxofre e metais com os padrões de qualidade do ar da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA), da Organização Mundial da Saúde (OMS) e da União Europeia

Poluente	Padrão	USEPA		OMS		União Europeia		Ultrapassagens permitidas/ano
		C	T	C	T	C	T	
Dióxido de enxofre Chumbo	Prim. e	0,075 ppm	1h	20 µg/m ³	24 h	350µg/m ³	1h	24
	Sec.	0,5 ppm	3h	500 µg/m ³	10 min	125µg/m ³	24h	3
	Prim. e Sec.	0,15 µg/m ³	trimestral	.	.	0,5µg/m ³	1 ano	.
Ozônio	Prim. e	0,070ppm	8h	100 µg/m ³	8h	120µg/m ³	máx. média 8h	não exceder mais de 25 dias, por ano, num período de 3 anos
	Sec.							
Arsênio	.	.	.	.	.	6ng/m ³	1 ano	.
Cadmio	.	.	.	.	.	5ng/m ³	1 ano	.
Níquel	.	.	.	.	.	20ng/m ³	1 ano	.

Legenda: Padrão Primário - estabelece limites para proteger a saúde pública, incluindo a saúde da população "sensível" como asmáticos, crianças e idosos. Padrão Secundário - estabelece limites para proteger o bem-estar público, incluindo proteção contra a redução da visibilidade, danos a animais, colheita, vegetação e edificações. C – Concentração. T - Tempo de Amostragem.

Fonte: Adaptado da Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo (CETESB 2021).

Tabela 2 – Padrões de qualidade do ar segundo a Resolução CONAMA No 491/2018 (BRASIL,2018), com os padrões aceitos intermediários e finais

Poluente Atmosférico	Período de Referência	PI-1	PI-2	PI-3	PF	ppm
		mg/m ³	m/m ³	mg/m ³	mg/m ³	
Material Particulado - MP10	24 h	120	100	75	50	-
	Anual ¹	40	35	30	20	-
Material Particulado - MP2,5	24 h	60	50	37	25	-
	Anual ¹	20	17	15	10	-
Dióxido de Enxofre - SO ₂	24 h	125	50	30	20	-
	Anual ¹	40	30	20	-	-
Dióxido de Nitrogênio - NO ₂	1 h ²	260	240	220	200	-
	Anual ¹	60	50	45	40	-
Ozônio - O ₃	8 h ³	140	130	120	100	-
Fumaça	24 h	120	100	75	50	-
	Anual ¹	40	35	30	20	-
Monóxido de Carbono - CO	8 h ³	-	-	-	-	9
Partículas Totais em Suspensão - PTS	24 h	-	-	-	240	-
	Anual ⁴	-	-	-	80	-
Chumbo - Pb ⁵	Anual ¹	-	-	-	0,5	-

Nota: 1 - média aritmética anual; 2 - média horária; 3 - máxima média móvel obtida no dia; 4 - média geométrica anual; 5 - medido nas partículas totais em suspensão; Os Padrões de qualidade do ar intermediários e final - PI e PF.

Fonte: Adaptado de RESOLUÇÃO CONAMA No 005, de 15 de junho de 1989 . no uso das atribuições que lhe confere o inciso VII, do Art. 8o, da Lei no 6.938 de 31 de agosto de 1981 e o Art 48, do Decreto no 88.351 de 01 de junho de 1983. BRASIL (2018).

Dapper, Spohr e Zanini (2016), revisaram no período de 2010 a 2015, para o Estado de São Paulo, as principais pesquisas relacionando doenças com as poluições atmosféricas, provenientes de materiais particulados e outros, e elas mostraram afetar todas as faixas etárias, incluindo recém nascidos, provocando doenças respiratórias em crianças e adolescentes, em adultos além dos problemas respiratórios ainda apresentam relações da poluição com acidentes cardiovasculares, o mesmo observado em idosos.

Os três combustíveis utilizados no Brasil, álcool, gasolina e óleo diesel, promovem grande emissão de material particulado no ar, segundo revisão de Silva (2007), o Diesel apresenta hidrocarbonetos pesados e altos teores do elemento Enxofre (S), que permite maior formação de partículas. Mas todos apresentam na sua composição elementar os elementos Ferro (Fe), Cobre (Cu) e Chumbo (Pb), mas também são encontrados os elementos Alumínio (Al), Silício (Si), Potássio (K), Cálcio (Ca), Crômio (Cr), Manganês (Mn), Níquel (Ni) e Zinco (Zn). A gasolina, antes de ser distribuída ainda é enriquecida com aditivos (corantes, agentes antidetonantes, antioxidantes, inibidores de corrosão e elevadores de volatilidade). O Etanol pouco se conhece sobre suas emissões, mas são atribuídos a ele as emissões de Cobre (Cu), Zinco (Zn), Cadmio (Cd) e Chumbo (Pb). Portanto, a emissão desses elementos na atmosfera é inevitável após a queima dos combustíveis.

Além disso, Adachi e Tainosho (2004), pesquisaram poeira de asfalto urbana apontaram a grande presença de Al, Si, S, Ti, Fe, Cu e Sb proveniente da poeira dos freios de veículos automotores, liberados durante o processo de frenagem. Alguns freios também podem liberar Bário (BaSO_4) e Zircônio (Zr). O elemento Fe é o mais abundante seguido por Ba, Cu, Sb e Zr. Outros contaminantes presentes nas vias de trânsito oriundo das tintas usadas para pintar as faixas amarelas e brancas no pavimento asfáltico são: Si, Ca, Cr, Pb. O desgaste da banda de rodagem dos pneus dos veículos automotores também libera nas vias de tráfego os elementos: Al, Si, S, Ca, K, Ti e Zn além de outros elementos como o Ítrio (Y), Lantânio (La) e Cério (Ce).

Fukuwki, Yanaka e Urushiyama (1986), analisaram a poeira de pneus em estradas de rodagem no Japão e encontraram Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb e associaram esses elementos, como sendo liberados pelos freios dos veículos, pelas tintas usadas na pintura das faixas nas rodovias e pelas partículas provenientes do escapamento de veículos a diesel e catalizadores de automóveis de passeio.

Já Bourcier, Hindin e Cook (1980), pesquisaram sobre o escoamento de água de chuva das rodovias em Washington (Estados Unidos da América) em busca de elementos como Ti e Tungstênio (W), provenientes do composto $WTiC_2$, incorporados nos pneus, a fim de melhorar a dirigibilidade em pavimentos que apresentam gelo ou neve.

Martins *et al.* (2021), estudaram os Parques da Cidade de São Paulo e corroboram com outros pesquisadores, com relação as fontes de várias impurezas presentes na atmosfera e acrescentam que a presença dos elementos Pb e Ca podem ser decorrentes da ressuspensão do solo, provocada pela circulação de pedestres.

3.1.2 Metais nas plantas

A presença de metais em plantas é muito explorada principalmente em espécimes dos gêneros agrícolas, especialmente os relacionados diretamente com a alimentação humana. Entender como eles são absorvidos e transportados para dentro das plantas, os processos enzimáticos que podem ser relacionados a eles, conhecer as concentrações que provocam deficiência e toxicidade, as formas e concentrações que ocorrem, suas relações com os elementos essenciais, as interações e competições por íons, se existe adaptações e tolerâncias das plantas aos metais, é de suma importância para compreender o comportamento e buscar formas de mitigar sua ocorrência e ações negativas no processo de produção (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), as concentrações de elementos químicos necessários para as plantas são muito próximas das concentrações tóxicas, o que torna muito difícil indicar esses valores com precisão, porém podem ser observados, na Tabela 3, de forma generalizada os teores para folhas de alguns elementos químicos.

Tabela 3 – Concentração (µg/g) aproximada de elementos químicos em folhas, generalizada para diversas espécies.

Elemento	Deficiência	Suficiente ou normal	Excessivo ou tóxico	Tolerável para gêneros agrícolas
Ag	-	0,5	5 – 10	-
As	-	1 -1,7	5 – 20	0,2 ^a
B	5,0 - 30	10 -100	50 – 200	100
Ba	-	-	500	-
Be	-	<1 – 7	10 – 50	-
Cd	-	0,05 – 0,2	5 – 30	0,05 – 0,5
Co	-	0,02 - 1	15- 50	5
Cr	-	0,1 – 0,5	5 – 30	2
Cu	2,0 - 5,0	5,0 - 30	20 – 100	5,0 - 20
F	-	5,0 - 30	50 – 500	-
Hg	-	-	1 – 3	0,2 ^a
Li	-	3	5,0 - 50	-
Mn	10,0 - 30,0	30 - 300	400 – 1000	300
Mo	0,1 – 0,3	0,2 - 5	10 – 50	-
Ni	-	0,1 - 5	10 – 100	1,0 - 10
Pb	-	0,5 - 10	30 – 300	0,5 – 10
Se	-	0,01 - 2	5 – 30	-
Sn	-	-	60	-
Sb	-	7 – 50	150	-
Ti	-		50 - 200	--
Tl	-		20	-
V	-	0,2 – 1,5	5,0 - 10	-
Zn	10,0 - 20,0	27 - 150	100 - 400	50 - 100
Zr	-	-	15	-

Legenda: ^a Massa. Valores não aplicados para espécimes intolerantes ou hiperacumuladoras.

Fonte: Adaptado de Kabata-Pendias, A.; Pendias, H. Trace elements in soils and plants. CRC Press. London: CRC Press, 2001b.

A hiperacumulação de metais por plantas também é algo observado e pesquisado para fins de biorremediação, diversos pesquisadores já desenvolveram esse tema (BAKER; BROOKS, 1989; DOMINGOS *et al.*, 2015; KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2009; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001b; MASSA *et al.*, 2010).

Baker e Brooks (1989), apontam ainda para a utilização de plantas com a finalidade de extrair metais de áreas contaminadas ou não e depois servir como fonte de fornecimento dos mesmos, sinalizando que as melhores áreas para buscar essas espécies são próximas de áreas abandonadas e/ou ativas de mineração.

As pesquisas iniciais com metais em ambientes urbanos se concentravam no estudo de líquens e musgos para indicar poluição, mas atualmente as árvores urbanas

ganharam destaque, já que a poluição impede o desenvolvimento de musgos e líquens em qualquer local, e as árvores podem ser encontradas facilmente em ambientes urbanos. As formas de absorção e acúmulo envolvem todo sistema solo-planta-atmosfera, podendo ser via raízes, folhas, cascas e anéis de crescimento. (MINGANTI; DRAVA, 2018; SCHELLE *et al.*, 2008; MARTINS, 2019).

Em um estudo de revisão de Caldana, Faria e Silva (2019), apontaram que as partes das plantas mais utilizadas nas pesquisas de poluição nas árvores urbanas são as folhas/acículas, com 65,10%, seguido por 16,11% das pesquisas com cascas e 2,01% com anéis de crescimento. Dessas pesquisas 37,58% são na busca pela presença de metais pesados, 14,09% de Ozônio e 6% na busca de material particulado (elementos químicos e traços deles), todos provenientes de fontes antrópicas de contaminação.

3.2 Material Vegetal de Interesse

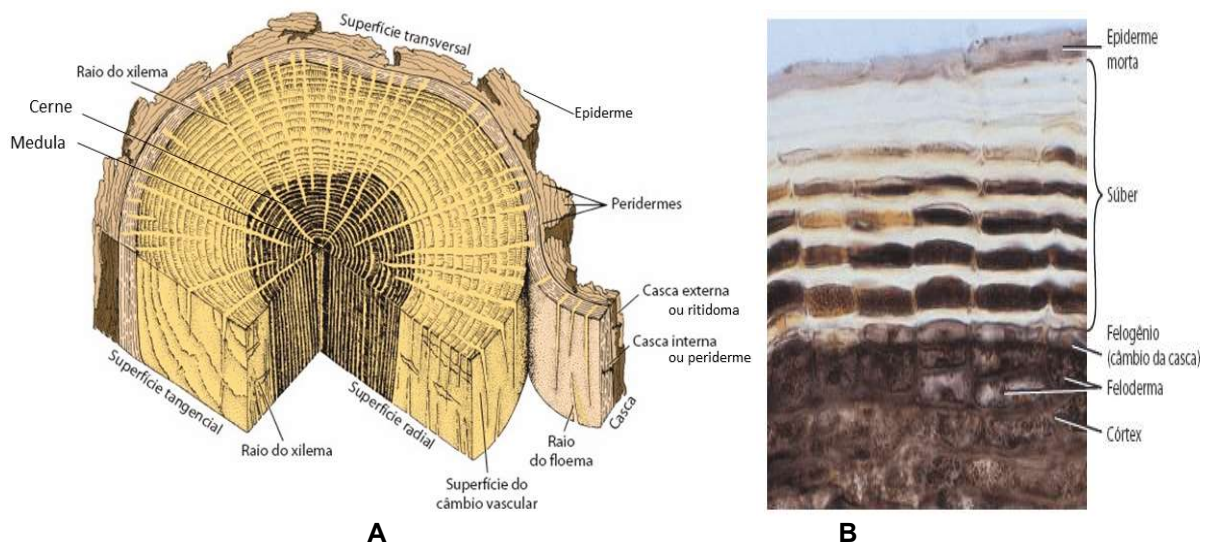
3.2.1 Anatomia das cascas de árvores

A função da casca é a proteção das árvores contra alterações climáticas, doenças, ressecamento e pragas, porém dependendo do espécime suas funções servem ao homem como o caso da cortiça, ou para produção de tanino, alimento para animais, para fins medicinais e farmacêuticos (BURGER; RICHTER, 1991; EVERT; EICHHORN, 2014). As cascas tem em sua constituição ácidos graxos de cadeias longas, que servem para proteção contra perda de umidade (CHRAŁSZCZ; MRÓZ, 2017).

As cascas são formadas no crescimento secundário das árvores e arbustos lenhosos, pelo floema secundário, na sua parte interna, que é responsável pela condução de nutrientes orgânicos e na parte externa pelo córtex, ritidoma, periderme e epiderme, conforme pode ser observado no esquema representado na Figura 1 (BURGER; RICHTER, 1991; EVERT; EICHHORN, 2014).

A periderme é dividida em três camadas: cambio da casca (felogênio um meristema que origina a periderme), o súber (felema tecido de proteção do câmbio da casca e a feloderme (tecido interior, um parênquima cortical) (Figura 1) (EVERT; EICHHORN, 2014).

Figura 1 – Esquema anatômico do tronco com corte morfológico, com destaque para seção transversal da periderme contendo súber, felogênio e feloderma.



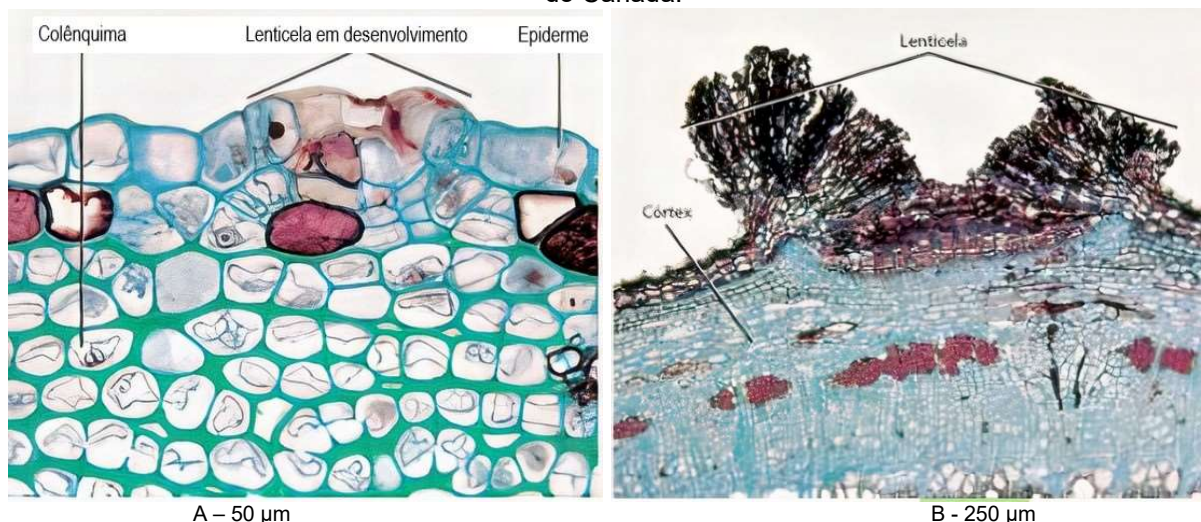
Legenda: A: Corte do tronco com casca; B: seção transversal da periderme do tronco, de uma macieira

Fonte: Adaptado Evert, R.F. ; Eichhorn, S.E. Raven Biologia Vegetal. 8.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Kogan, 2014. 1v

As cascas podem apresentar aparência lisa, estriadas (com pequenos riscos), rugosa (irregular com protuberância), reticulada (aparência de rede), fissurada (com fendas longitudinais ou gretas) e cristada (como gretas profundas), podem ter descamação deiscentes de forma laminada (liberando pequenas camadas finas), em placas (fendas irregulares e grandes), escamadas (pequenas placas regulares), tiras (descamação em fissuras longitudinais, laminadas), pulverulentas (descamação tardia) (SAUERESSIG, 2017).

As cascas apresentam estruturas chamadas de lenticelas (irregulares, longitudinais e transversais), que permitem trocas gasosas entre as partes internas do caule com o ambiente externo, as lenticelas também são diferentes conforme a espécie, e se formam no crescimento primário dos vegetais, segundo Figura 2, o crescimento inicial e secundário de uma planta e a formação de suas lenticelas (SAUERESSING, 2018; EVERT; EICHHORN, 2014).

Figura 2 – Esquema em microscopia das lenticelas A em formação e B desenvolvidas de Sabugueiro do Canadá.



Fonte: Evert, R. F. ; Eichhorn, S. E. Raven Biologia Vegetal. 8.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Kogan, 2014. 1v.

As cascas podem apresentar diferentes características conforme as espécies e assim capacidades de sorção (absorção e adsorção), conforme sua forma lisa ou enrugada (CHRABAŚCZ; MRÓZ, 2017). Schelle *et al.* (2008) descreve que as árvores apresentarem cascas lisas ou rugosas não é indicativo de maior ou menor concentrações de metais.

Chrabaszcz e Mróz (2017) prppuseram que o material particulado fica retido na camada externa, e que o acumulo de metais não esta só adsorvido nas cascas mas também absorvidos. Além disso indicam que existe uma projeção linear entre os poluentes encontrados nas cascas e as concentrações atmosféricas e do solo. Apontam a capacidade das cascas de apresentarem contaminações periódicas ou temporárias pelas suas características de absorção, a facilidade de mapear e identificar as fontes de emissões dos poluentes através dos estudos das cascas, também pode-se estudar a ecotoxicologia da poluição atraves das cascas e o mais interessante facilidade em coletar e analisar tornando os custos mais acessíveis para o monitoramento da poluição atmosférica.

Diversos autores estudaram as cascas como indicadores da poluição ao longo dos anos. Böhm *et al.* (1998), estudaram as cascas de carvalho para descobrir a distribuição da poluição atmosférica pela presença de metais pesados e outros elementos em Boemia, na República Tcheca e conseguiram gerar os padrões de distribuição dos metais pesados e elementos químicos e associar com suas fontes de emissão.

Berlizov *et al.* (2007) compararam musgos e líquens com cascas de *Papulus nigra* e apontam o uso das cascas como alternativas ao monitoramento dos metais ambientais, principalmente em ambientes industriais urbanos com escassez de musgos e líquens.

Analisando cascas de freixos verdes em Buenos Aires - Argentina e Montevideo – Uruguai, Faggi *et al.* (2011) conseguiram detectar diferentes concentrações de metais nas malhas urbanas e ainda as associaram aos diferentes tipos de meios de transporte e combustíveis, sendo marcantes as diferenças de concentrações de metais pesados entre os Centros urbanos de Buenos Aires e Montevideo, sendo as concentrações muito maiores em Buenos Aires.

Moreira (2015) estudou as cascas de Tipuana, Sibipiruna, Quaresmeira e Alfeneiro na cidade de São Paulo, e atribuiu às emissões veiculares, desgastes de peças e ressuspensão das poeiras, as maiores concentrações de metais e elementos químicos presentes nas cascas, seguida pelo cimento de construção, sal marinho e queima de madeira, indicando o uso das cascas para avaliar a dispersão da poluição do ar.

Estudando casca e acícula (folhas) de Pinus em comparação com folhas e cascas de Quercus, Klink *et al.* (2018) observaram que as folhas de ambas as espécies continham mais macroelementos como Ca, K e Mg, e as cascas mais metais pesados como Cd, Cr, Cu, Fe e Pb, já a capacidade de acumular metais foi semelhante em ambas as espécies tanto nas folhas quanto nas cascas.

Martins *et al.* (2021) estudaram cascas de árvores nos parques de São Paulo como possível potencial de interceptação das partículas do ar, e puderam observar que dentro dos parques houve uma queda nas concentrações de poluentes, também conseguiram distinguir as emissões de veículos leves para pesados e destacam o baixo custo desse tipo de monitoramento.

3.2.2 Espécies estudadas

A espécie Sibipiruna (*Poincianella pluviosa*), pertence à família das Fabaceae, pode atingir de 8 a 16 m de altura com crescimento rápido 3 m em dois anos, nativa da Mata Atlântica, floresce entre os meses de agosto a novembro, com flores amarelas, seu fruto é tipo vagem de abertura espontânea (LORENZI, 1992).

A sibipiruna apresenta copa ampla, semidecídua, a espécie foi amplamente cultivada na arborização urbana no passado, devido seu porte e ornamentação, e também é utilizada em projetos de reflorestamentos (LORENZI, 1992; SILVA, 2008).

As cascas da sibipiruna são fissuradas, com descamação em placas soltas, de coloração acinzentada, muito fácil de coletar (SAUERESSIG, 2017). A espécie segundo Leite *et al.* (2014) foi a mais encontrada no inventário da arborização urbana da cidade de Sorocaba, com 4050 indivíduos inventariados.

Segundo Silva (2008), as Sibipirunas apresentam grande capacidade de interceptação das águas de chuvas, nas extremidades das copas, em média 60,6% da precipitação pluviométrica foi retida, sendo um aspecto extremamente importante para redução de enchentes urbanas. Outro aspecto observado é que as Sibipirunas têm a posição dos galhos, a arquitetura da copa e o número de folhas que favorecem o escoamento pelo tronco (Figura 3).

Figura 3 – Espécime Sibipiruna (*Poincianella pluviosa*) e detalhe do tronco e das cascas.



Fonte: Elaboração própria

A família das Bignoniaceae foi descrita pela morfologia dos frutos e hábitos das plantas, inicialmente por Bureau e Schumann (1897) e Gentry (1980). Dentre as espécies de Bignoniaceae estão os gêneros *Handroanthus sp* e *Tabebuia sp*, conhecidos popularmente como Ipês, podem atingir 20 m de altura, tem crescimento lento, com ocorrência em Florestas Ombrófilas Densas e Estacionais Semidecíduais.

O *Handroanthus* sp pode apresentar flores amarelas ou roxas, com vagens de abertura espontânea e floresce nos meses de julho a setembro. A *Tabebuia* sp, apresenta flores brancas, com vagens de abertura espontâneas e floresce nos meses de agosto a outubro (LORENZI, 1992).

Os Ipês apresentam copa decídua, muito utilizada na arborização urbana pelo seu potencial de ornamentação, porém sua madeira é empregada também para construção civil e na indústria moveleira (LORENZI, 1992). Suas cascas são duras, fissuradas, muito difícil de coletar (SAUERESSING, 2018).

Segundo Biondi e Reissmann (2002), o ipê amarelo é bastante resistente a poluição atmosférica é comumente plantada em vias públicas, no tráfego de veículos e mantém suas características inalteradas frente à poluição. No inventário da Arborização de Sorocaba, Leite *et al.* (2014), localizaram 3395 indivíduos ao longo das ruas e avenidas da cidade (Figura 4).

Figura 4 – Espécime de Ipê amarelo (*Handroanthus* sp) e detalhe do tronco e das cascas.

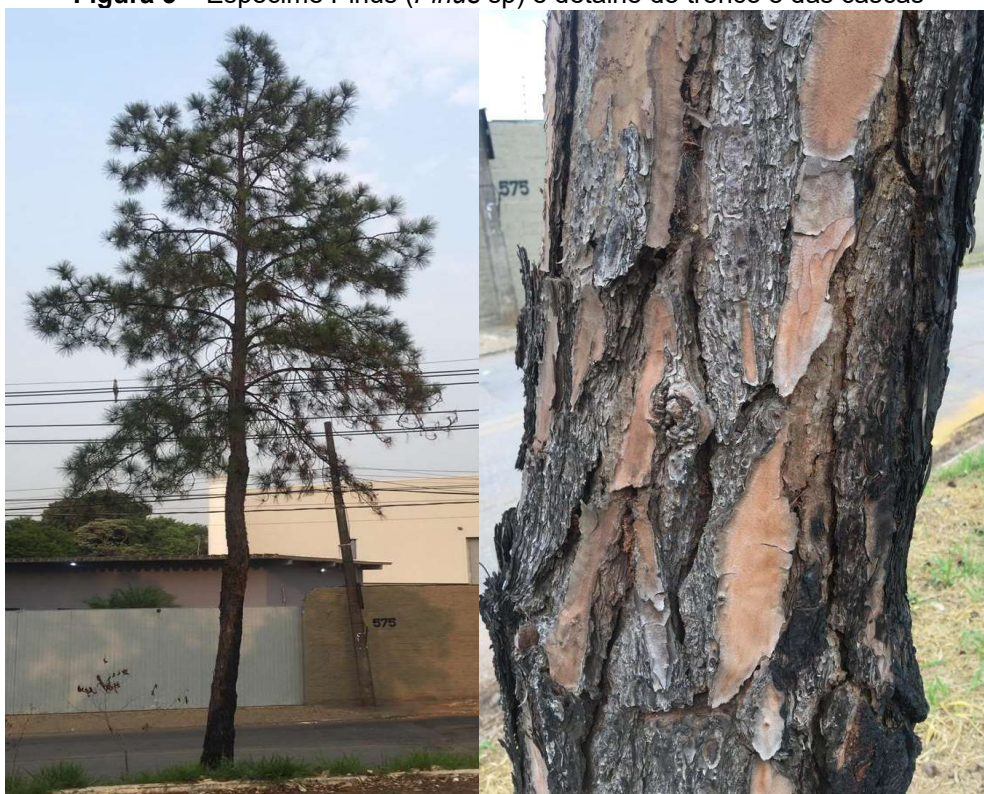


Fonte: Elaboração própria

O Pinus (*Pinus* sp.) é uma espécie nativa dos Estados Unidos da América, pertence à família da Pinaceae, podendo atingir de 25 a 30 m de altura. No Brasil o gênero Pinus é utilizado na construção civil, polpa de celulose, extração de resina e na fabricação de móveis (LORENZI *et al.*, 2003)

As cascas dos pinus são grossas, de coloração escura, fissuradas e deiscência em placas largas (SAUERESSING, 2018). No inventário de Leite *et al.* (2014), localizaram 125 indivíduos ao longo das ruas e avenidas da Arborização de Sorocaba (Figura 5).

Figura 5 – Espécime Pinus (*Pinus* sp) e detalhe do tronco e das cascas



Fonte: Elaboração própria

O uso do gênero *Pinus* é amplamente explorado como bioindicador e bioacumulador da poluição atmosférica no mundo (ALAHABADI *et al.*, 2017; BARNIAK; KRAPIEC, 2016; CHIARANTINI *et al.*, 2016; DZIERZANOWSKI; GAWRONSKI, 2011; KLINK *et al.*, 2018; KWAK *et al.*, 2016; LOMBARDO; MELATI; ORECCHIO, 2001; OTS *et al.*, 2011; PAJAK; HALECKI; GĄSIOREK, 2017; SENSUŁA; WILCZYŃSKI; OPAŁA, 2015; TAUSZ *et al.*, 2005).

3.3 Fluorescência de Raios-X

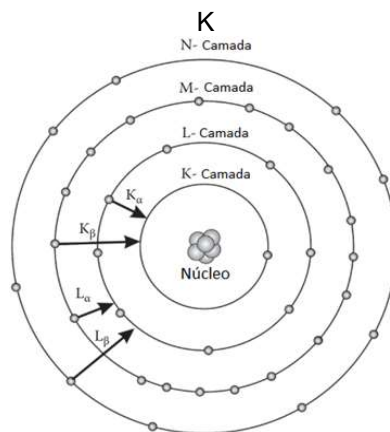
3.3.1 Física do Processo

A Fluorescência de Raios-X (XRF) é uma técnica de análise multielementar que consiste na leitura espectrofotométrica dos Raios-X característicos provenientes da

excitação dos átomos de uma amostra. A XRF pode ser realizada de duas formas: a) fluorescência de Raios-X por dispersão em energia (EDXRF) e b) a fluorescência de Raios-X por dispersão em comprimento de onda (WDXRF), também chamada de não dispersiva (ROENTGER, 1896; BROUWER, 2010).

A EDXRF consiste em usar uma fonte de radiação, geralmente utilizam-se Raios-X (radiação gama, elétrons e partículas também podem ser utilizados) para excitar os átomos da substância que se pretende analisar. No processo de excitação, elétrons são arrancados das camadas eletrônicas mais próximas do núcleo do átomo (geralmente camadas K e L) deixando uma vacância, conforme desenho esquemático mostrado na Figura 6. Na sequência ocorre a desexcitação (isto é, processo de emissão de energia), sendo preenchidos as vacâncias das camadas inferiores, por elétrons de camadas mais distantes (geralmente L, M e N). Como estes elétrons possuem energia maior, por estarem numa camada mais distante do núcleo, o excesso de energia é liberado na forma de um Raio-X, denominado característico. Este processo permite ao átomo retornar ao seu estado fundamental de energia (não excitado) (BECKHOFF et al., 2006; VOGEL-MIKUS, 2012).

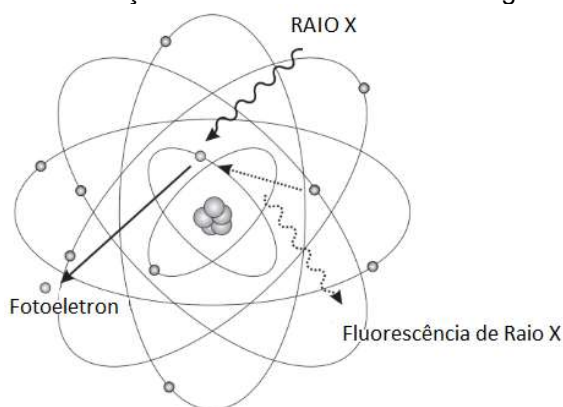
Figura 6 – Transmissão eletrônica de um átomo de Rubídio excitado, faltando um elétron na camada



Fonte: VOGEL-MIKUŠ, K. et al. Analytical Tools for Exploring Metal Accumulation and Tolerance in Plants. In: ANJUM, N. A. et al. (Eds.). **Phytotechnologies: Remediation of Environmental Contaminants**. 1 Edition ed. CRC Press, 2012. p. 444–489.

Os Raios-X emitidos na desexcitação recebem o nome de Raios-X característicos por serem únicos, ou seja, possuem energia bem definida permitindo a identificação do átomo que o emitiu (Figura 3.3.1.2). Portanto, ao analisarmos os Raios-X característicos emitidos por uma amostra podemos qualificar e quantificar os elementos químicos presentes na amostra, ou fazer a sua análise elementar (BECKHOFF, 2006; VOGEL-MIKUŠ et al. 2012).

Figura 7 – Efeito da interação do Raio - X com um átomo gerando o fotoelétron



Fonte: VOGEL-MIKUŠ, K. et al. Analytical Tools for Exploring Metal Accumulation and Tolerance in Plants. In: ANJUM, N. A. et al. (Eds.). **Phytotechnologies: Remediation of Environmental Contaminants**. 1 Edition ed. CRC Press, 2012. p. 444–489.

Define-se o rendimento de fluorescência como o número de Raios-X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada. O rendimento de fluorescência é baixo para a camada K dos elementos leves (elementos com número atômico abaixo de 20), da camada L para os elementos de número atômico até aproximadamente 60 e para a camada M para praticamente todos os elementos (VOGEL-MIKUŠ *et al.*, 2012).

A maior parte dos sistemas de Fluorescência não consegue detectar os Raios-X característicos emitidos pelos elementos leves ($Z < 11$), por possuírem energia muito baixa, sendo absorvidos antes de atingir o sistema de detecção. Os elementos com alto número atômico ($Z > 56$) (Ba, Hg, Pb e U) tem a energia de ligação dos elétrons na camada K muito alta, necessitando de alta energia para excitação e remoção destes elétrons, o que impossibilita o uso de fontes portáteis de Raios-X no processo de excitação e, como consequência, não conseguimos produzir Raios-X característicos do tipo K_{α} ou K_{β} para estes elementos. Por outro lado, é possível excitar as camadas L ou M destes elementos, e com isso podem emitir Raios-X característicos do tipo L_{α} ou L_{β} e M_{α} ou M_{β} que podem ser medidos e analisados. Os elementos com Z intermediário (Cd, Sn, I, dentre outros) emitem Raios-X característicos do tipo K_{α} , K_{β} e L_{α} e L_{β} que podem ser medidos e analisados pelos principais equipamentos portáteis disponíveis no mercado (ESTANAGEL, 2019).

Marguí, Queralt e Hidalgo (2009), apontaram dificuldades para ler amostras vegetais, em sistemas montados em ar, devido sua constituição básica, a base de H, C, N e O, pois estes elementos não emitem Raios-X característicos com energia suficiente para alcançar o sistema de detecção e serem medidos. Os elementos ou

compostos leves, como a celulose ($C_6H_{10}O_5$) que apresentam baixo número atômico, podem ser avaliados de forma indireta através do espalhamento Compton. Para os sistemas que trabalham em vácuo e usam detectores do tipo SDD (Silicon Drift Diode) é possível medir os Raios-X característicos emitidos pelos elementos com número atômico a partir $Z=5$, ou seja, do elemento Boro até o elemento Férmião ($Z=100$).

3.3.2 Especificação do Sistema e Calibração

O Epsilon 1 foi o equipamento utilizado para excitação das amostras uma fonte Raios-X com alvo de prata, com energia variável entre 10kV e 50kV. Usa detector de Silício (Silicon Drift Diode - SDD) com resolução em energia de 125 eV. As medidas são realizadas na pressão atmosférica e o tempo de medida para cada amostra neste experimento foi de aproximadamente 45 min.

O Epsilon 1 já vem previamente calibrado de fábrica, porém com o intuito de melhorarmos a precisão das nossas análises, principalmente para os metais pesados que geralmente aparecem em pequenas concentrações, acrescentamos a calibração de fábrica, outra feita por nós utilizando materiais de referência.

O processo de calibração consistiu na confecção de pastilhas prensadas, usando material de referência fornecido pela empresa Chemplex Industries (Spectro Standards® XRF, reference material preparation kit number 6700) (<https://www.chemplex.com/spectrostandardr-xrf-reference-materials-preparation-kit.html>) e celulose (Celulose Microcristalina U.S.P, marca Synth). O material de referência é formado por 50 compostos, geralmente óxidos, que após serem diluídos em celulose, misturados para homogeneização, foram prensados usando-se prensa compactadora, modelo PPCA, marca Teclago, aplicando-se 10T de pressão por 60s obtendo-se assim, pastilhas de aproximadamente 3,5 g cada, com 22 mm de diâmetro e 7mm de altura

O Epsilon 1 através do seu software de controle Omnian (<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/category/software/x-ray-fluorescence-software/omnian>) foi configurado para cada análise, usando os parâmetros mostrados na Tabela 4.

Verificando-se os dados da Tabela 4 verifica-se que para cada amostra o equipamento faz 4 tomadas de dados usando as configurações identificadas pelos nomes: Omnian, Omnian-1, Omnian-2 e Omnian-3, as quais usam diferentes tensões

de excitação, filtros e tempos de aquisição, gerando, portanto, para cada amostra, quatro espectros envolvendo diferentes elementos químicos, conforme mostra a Tabela 4. Estes espectros após serem analisados irão fornecer os elementos químicos presentes na amostra e suas respectivas concentrações.

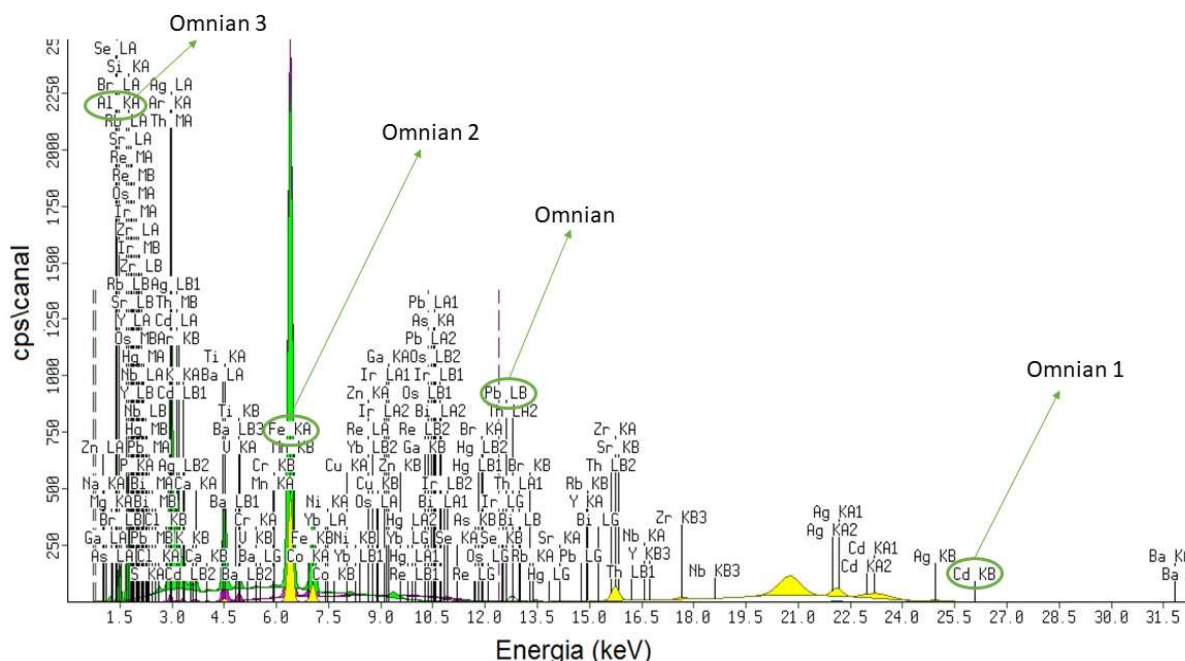
Tabela 4 – Sendo kV a tensão usada no espectrômetro; F é o tipo e a espessura do filtro usado na frente do detector, T o tempo de medida e E são os elementos químicos medidos em cada configuração

Configuração	kV	F(μm)	T(s)	E
Omnian	50	Ag	600	Co, Ni, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Os, Pt, Hg, Pb, Bi
Omnian-1	50	Cu-500	900	Ag, Cd, Sn, Sb, Ba
Omnian-2	12	Al-50	600	K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Sm, Eu
Omnian-3	10	sem filtro	600	Al, Si, P, S, Cl

Fonte: Elaboração Própria

Os parâmetros mostrados na Tabela Tabela 4 foram utilizados na calibração do equipamento e posteriormente na análise de cada pastilha feita com as cascas de árvores. A Figura 8 é mostrado um espectro típico de fluorescência obtido com o equipamento Epsilon 1, para uma amostra de solo coletado no Bairro Éden.

Figura 8 – Espectro típico de fluorescência de Raios-X para uma amostra de solo, com as configurações utilizadas para cada grupo de elementos.



Fonte: Elaboração Própria, através do software do equipamento Epsilon 1

Schelle *et al.* (2008) mapearam a deposição de metais, utilizando cascas de árvores e a técnica de EDXRF, na região de Sheffield, na Inglaterra, e encontraram grandes concentrações de Ni e Cd nas proximidades de uma siderúrgica e indicam o uso de cascas de árvores para mapear e identificar fontes poluidoras.

Moreira (2010) estudou as concentrações de metais presentes nas folhas das plantas do Parque do Ibirapuera em São Paulo, usando a técnica de EDXRF e conseguiu determinar que o Jacarandá absorveu maior quantidade de Fe e Cu do que as outras espécies estudadas, e que conforme a árvore se afasta da fonte poluidora as concentrações de metais se reduzem.

Bilo *et al.* (2017) estudaram o uso da EDXRF para avaliar a aplicabilidade do uso das folhas de 6 espécies arbóreas, provenientes de ambiente urbano, como indicadores da qualidade do ar, em Brescia (Itália) e encontraram os seguintes elementos: Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr e Pb nas amostras e destacaram que a técnica é muito eficiente na busca por metais tóxicos.

Ribeiro *et al.* (2017) estudaram os contaminantes atmosféricos através de análises das cascas de árvores e a técnica de EDXRF, em São Mateus do Sul, Brasil. Nesse estudo compararam os contaminantes das cascas, com xistos de mineração e os dados de saúde pública envolvendo problemas respiratórios e descobriram que o maior problema era decorrente da atividade de mineração da região pois, encontraram grande concentração de Fe, Si e S, sugerindo a mesma origem dos elementos envolvidos no processo de mineração.

Adeleke *et al.* (2019) estudaram a contaminação por metais, através da técnica EDXRF, nas proximidades de uma usina de reciclagem de aço em Ile-Ife na Nigéria, em cascas e folhas de árvores, encontrando grande contaminação de As, Fe, Zn e Mn, mas a 1 km de distância da usina a contaminação se dispersou rapidamente.

Singh, Sharma e Singh (2021) fizeram uma revisão dos principais desenvolvimentos e avanços na espectrometria de XRF para analisar materiais vegetais. Também incluíram os aspectos fundamentais e instrumentação para espectrometria de XRF e como a técnica pode ser usada para se fazer imagens de plantas. O trabalho discute ainda algumas características dos procedimentos de amostragem e estratégias de calibração em relação ao uso de XRF para tecidos vegetais. Por fim, foi feita uma discussão de outras técnicas que usam a fluorescência de Raios-X na sua essência como: μ -XRF, μ -SRXRF e TXRF.

3.4 Município de Sorocaba

3.4.1 Histórico

O Município de Sorocaba faz parte do caminho do Peabiru, antiga rota indígena transamericana, posteriormente utilizada pelos bandeirantes e missionários, para desbravar o interior do Brasil na busca por ouro e riquezas, se tornando uma importante rota comercial, destacando a venda de muares, comercio de facas, redes, artigos para montaria e ouro (M. DA C. M. DE SOROCABA, 2020; CELLI, 2012; MANFREDINI; GUANDIQUE; ROSA, 2015)

Como marcos do desenvolvimento regional e do país, em 1818 teve início a fundição na Real Fábrica de Ferro de São João do Ipanema, produzindo grande quantidade de ferro e material bélico. Após o término da Primeira Guerra Mundial a industrialização do município teve início, com a instalação de diversas fabricas de algodão, seda e de chapéus (P. M. DE SOROCABA, 2020; M. DA C. M. DE SOROCABA, 2020).

Em 1875 foi fundada a Companhia de Estrada de Ferro Sorocaba, que muito colaborou com o desenvolvimento e industrialização do município e da região (P.M. de Sorocaba, 2020; M. da C. M. de Sorocaba, 2020).

O potencial agroexportador de Sorocaba e região tomou ascensão a partir de 1930, com as indústrias de extração de calcário e produção de cimento, mineração de adubos fosfatados e instalação da fábrica de fertilizantes (CELLI,2012).

Desta forma, historicamente, o município é alvo de muita poluição decorrente de suas áreas de mineração, indústrias de todos os tipos de serviços, agricultura, além das rodovias e ferrovias.

Hoje com 367 anos, o município de Sorocaba tem uma localização, privilegiada, estando a 90 Km da capital do Estado de São Paulo e conta com área territorial de 450,382 km² (Figura 9), população estimada de 687.357 pessoas, com 1.304,18 hab/km², PIB per capita de R\$ 48.271,34 e com IDHM de 0,798 (IBGE., 2020).

3.4.2 Malha de transporte e ocupação territorial

Em 1870 Sorocaba era polo nacional da cultura do algodão e o transporte ferroviário passou a ser instalado na região, com o intuito de levar o produto para Santos e posteriormente serviu ao ciclo do café. Desta forma os Muares transportavam os produtos de Sorocaba e da região até a ferrovia, e a cidade passou a crescer ao longo dela (CELLI, 2012; COMITRE, 2017).

Segundo Comitê (2017) em 1954 foi construída a Rodovia Raposo Tavares e em 1964 a Rodovia Castelo Branco, o que impulsionou a instalação de novas indústrias e a economia de Sorocaba, por ligarem o município com a capital do estado, e nesse momento inicia o detrimento das ferrovias.

Com o Primeiro Plano Diretor de Sorocaba foi aprovado em 1966, e trazia o Código de obras, Código de zoneamento urbano e de Arruamento, valendo a atenção para criação de uma malha viária urbana e ligação com as rodovias, a localização geográfica foram fundamentais para o crescimento socioeconômico do município (COMITRE, 2017; CELLI, 2012).

As indústrias instaladas no município levaram a ampliação e o surgimento dos Bairros, sendo de norte-nordeste (Além Linha), sudeste e leste (Além Ponte), oeste e sudoeste (Cerrado) de Sorocaba, principalmente com a instalação das vilas operárias ao redor das indústrias (CELLI, 2012).

Atualmente o município apresenta amplo uso e ocupação do solo, sendo que a expansão urbana atual segue sentido as regiões leste e nordeste. Na área central do município estão localizados os comércios de bens e serviços, e ao redor condomínio de alto padrão e na direção nordeste loteamentos de baixo padrão. O padrão de ocupação é periférico restando áreas vazias na região central (SEMA, 2011a).

A área Central da cidade foi estabelecida pela Lei nº 81801/07 e é delimitado pelas avenidas: Dom Aguirre, Afonso Vergueiro, Doutor Eugênio Salerno, Moreira César, Juscelino Kubitschek e pelas ruas Comendador Hermínio Matarazzo e pela rua praça Isabel, com aspecto mais tradicional passou por todos os ciclos do município do comércio de muares, agricultura, indústria, comércio e serviços, ferrovias e rodovias.

Na Zona Norte encontram-se os distritos do Éden, Cajuru do Sul não conurbanos e o aeroporto. A Zona Oeste é uma região em expansão com diversos empreendimentos imobiliários, educacionais e empresariais. Com condomínios

fechados de alto padrão sem conurbação, contando com SAAE- ETA Cerrado, Viação Campos, Quartel da Polícia Militar, Instituto Humberto de Campos e o Cemitério Santo Antônio, com grandes avenidas: Afonso Vergueiro, General Carneiro e Santa Cruz.

Na Zona Leste localiza-se o Jardim Zoológico Quinzinho de Barros, Prefeitura Municipal, UNESP, Fatec e diversas indústrias metalúrgicas, além de condomínios residenciais fechados de alto padrão e na periferia desses, os Bairros de média baixa renda, Aparecidinha e Brigadeiro Tobias, todos ao longo ou nas proximidades da Rodovia Senador José Hermínio de Moraes.

Segundo Zanettini (2018), o município de Sorocaba apresenta um plano para construir a maior ciclovia da América Latina, atualmente conta com 106 km de ciclovias o que permite atravessar a cidade pedalando, para isso, desde 2006 o município vem implantando e ampliando ruas e avenidas e instalando as ciclovias, através de seu Plano de Desenvolvimento Ciclo viário, que engloba os conceitos de Cidade Sustentável e Cidade Educadora. Porém não foi localizado em bibliografia o total da malha viária do município.

Almenara (2022) descreve o Programa Ambiental e de Integração Social de Sorocaba (Sorocaba Total), um programa amplo, com financiamento internacional, em execução no município, que visa a integração do município, unindo regiões através da abertura e ampliação de ruas, avenidas e viadutos, além de todo um trabalho de instalação de parques, ciclovias, programas habitacionais, de macrodrenagem urbana, fibra ótica, revitalização de canteiros e calçadas e a interligação com os municípios vizinhos. O programa se encontra em execução e mantém um comitê gestor que se reúne semanalmente para o bom desenvolvimento das obras.

3.4.3 Características Ambientais

Segundo Kottek *et al.* (2006) e Climate-Date (2021) o clima da região é Cfa, na classificação de Köppen e Geiger, ou seja, clima quente e temperado ou subtropical úmido, com pluviosidade bem distribuída ao longo do ano, inclusive nos meses mais secos (agosto). A temperatura oscila em 20.5°C e a precipitação média anual é de 1219 mm.

Segundo Silva e Silva (2016) que compararam temperatura (T) e umidade relativa (UR) da área urbana e rural de Sorocaba apontaram a formação de ilhas de calor no município e que a existência de diferentes formas de uso do solo pode

diminuir esse comportamento, associando o aumento da T e UR a poluição decorrente da urbanização e industrialização.

Os solos são diversos apresentando: Cambissolos, Gleissolos, Neossolos litólicos, porém as classes de solos predominantes são o Argissolos e o Latossolos (OLIVEIRA *et al.*, 1999; ROSSI, 2017).

Segundo IBGE (1992) e Veloso (1992), a cobertura vegetal de Sorocaba abrange o Bioma Mata Atlântica, com manchas do Bioma Cerrado e ecótonos, regiões de transição entre os 2 biomas. Conforme as regiões Fitoecológicas, ou seja, todos os tipos de vegetação encontrada na região, o município apresenta contato de Savana (Cerrado) com Floresta Estacional Semidecidual, contato de Savana com Floresta Ombrófila Mista e Floresta Ombrófila Densa, todas extremamente fragmentadas, sendo predominante a Floresta Estacional Semidecidual.

3.4.4 Arborização Urbana

A arborização urbana do município foi inventariada por Leite *et al.* (2014) na qual encontraram 51.508 indivíduos, divididos em 203 espécimes, sendo as mais expressivas a Sibipiruna (*Poincinella pluviosa*), a Falsa Murta (*Murraya paniculata*), o Ipês (*Handroanthus chrysotrichus*), a Aroeira salsa (*Schinus mole*), as Figueiras (*Ficus* sp) e outras. E as famílias com maior número de espécimes foram as Fabaceae (48), Myrtaceae (14), Arecaceae (14) e Bignoniaceae (14) que somaram 44,3% do total das espécies amostradas.

Das espécies inventariadas, 42,36% são espécimes nativas que compõe a arborização urbana do município de Sorocaba e consta com 82,2 % das residências arborizadas (LEITE *et al.*, 2014).

Segundo uma publicação do IBGE (2019), a arborização das vias públicas do município corresponde a 82,2% da cobertura vegetal do município, sendo que a cobertura vegetal nativa total do município corresponde a 5.728 ha, o seja 12,8% do território municipal é coberto por remanescentes florestais nativos, sendo que média do Estado de São Paulo é de 17,5% (MOTA-JUNIOR *et al.*, 2020).

Paula Filho e Sanches (2020) após levantamento na área urbana do município perceberam que 61,27% da área de Sorocaba é impermeável e a mancha verde corresponde a 33,83% da área, sendo desse montante apenas 10,4% são árvores, o restante são áreas de gramados e arbustos.

A área central é a mais impermeável com apenas 2,9% de cobertura arbórea, a Zona Norte de 7,2 a 8,6% de cobertura arbórea, Zona Sul 10%, Zona Leste de 7,8 a 19,1% e Zona Oeste de 6,6 a 12,1% (PAULA-FILHO; SANCHES, 2020).

A arborização urbana é importante por oferecer diversos serviços ecossistêmicos a população, dentre eles conforto acústico, redução das temperaturas, quebra vento, bem-estar visual, e reflete a biodiversidade urbana (CANETTI, 2015; DRAVA *et al.*, 2017b; GONÇALVES; MENEGUETTI, 2015; KLUMPP *et al.*, 2000; MOREIRA, 2010; SILVA FILHO; BORTOLETO, 2005) e atualmente os estudos com relação ao efeito bioacumulativo e de bioindicadores da poluição urbana, pelas espécies florestais urbanas, ganha evidência entre os pesquisadores nacionais e internacionais, bem como sua função como bioindicadoras de poluição (CARNEIRO; MAGOSSO, 2009; DOMINGOS *et al.*, 2015; FRANZARING *et al.*, 2006; GUIMARÃES *et al.*, 2000; KLUMPP *et al.*, 2003, 2000; MAKI *et al.*, 2013; MESQUITA CARDOSO *et al.*, 2017; MORAES *et al.*, 2002; MOREIRA, 2010; MOURA *et al.*, 2014; RAGGI, 2020; MARTINS *et al.*, 2021; MARTINS, 2019)

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Escolha dos exemplares

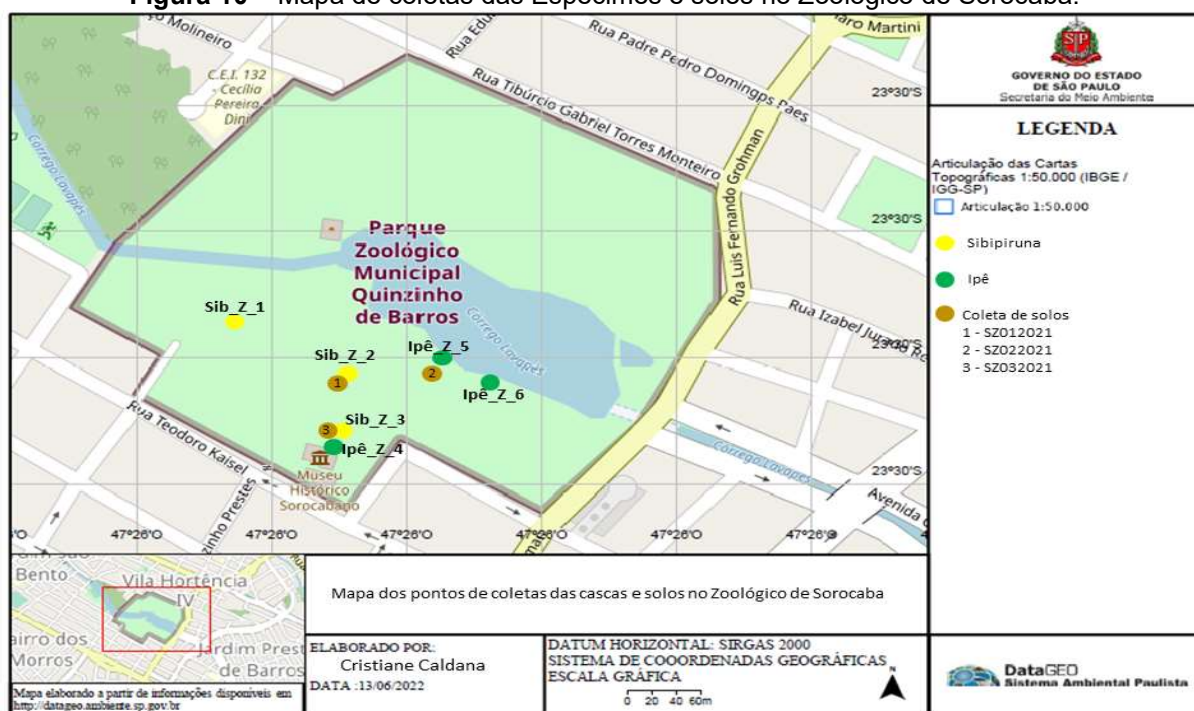
Pela quantidade de exemplares das espécies encontradas no município, segundo Leite *et al.* (2014), foi proposto um universo amostral composto por Sibipiruna- *Poincianella pluviosa* e Ipês – Bignoniaceae (*Handroanthus* sp e *Tabebuia* sp), sendo que os indivíduos foram escolhidos por proximidade e por Bairro.

Os indivíduos foram alocados em três áreas do município: Éden, Centro e Vila Hortência (Jardim Zoológico Quinzinho de Barros), sendo que no Bairro do Éden as amostras foram coletadas em área industrial, no Centro de Sorocaba e na Avenida General Carneiro, nº 600 (consideradas também como área central) e as coletas feitas no Zoológico Quinzinho de Barros, o qual consideramos uma área de parque, mais protegida por vegetação.

Houve uma exceção, na coleta feita no Bairro do Éden, uma vez que não foram localizados Ipês e Sibipirunas próximos, sendo assim, foi incluso um exemplar de Pinus (*Pinus* sp) nas análises.

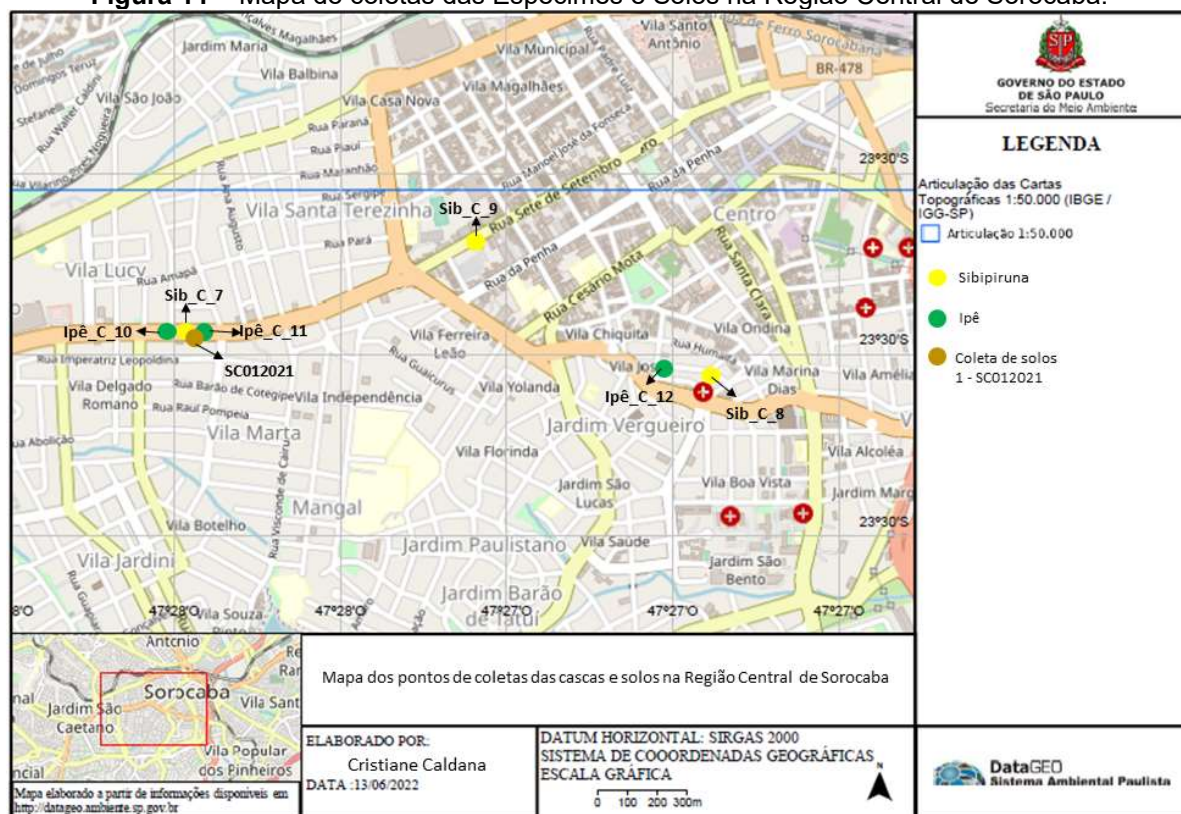
Nas Figuras 10-12 podemos observar os pontos de coletas.

Figura 10 – Mapa de coletas das Espécies e solos no Zoológico de Sorocaba.



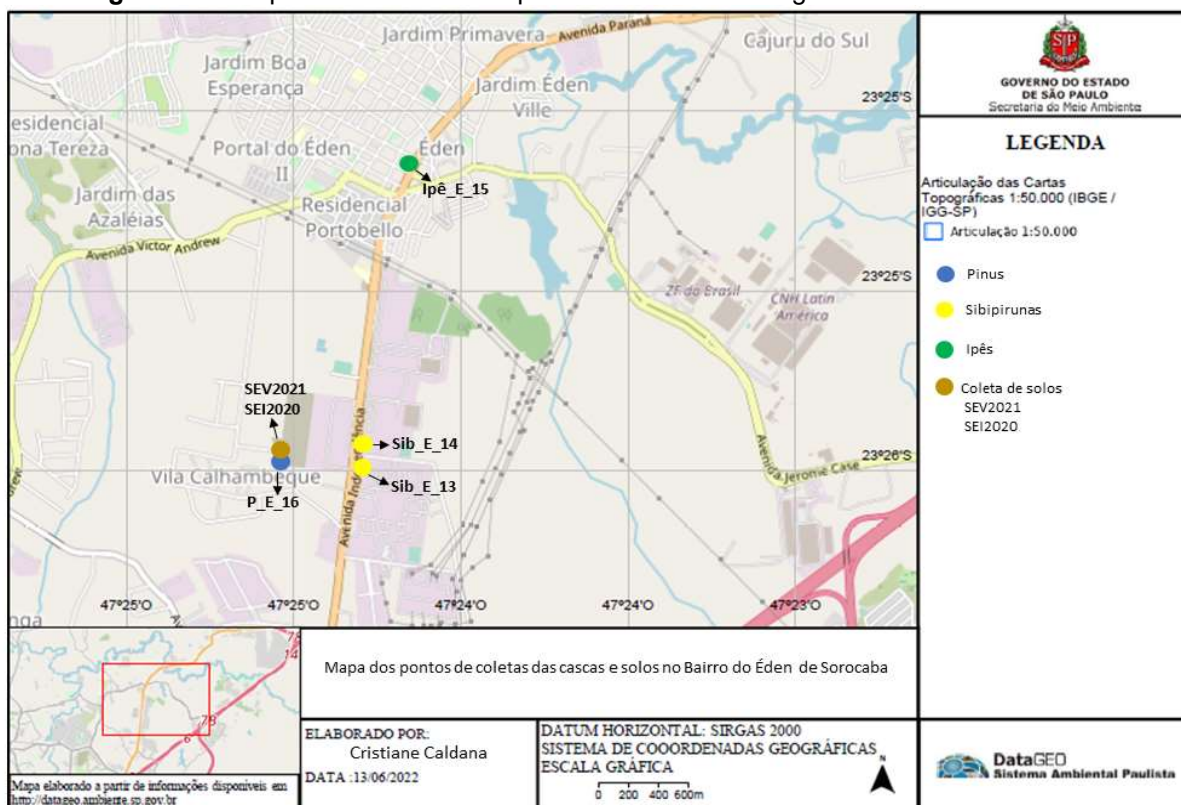
Fonte: Elaboração própria utilizando o software DATAGEO (Disponível em: <https://datageo.ambiente.sp.gov.br/app/?ctx=DATAGEO>. Acesso em 13/06/2022).

Figura 11 – Mapa de coletas das Espécimes e Solos na Região Central de Sorocaba.



Fonte: Elaboração própria utilizando o software DATAGEO (Disponível em: <https://datageo.ambiente.sp.gov.br/app/?ctx=DATAGEO>. Acesso em 13/06/2022).

Figura 12 – Mapa de coletas das Espécimes e Solos na Região do Éden de Sorocaba.



Fonte: Elaboração própria utilizando o software DATAGEO (Disponível em: <https://datageo.ambiente.sp.gov.br/app/?ctx=DATAGEO>. Acesso em 13/06/2022).

Também foram coletados, em um fragmento remanescente de Mata Atlântica localizado na cidade de Juquitiba - SP, amostras de um Ipê e de uma Sibipiruna, para comparação entre as amostras urbanas e de remanescente preservado de Mata Atlântica, teoricamente com reduzida poluição ambiental.

Além destes espécimes foi realizada uma coleta na região industrializada de Sorocaba, localizado no Bairro Éden, próximo a antiga fábrica de baterias Saturnia, localizada na Av. Independência, altura do nº 2750. No entanto, nesta região não havia os espécimes dos exemplares escolhidos neste estudo, então optou-se por coletar amostras de cascas de *Pinus* (*Pinus* sp), conforme descrito anteriormente, que era a espécie disponível nas imediações da antiga fábrica Saturnia.

Os espécimes amostrados foram georeferenciados com GPS Lite, aplicativo para celular, ajustado para fuso 23K, DATUM oficial do Brasil SIRGAS 2000, apresentando erro médio de três metros de distância (Tabela 5).

Tabela 5 – Nome científico ou família botânica, nome popular, nomenclatura utilizada, idade estimada e coordenadas UTM dos espécimes coletados.

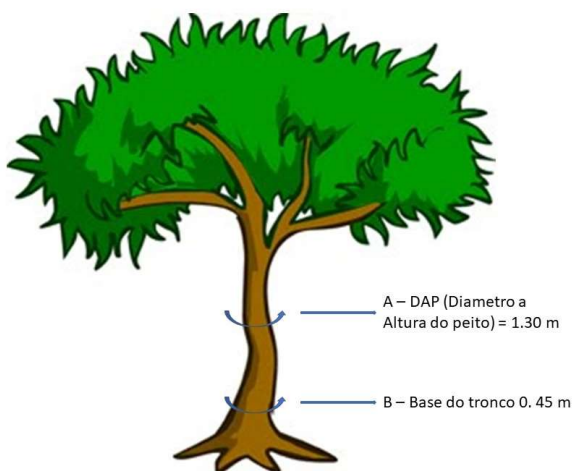
Amostra	Nome Científico ou Família Botânica	Nome Popular	Nomenclatura utilizada*	Idade estimada**	Coordenadas
1	<i>Poincianella pluviosa</i> (D C.) L.P. Queiroz	Sibipiruna	SibZ1	20 anos	Lat 23K250974 m E Long 23K7398366 m S
2	<i>Poincianella pluviosa</i> (D C.) L.P. Queiroz	Sibipiruna	SibZ2	20 anos	Lat 23K251064 m E Long 23K7398355 m S
3	<i>Poincianella pluviosa</i> (D C.) L.P. Queiroz	Sibipiruna	SibZ3	20 anos	Lat 23K251105 m E Long 23K739875 m S
4	<i>Handroanthus chrysotrichus</i> (Mart. ex. A.DC.) Mattos	Ipê	IpeZ4	20 anos	Lat 23K251105 m E Long 23K7398263 m S
5	Bignoniaceae	Ipê	IpeZ5	8 anos	Lat 23K251169 m E Long 23K7398355 m S
6	Bignoniaceae	Ipê	IpeZ6	8 anos	Lat 23K251207 m E Long 23K7398327 m S
7	<i>Poincianella pluviosa</i> (D C.) L.P. Queiroz	Sibipiruna	SibC7	20 anos	Lat 23K247308 m E Long 23K7398459 m S
8	<i>Poincianella pluviosa</i> (D C.) L.P. Queiroz	Sibipiruna	SibC8	20 anos	Lat 23K248889 m E Long 23K7398376 m S
9	<i>Poincianella pluviosa</i> (D C.) L.P. Queiroz	Sibipiruna	SibC9	45 anos	Lat 23K248215 m E Long 23K7398800 m S
10	Bignoniaceae	Ipê	IpeC10	20 anos	Lat 23K247283 m E Long 23K7398480 m S
11	Bignoniaceae	Ipê	IpeC11	20 anos	Lat 23K247305 m E Long 23K7398460 m S
12	Bignoniaceae	Ipê	IpeC12	8 anos	Lat 23K248684 m E Long 23K7398419 m S
13	<i>Poincianella pluviosa</i> (D C.) L.P. Queiroz	Sibipiruna	SibE13	45 anos	Lat 23K253141 m E Long 23K7405583 m S
14	<i>Poincianella pluviosa</i> (D C.) L.P. Queiroz	Sibipiruna	SibE14	45 anos	Lat 23K253146 m E Long 23K7405865 m S
15	Bignoniaceae	Ipê	IpeE15	8 anos	Lat 23K253685 m E Long 23K7407922 m S
16	<i>Pinus</i> sp	Pinus	PE16	20 anos	Lat 23K252676 m E Long 23K7405740 m S
17	<i>Poincianella pluviosa</i> (D C.) L.P. Queiroz	Sibipiruna	SibJ17	45 anos	Lat 23K286946 m E Long 23K 7347102 m S
18	<i>Handroanthus chrysotrichus</i> (Mart. ex. A.DC.) Mattos	Ipê	IpeJ18	45 anos	Lat 23K286946 m E Long 23K 7347102 m S

Legenda: Sib = Sibipiruna, Ipê = Ipê, P = *Pinus*; Z = Zoológico, C = Centro, E = Éden e J=Juquitiba; Números 1 a 18 = sequência de coleta; **idade aproximada em anos segundo SEMA-Sorocaba.

Fonte: Elaboração Própria

As coletas foram realizadas sazonalmente em duas estações do ano, no Inverno 2020 (nos meses de agosto e setembro) e no Verão de 2021 (no mês de janeiro). O universo amostral de 36 amostras de cascas de árvores, sendo 18 indivíduos inventariados, sendo duas coletas por indivíduo em duas alturas (0,45 m e 1,30 m de altura em relação ao solo), preferencialmente coletando as cascas circulando a árvore, conforme mostra a Figura 13.

Figura 13 – Esquema de coleta da casca das árvores em 2 alturas: A = 1,30 m e B = 0,45 m



Fonte: Elaboração Própria

Também foram analisadas amostras de solo coletadas próximos de algumas das plantas analisadas. As amostras de solos foram coletadas em períodos diferentes das cascas, com exceção das amostras do Éden, em frente da empresa Saturnia, cujas coletas foram realizadas concomitantemente as coletas das cascas, perfazendo 6 amostras de solos na região de Sorocaba.

Os solos foram coletados nos seguintes locais apontados na Tabela 6, em coletas únicas para comparação de suas composições e concentrações com as encontradas nas cascas. A exceção está na amostra de solos do Éden, que apresentou repetição, como as amostras das cascas de pinus do local.

Tabela 6 – Relação das amostras de solos coletadas, com os locais de coleta, época do ano, com a(s) espécie(s) próxima(s) e suas coordenadas em UTM

Amostras	Local	Espécie próxima	Coordenadas
SEI2020	<i>Eden</i>	PE16	Lat 23K252676 m E Long 23K7405740 m S
SEV2021	<i>Eden</i>	PE16	Lat 23K252676 m E Long 23K7405740 m S
SZ012021	<i>Zoológico</i>	SibZ2	Lat 23K251064 m E Long 23K7398355 m S
SZ022021	<i>Zoológico</i>	IpeZ5	Lat 23K247305 m E Long 23K7398460 m S
SZ032021	<i>Zoológico</i>	SibZ3	Lat 23K251105 m E Long 23K739875 m S
SC012021	<i>Centro (General Carneiro)</i>	SibC7	Lat 23K247317 m E Long 23K7398463 m S

Legenda: SZ -solo Zoológico, SC -solo Centro; SEI – solo Éden Inverno, SEV- solo Éden Verão

Fonte: Elaboração Própria

4.2 Coleta e Processamento

A parte mais importante da análise é o preparo das amostras, pois qualquer fator como rugosidade, formato de partícula, tamanho das partículas e homogeneidade das pastilhas podem afetar o valor obtido para a concentração dos elementos químicos medidos.

Assim sendo, deve-se fazer um estudo prévio do material a ser analisado a fim de buscar a melhor técnica de preparo do material para o uso no equipamento de XRF, com a finalidade de reduzir os erros citados acima. A escolha da técnica correta irá culminar nos melhores e mais precisos resultados (LEARNXRF, 2019).

As amostras de cascas foram coletadas conforme metodologia descrita por Ferreira (2009) e Schelle *et al.* (2008), com o auxílio de uma lâmina de titânio (da marca Norma) e luvas de polietileno, em 2 posições no tronco entre 0,45 m a 0,60 m de distância do solo (na base) e entre 1,30 m a 1,80 m de distância do solo (no tronco), na quantidade aproximada de 10 a 20 gramas e armazenadas em sacos de papel craft e acondicionadas em bolsa térmica.

As coletas dos solos seguiram um padrão de profundidade de 0,10 m, as áreas foram cavadas com equipamento de jardinagem e os solos armazenados em sacos de papel craft e acondicionada em bolsas térmicas.

No laboratório as cascas foram limpas com escovas de dente, para remover as impurezas e raspadas para tirar musgos e líquens, posteriormente picadas e depois

secas em estufa a 100 °C (Cienlab® 100 L) por 48h, visto que o interesse principal não é a matéria orgânica. Após a secagem as amostras foram trituradas em moinho analítico (Quimis®, velocidade do motor 17000 rpm, com lâminas de faca) e secas novamente a 100 °C, para fracionar ao máximo o material. Depois dessa secagem o material foi peneirado em peneira fina (malha de 0,5 mm).

Os solos foram analisados para remoção de impurezas, tais como: rochas e gramíneas, o restante do processo foi idêntico ao das cascas das árvores. Secagem em estufa 100 °C por 48h, trituradas e peneiradas em peneira fina (malha de 0,5 mm).

Com os materiais (cascas e solo) na forma de pó, extremamente fino e seco, foram feitas pastilhas, usando-se uma prensa (modelo PPCA, Teclago®). No processo de prensagem foram usados 3,5 g de material por pastilha, sendo aplicado uma força de 10T, resultando em pastilhas, que apresentavam em média, 22 mm de diâmetro por 7 mm de altura, com as mesmas características das pastilhas feitas para calibrar o equipamento Epsilon 1. Não houve necessidade do uso de aglutinante para a formação das pastilhas das cascas de árvores, no entanto, para a prensagem do solo foram usados 50 % do peso do solo de celulose (Celulose Microcristalina U.S.P., Synth®), com o intuito de termos para o solo uma matriz semelhante ao usado para a análise das plantas, permitindo assim utilizarmos a mesma calibração das plantas na análise dos solos.

As pastilhas resultantes foram devidamente identificadas quanto ao espécime, local de coleta, época do ano, altura de coleta, para facilitar as análises (Tabela 1).

Tabela 7 – Nomenclaturas usadas em cada amostra/pastilha produzida para facilitar a identificação, local de coleta, época do ano, espécime e altura de coleta

Coletas						
Inverno 2020			Verão 2021		Outono 2021	
SibI21A	SibIC7A	SibIE13A	SibVZ1A	SibVC7A	SibVE13A	SIBJ17
SibI21B	SibIC7B	SibIE13B	SibVZ1B	SibVC7B	SibVE13B	IPEJ18
SibI22A	SibIC8A	SibIE14A	SibVZ2A	SibVC8A	SibVE14A	
SibI22B	SibIC8B	SibIE14B	SibVZ2B	SibVC8B	SibVE14B	
SibI23A	SibIC9A	IpeIE15A	SibVZ3A	SibVC9A	IpeVE15A	
SibI23B	SibIC9B	IpeIE15B	SibVZ3B	SibVC9B	IpeVE15B	
IpeI24A	IpeIC10A	PIE16A	IpeVZ4A	IpeVC10A	PVE16A	
IpeI24B	IpeIC10B	PIE16B	IpeVZ4B	IpeVC10B	PVE16B	
IpeI25A	IpeIC11A		IpeVZ5A	IpeVC11A		
IpeI25B	IpeIC11B		IpeVZ5B	IpeVC11B		
IpeI26A	IpeIC12A		IpeVZ6A	IpeVC12A		
IpeI26B	IpeIC12B		IpeVZ6B	IpeVC12B		

Legenda: Sib = sibipiruna; Ipe = Ipê; P = Pinus; I = Inverno; V = Verão; Z = Zoológico; C = Centro; E = Eden; J=Juquitiba; A = 1,30 m; B = 0,45 m, Números 1 a 18 = sequência de coleta.

Fonte: Elaboração Própria

As 72 pastilhas, cascas de árvores mais solos, foram analisadas no equipamento Epsilon 1, sendo que para amostra foram feitas três leituras, em posições diferentes da amostra (virando a pastilha a cada leitura), perfazendo um total de 216 leituras, usando os parâmetros de configuração mostrados na Tabela 4. Posteriormente foram calculadas médias e o respectivo desvio padrão das concentrações obtidas para cada amostra.

4.2.2 Equipamento de Fluorescência utilizado na pesquisa

Foi utilizado neste trabalho um equipamento comercializado pela empresa Malvern Panalytical, modelo Epsilon 1, conforme mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Foto ilustrativa do modelo do equipamento de Fluorescência de Raios-X, Epsilon 1, comercializado pela empresa Malvern Panalytical Inc.



Fonte: Malvern Panalytical (2021) (<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/product-range/epsilon-range/epsilon1>).

O Epsilon 1 é um analisador de fluorescência por energia dispersiva, totalmente integrado, composto por um espectrômetro, computador embutido, tela sensível ao toque e software de análise. O equipamento produz dados rápidos, econômicos e precisos, com o mínimo de dependência do operador e da preparação de amostras. O custo total de operação é, portanto, muito menor que o de outras técnicas analíticas, como AAS, ICP e métodos químicos úmidos, que são onerosos e exigem também um operador qualificado e especializado.

O Epsilon 1 pode ser calibrado com materiais de referência que correspondem à composição das amostras de rotina. Essas calibrações especiais geram dados com alta precisão, podendo ser calibrado para uma grande variedade de aplicações da

indústria. É um instrumento de bancada, com ótimo desempenho, podendo ser usado na análise de elementos primários e secundários e elementos-traço da Tabela Periódica, desde o elemento Sódio até o Amerício (MALVERN PANALYTICAL, 2021)

4.3 Análises Estáticas

4.3.1 Análise Multivariada

A análise multivariada refere-se ao estudo das relações entre conjuntos de medidas, de mais de uma variável ou atributo, realizadas em uma amostra de objetos. Neste trabalho, os objetos são as cascas das plantas ou solos, cujos atributos são os elementos químicos detectados por EDXRF e suas respectivas concentrações.

Dois métodos foram escolhidos para a análise multivariada neste trabalho: i) o método de decomposição em componentes principais (PCA – Principal Component Analysis), usado para se verificar quais elementos químicos contribui com mais informações, possibilitando assim a caracterização de cada planta ou solo em função do local da coleta, estação do ano, da altura da coleta, etc. e ii) o método de análise por Agrupamento (Clustering Analysis), o qual foi usado para se observar similaridades entre as plantas e suas características e o solo.

A Análise Multivariada foi escolhida por agrupar ao máximo as variâncias obtidas nos resultados, cujo objetivo é reduzir o conjunto de informações oriundas da EDXRF em um número menor de variáveis ou componentes principais, através de combinações lineares das variáveis originais (HAMMER, 2021; MANLY, 2008).

4.3.2 Análise por Componentes Principais

A análise por componentes principais (PCA – Principal Component Analysis) busca reduzir a dimensionalidade dos dados, expressando-os em termos de novas variáveis chamadas componentes que são combinações lineares das variáveis originais. Estas componentes são calculadas de forma hierárquica, ou seja, em ordem decrescente de informação que cada uma pode abranger sobre o conjunto de dados.

Se variáveis originais estiverem muito correlacionadas, então elas transportam a mesma informação, ou seja, há uma redundância substancial. Usando a redução de dimensionalidade proporcionada pelas componentes principais (que retêm a maioria

da informação) a análise de dados se torna mais simples. Como consequência, há um balanço a ser feito entre simplicidade e objetividade (menos componentes principais) e riqueza e detalhamento das informações obtidas (utilizando mais componentes).

As componentes principais são variáveis produzidas como combinações lineares das variáveis originais em ordem de significância de informação. O primeiro componente principal contém a maior variância existente entre as variáveis originais. Se os dados forem bivariados, este apresenta um eixo orientado ao longo do maior eixo definido pela distribuição dos dados no espaço bidimensional, o mesmo ocorrendo para dimensões maiores. O segundo componente define um eixo ortogonal ao primeiro, de modo que a variância restante seja ainda a maior possível. E assim sucessivamente para os demais componentes.

Como resultado, devido à ortogonalidade obtida, as componentes principais são mutuamente não correlacionadas e cada uma delas explica a maior quantidade possível de variação ainda não explicada pelas componentes anteriores (hierarquicamente acima dela). Dentro deste contexto, faz sentido usar a análise por PCA, quando toda variância está concentrada em poucos componentes (ESTANAGEL, 2019; ESTANAGEL *et al.*, 2020)

A matriz de variância-covariância foi utilizada como meio para a avaliação via PCA, os mesmos dados estavam na unidade de medida ($\mu\text{g/g}$) e as análises foram realizadas dentro-do-grupo e entre grupos com os dados originais.

O software utilizado para as análises de agrupamentos foi o Past 4.0 (Paleontological Statistics) (HAMMER; HAPER; RYAN, 2001). O programa amplamente utilizado para análises de paleontologia, nos últimos anos foi desenvolvido e se tornou um pacote estatístico abrangente, permitindo inúmeras análises e atualmente atende a diversas áreas do conhecimento (HAMMER, 2021).

O uso do Past é simples e uma vez selecionado os dados brutos, ao escolher a opção PCA ocorre automaticamente a geração de tabelas e gráficos como as tabelas que mostram os “scores” e os “loadings” de cada componente, assim com o os gráficos “scatter”, “loadings” e “scree”. Por exemplo, escolhendo-se a opção gráfico de dispersão (Scatter plot), automaticamente é criado o gráfico de PC1 x PC2, podendo o usuário escolher quais componentes deseja plotar.

4.3.3 Análise por Agrupamentos (Clustering)

A análise de agrupamentos consiste em procurar subdividir os objetos em grupos, de tal maneira que objetos com atributos semelhantes fiquem próximos entre si em algum espaço de representação gráfico adequado. Neste espaço pode-se então perceber a formação de grupos, com uma separação razoavelmente nítida entre si.

Neste processo de subdivisão, as distâncias entre os objetos do mesmo grupo devem ser as menores possíveis, comparadas com as distâncias entre objetos de grupos diferentes. Tais distâncias devem ser definidas a partir das medidas dos atributos, estabelecendo-se o quanto o conjunto de atributos seja diferente em cada objeto.

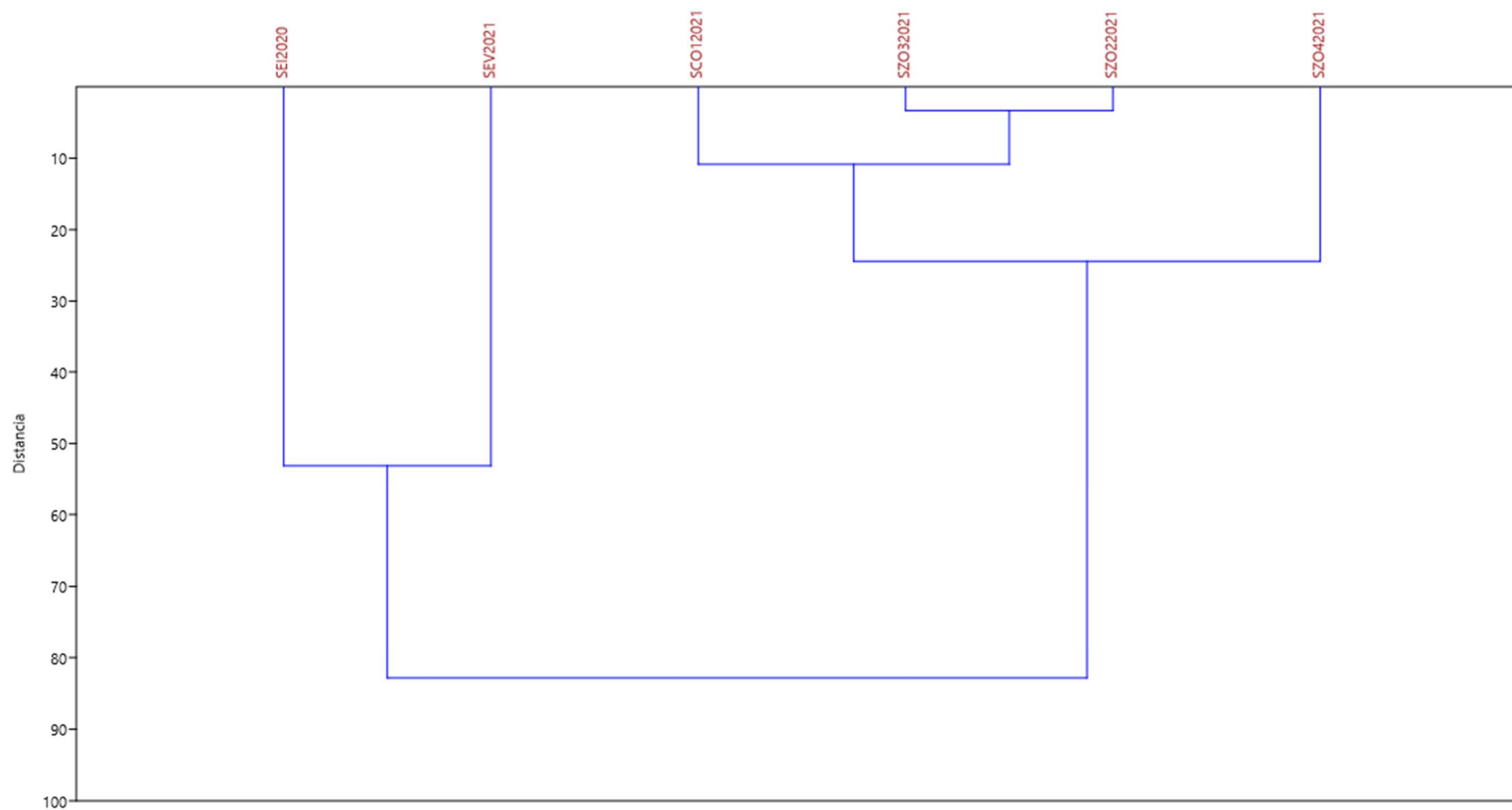
Os espaços de representação tipicamente utilizados são gráficos bi ou tridimensionais, para dois ou três atributos, e os dendrogramas, para três ou mais atributos. Nos gráficos, cada objeto aparece como um ponto. Os dendrogramas são representações em forma de árvore onde cada terminal ou folha representa um objeto e os ramos representam os grupos.

A forma de comparar objetos que apresentam N características é realizar agrupamentos por similaridade (Clustering Analysis). Objetos muito semelhantes entre si apresentam poucas diferenças nessas N características.

O software utilizado para as análises de agrupamentos foi o mesmo utilizado para o PCA, ou seja, o Past 4.0 (Paleontological Statistics) (HAMMER; HARPER; RYAN, 2001).

Os dendrogramas são gerados pelo Past usando o algoritmo UPGMA (*Unweighted Pair-Group Average*), que mede pares de grupos não ponderados, os quais são unidos pela distância média entre todos os membros dos dois grupos. Para tal foi utilizado o índice de similaridade Euclidiana, que mede a menor distância entre 2 pontos. Na Figura 15 é mostrado um exemplo de como um dendrograma que usa a distância euclidiana se parece.

Figura 15 – Exemplo de dendrograma do agrupamento hierárquico conforme a medida da distância euclidiana



Fonte: Elaboração Própria, com o software PAST 4.0.

4.3.4 Análise Estatística Univariada

A estatística univariada é usada para resumir uma grande quantidade de dados, para isso se calcula quantidades como média, mediana, moda, efetuar medidas de dispersão como variância e cálculo de desvio padrão.

Nesse estudo em várias situações apresentou medidas de similaridade ou distância entre todos os pares de linhas. Os dados podem ser univariados ou multivariados. Também foram usados testes de hipóteses, os quais são testes que servem para comparação de médias e variâncias de duas amostras univariadas. Os testes pareados (t, sinal, Wilcoxon) são testes estatísticos sendo o primeiro paramétrico e os demais não paramétricos, para duas amostras de dados variados, geralmente distribuídos em duas colunas (HAMMER; HARPER; RYAN, 2001).

Os pontos de dados são pareados, significando que os dois valores de cada linha são associados. Por exemplo, o teste pode ser usado para comparar o comprimento o braço esquerdo versus braço direito de um grupo de pessoas, ou a concentração de elementos químicos nas cascas das arvores no Verão versus no Inverno, ou ainda se a altura da coleta das amostras de cascas de arvores (A ou B) interfere na concentração final dos elementos químicos. Controlado por um “fator de ruído” (“nuisance factor”) (pessoa, estação do ano, altura), aumenta-se assim o poder do teste. A Hipótese Nula é H_0 : A média (teste t) ou mediana (teste de sinal, teste de Wilcoxon) da diferença é zero. Todos os valores de p relatados são bicaudais. A hipótese que afirma que a hipótese nula é falsa é denominado Hipótese Alternativa. Sendo assim, a estatística do teste é construída de forma que, se a hipótese nula é verdadeira, a estatística de teste será uma variável aleatória proveniente de uma distribuição conhecida.

Todo teste de hipótese precisa ter o seu nível significância (α) definido antes do teste. É usual considerar um nível de significância de 5 % ($\alpha=0,05$). Quando se faz um teste de hipóteses, o valor de p é a probabilidade de obtermos uma amostra, no mínimo, tão extrema quanto a amostra dada, supondo-se verdadeira a hipótese nula. Se o valor de p é muito pequeno (especificamente se é menor do que o nível de significância) então devemos rejeitar a hipótese nula (LEVINE; BERENSON; STEPHAN, 2000; SOUSA-SOUTO; SOUSA-SOUTO, 2020).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados e Discussão Geral

As amostras deste estudo consistiam de Ipês, Sibipirunas e Pinus coletados na Cidade de Sorocaba, SP, Brasil, mais amostras coletadas na Mata Atlântica na Cidade de Juquitiba, SP, Brasil. Um grupo (16 indivíduos formados por Ipês, Sibipirunas e Pinus) foi amostrado no Inverno do ano de 2020 e o mesmo grupo (16 indivíduos formados por Ipês, Sibipirunas e Pinus) foi amostrado no Verão do ano de 2021, sendo que para ambos foram coletadas amostras em duas alturas diferentes, tendo como referência para a medida da altura a base da planta (Figura 15).

Na Mata Atlântica foram coletadas apenas duas amostras, uma de Ipê e outra de Sibipiruna, em uma única altura. Também foram feitas seis coletas de solos na Cidade de Sorocaba. Todas as amostras foram transformadas em pastilhas, após prensagem, totalizando 72 pastilhas que posteriormente foram analisadas via EDXRF, com medidas em triplicata, perfazendo um total de 216 leituras nas amostras.

Foram calculadas as médias de todas as concentrações dos elementos químicos encontrados e seus respectivos desvios padrão, as quais foram organizadas conforme mostram as Tabelas 8-12 para os Solos, Sibipirunas e Ipês mais Pinus, respectivamente. Nas tabelas as plantas e solos analisados foram colocadas nas colunas, os quais foram identificados por espécime, local, estação do ano e altura da coleta conforme nomenclatura mostrada na Tabela 8 para os solos e Tabela 10 para as plantas, com a concentração dos elementos químicos e seus respectivos desvios dispostos nas linhas.

Tabela 8 – Concentrações médias dos elementos em µg/g, com os respectivos desvios padrão para as amostras de solos medidas em fluorescência.

	SEI2020	SEV2021	SCO12021	SZO22021	SZO32021	SZO42021
Al	85846 ± 6213	98167 ± 833	65269 ± 1817	64531 ± 3318	57727 ± 1051	58802 ± 1444
Si	94709 ± 54836	118540 ± 1271	99012 ± 815	96945 ± 12897	117060 ± 3704	115750 ± 3686
P	213 ± 19	189 ± 11	3572 ± 21	4344 ± 81	3206 ± 38	3528 ± 28
S	310 ± 23	282 ± 10	513 ± 5	706 ± 21	570 ± 25	691 ± 9
Cl	-	-	5066 ± 18	5062 ± 367	4859 ± 19	5215 ± 63
K	5833 ± 504	6315 ± 13	7702 ± 38	14426 ± 834	61545 ± 1594	31964 ± 961
Ca	1357 ± 11	1160 ± 18	2800 ± 61	2370 ± 66	2584 ± 33	2054 ± 6
Ti	7565 ± 289	7829 ± 64	6375 ± 19	6082 ± 52	4643 ± 100	4813 ± 71
V	154 ± 2	163 ± 3	142 ± 4	136 ± 3	66 ± 3	80 ± 2
Cr	93 ± 3	99 ± 3	83,4 ± 0,9	87 ± 2	101 ± 5	90 ± 4
Mn	113 ± 10	125 ± 13	362 ± 10	251 ± 13	367 ± 17	337 ± 7
Fe	47843 ± 304	51310 ± 158	48708 ± 357	48440 ± 379	39895 ± 520	31123 ± 1186
Co	444 ± 3	472 ± 13	452 ± 4	439 ± 14	350 ± 1	276 ± 14
Ni	46 ± 4	50 ± 2	51 ± 1	42,5 ± 0,7	55 ± 11	32 ± 3
Cu	29 ± 1	32 ± 1	43,2 ± 0,7	38 ± 2	24 ± 1,5	34,0 ± 0,3
Zn	38,8 ± 0,5	34,0 ± 0,7	65 ± 2	54,5 ± 0,1	68,8 ± 0,7	88 ± 2
Ga	30,6 ± 0,7	32,6 ± 0,2	26,5 ± 0,2	26,5 ± 0,5	27,0 ± 0,5	20 ± 1
As	22 ± 4	21,9 ± 1,2	22,7 ± 0,5	19,8 ± 0,3	10 ± 2	15 ± 1
Br	12,5 ± 0,1	12,2 ± 0,2	16,8 ± 0,1	11,4 ± 0,2	5,0 ± 0,2	11,4 ± 0,5
Rb	17,4 ± 1,5	14,2 ± 0,5	20,4 ± 0,3	46,5 ± 0,2	191 ± 1	100 ± 1
Sr	14,0 ± 0,5	12,2 ± 0,1	32,1 ± 0,6	23,6 ± 0,2	45,4 ± 0,2	26,3 ± 0,8
Y	26,0 ± 0,2	26,3 ± 0,5	28,5 ± 0,7	32 ± 2	40,6 ± 2,5	36 ± 3
Zr	694 ± 22	699 ± 8	571,5 ± 6,7	683 ± 58	478 ± 37	569 ± 10
Nb	24,0 ± 0,4	25,8 ± 0,2	20,7 ± 0,3	21,7 ± 0,5	20,0 ± 0,5	17,0 ± 0,9
Cd	5,0 ± 1,6	4 ± 1	9 ± 1	4 ± 2	6 ± 2	4 ± 2
Sn	44 ± 5	-	51 ± 3	47 ± 2	-	-
Ba	52 ± 13	48 ± 17	92 ± 21	118 ± 12	362 ± 17	144 ± 22
Eu	56 ± 34	-	63 ± 11	55 ± 20	78 ± 60	120 ± 52
Yb	24,0 ± 3,8	25 ± 2	24 ± 4	20 ± 3	17 ± 2	11,3 ± 0,3
Hg	0,7 ± 0,2	1,1 ± 0,2	0,5 ± 0,3	0,7 ± 0,5	1,1 ± 0,2	0,9 ± 0,3
Pb	156 ± 7	102,6 ± 0,9	34,9 ± 0,1	43,2 ± 0,4	45 ± 5	64 ± 2
Bi	-	1,7 ± 0,4	1,4 ± 0,2	2 ± 3	0,8 ± 0,3	1,2 ± 0,3

Fonte: Elaboração Própria

Tabela 9 – Concentrações médias dos elementos em µg/g (ppm) e Celulose em porcentagem (%), com os respectivos desvios padrão para as amostras de Sibipirunas coletadas no Inverno de 2020.

	SibI21A	SibI21B	SibI22A	SibI22B	SibI23A	SibI23B	SibI27A	SibI27B	SibI28A	SibI28B	SibI29A	SibI29B	SibI31A	SibI31B	SibI34A	SibI34B
Al	557 ± 66	5674 ± 346	104 ± 35	8521 ± 266	1599 ± 93	1404 ± 212	5086 ± 162	9043 ± 634	607 ± 7	308 ± 22	331 ± 54	697 ± 58	609 ± 26	1094 ± 214	914,3 ± 28,7	732 ± 5
Si	1436 ± 29	8729 ± 728	1066 ± 24	15214 ± 471	4380 ± 129	3386 ± 519	14965 ± 289	23037 ± 1657	2302 ± 226	2406 ± 91	2434 ± 33	3336 ± 300	3020 ± 161	4837 ± 513	2802 ± 98	2503 ± 119
P	544 ± 9	583 ± 19	321 ± 7	562 ± 10	559 ± 21	552 ± 38	673 ± 25	763 ± 28	517 ± 10	463 ± 18	482 ± 6	475 ± 19	450,9 ± 3,5	409 ± 19	354,7 ± 2,9	337,6 ± 6,6
S	1704 ± 15	1726 ± 88	1132 ± 18	1181 ± 67	1649 ± 20	1539 ± 29	2738 ± 49	2935 ± 24	1447 ± 3	1141 ± 5	1300 ± 15	1128 ± 31	1526 ± 10	1282 ± 40	1439,7 ± 0,4	1339 ± 13
Cl	-	21 ± 8	6,5 ± 3,9	-	58 ± 2	53 ± 31	84 ± 6	210 ± 30	9,4 ± 6,2	49 ± 18	136 ± 12	193 ± 11	54,5 ± 8,9	50 ± 15	142,6 ± 5,8	114 ± 10
K	3484 ± 60	5184 ± 20	6517 ± 135	7623 ± 35	5005 ± 7	5917 ± 27	6171 ± 118	7373 ± 40	7179 ± 118	9258 ± 150	12030 ± 329	12244 ± 312	7746 ± 81	8908 ± 169	3136 ± 73	3871 ± 82
Ca	72822 ± 203	58321 ± 980	59855 ± 510	52322 ± 50	61616 ± 224	64181 ± 815	58383 ± 155	60564 ± 503	66633 ± 360	54401 ± 260	52148 ± 926	56130 ± 398	43781 ± 208	47254 ± 470	55559 ± 430	50654 ± 478
Ti	78 ± 10	774 ± 7	34 ± 2	762 ± 30	187 ± 5	148 ± 13	755 ± 7	1249 ± 12	99 ± 10	96 ± 3	97,9 ± 2,2	142 ± 8	121 ± 14	196 ± 16	109 ± 2	101 ± 5
V	1,2 ± 1,3	14,8 ± 0,6	-	12,7 ± 0,7	2,6 ± 0,8	1 ± 2	11,0 ± 0,8	17 ± 1	1,1 ± 0,3	-	-	0,9 ± 0,2	-	1,8 ± 0,5	1,7 ± 0,8	0,7 ± 1,0
Cr	2,5 ± 0,9	12 ± 2	0,8 ± 0,2	11,5 ± 0,3	8,4 ± 0,4	3,5 ± 1,1	27 ± 1	34 ± 4	4,3 ± 0,6	3,1 ± 0,3	4,5 ± 0,7	4,6 ± 0,6	5,8 ± 0,5	12,2 ± 1,6	8,5 ± 1,2	6,7 ± 0,6
Mn	115 ± 2	130 ± 3	100,8 ± 1,6	82 ± 1	115 ± 2	102 ± 3	247 ± 5	290 ± 3	78,5 ± 0,6	118 ± 2	126,2 ± 2,6	137 ± 2	97,5 ± 0,1	79,1 ± 1,8	92,7 ± 2,4	76,2 ± 1,5
Fe	668 ± 32	5428 ± 4	292 ± 13	5089 ± 66	1442 ± 18	1071 ± 88	5506 ± 43	8084 ± 50	712 ± 21	611 ± 5	819 ± 40	1068 ± 36	944,3 ± 8,6	1432 ± 35	1048 ± 28	951 ± 9
Co	21,7 ± 0,9	52 ± 1	27 ± 1	49 ± 2	29 ± 0,8	28 ± 1	54,3 ± 0,3	67 ± 1	23,2 ± 1,8	40 ± 5	28 ± 1	27 ± 1	31,3 ± 0,6	31 ± 1	26,7 ± 1,2	27,7 ± 1,2
Ni	6 ± 1	7,5 ± 1,2	4,7 ± 0,3	8,9 ± 0,5	10,1 ± 0,5	7,0 ± 0,9	13,4 ± 1,3	18 ± 1	6,8 ± 0,4	5,2 ± 0,3	4,3 ± 0,1	5,8 ± 1,1	6,7 ± 1,3	8,5 ± 0,6	6,6 ± 0,8	7,4 ± 0,8
Cu	19,6 ± 0,1	23,0 ± 0,4	14,5 ± 0,2	16,5 ± 0,2	17,8 ± 0,2	18,4 ± 0,3	52,5 ± 0,9	67 ± 3	20,5 ± 0,2	20,6 ± 0,5	21,1 ± 0,8	20,7 ± 0,3	26,9 ± 0,2	21,3 ± 0,4	17,5 ± 0,1	17,3 ± 0,2
Zn	38,3 ± 0,3	35,2 ± 0,2	10,0 ± 0,4	14,0 ± 0,5	20,6 ± 0,2	18,4 ± 0,3	240,5 ± 0,2	265 ± 3	21,0 ± 0,0	19,7 ± 0,4	25,6 ± 0,4	31,4 ± 0,5	31,4 ± 0,2	32,4 ± 0,1	33 ± 0,5	23,6 ± 0,7
Ga	-	2,50 ± 0,06	-	2,4 ± 0,3	-	-	1,8 ± 1,1	3,2 ± 0,1	-	-	-	-	-	-	1,0 ± 0,1	0,9 ± 0
As	0,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1	-	2,9 ± 0,2	0,95 ± 0,07	0,7 ± 0,0	2,5 ± 0,1	3,1 ± 0,1	-	-	-	0,6 ± 0,2	1,8 ± 0,2	2,0 ± 0,5	3,9 ± 0,1	3,1 ± 0,1
Br	2,4 ± 0,1	3,2 ± 0,1	1,10 ± 0,06	1,4 ± 0,0	4,9 ± 0,0	3,0 ± 0,1	4,3 ± 0,1	3,7 ± 0,1	-	0,9 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,50 ± 0,0	1,40 ± 0,06	1,40 ± 0,06	2,4 ± 0,1	1,5 ± 0,1
Rb	2,6 ± 0,1	7 ± 2	4,9 ± 0,2	9,1 ± 0,2	5,0 ± 0,0	5,1 ± 0,1	8,3 ± 0,1	10,3 ± 0,1	5,0 ± 0,0	6,3 ± 0,1	6,6 ± 0,0	7,3 ± 0,1	6,0 ± 0,0	7,5 ± 1,5	1,5 ± 0,2	2,0 ± 0,1
Sr	111,7 ± 0,2	94,2 ± 0,2	60 ± 81	151 ± 1	121,3 ± 0,2	128,9 ± 1,2	89,0 ± 0,1	86 ± 0	132,4 ± 0,6	107,5 ± 0,5	106,1 ± 0,7	116,6 ± 0,3	41,2 ± 0,2	53,2 ± 0,3	111,7 ± 0,5	109,8 ± 0,6
Y	-	3,7 ± 0,2	-	4,1 ± 0,2	1,3 ± 1,7	-	4,6 ± 0,2	6,4 ± 0,3	-	-	-	-	-	1,7 ± 0,5	-	-
Zr	5,9 ± 0,8	66 ± 38	2,5 ± 0,5	62,7 ± 3,3	11,9 ± 0,3	14,4 ± 2,4	71,1 ± 0,3	112 ± 6	5,8 ± 0,5	7,5 ± 0,4	7,3 ± 0,2	9,5 ± 6,5	7,3 ± 0,6	18,7 ± 1	6,8 ± 0,3	7,8 ± 0,6
Cd	4,1 ± 0,8	25 ± 33	1,2 ± 1,8	4,3 ± 1,0	3,7 ± 1,7	4,1 ± 2,0	4,1 ± 0,8	4 ± 2	5,0 ± 0,3	3,5 ± 0,7	3,9 ± 0,3	3,3 ± 4,5	3,7 ± 1,0	3,4 ± 1,3	4,7 ± 0,9	4 ± 1
Mo	-	-	-	1,2 ± 0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sn	16,3 ± 2,0	6 ± 7	14 ± 8	15 ± 9	16,2 ± 2,3	15,3 ± 1,6	20 ± 1	21 ± 2	16,2 ± 9,7	15,9 ± 0,4	16 ± 9	13,3 ± 5,7	13,5 ± 7,9	5,7 ± 8,1	-	-
Ba	20 ± 10	15 ± 7	15 ± 11	26 ± 6	19,2 ± 3,0	23 ± 8	68,4 ± 11,6	74 ± 1	27,5 ± 2,3	10,6 ± 8,8	22 ± 4	11 ± 11	10,8 ± 7,7	20,2 ± 4,7	26,6 ± 2,9	24,6 ± 14,3
Sm	9,2 ± 1,1	6 ± 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eu	1,7 ± 4,6	-	14 ± 1	-	1,2 ± 1,6	-	-	-	2,0 ± 3,0	-	-	-	-	0,7 ± 0,4	-	-
Os	-	1,1 ± 0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	0,6 ± 0,4	-	-	0,6 ± 0,3	1,10 ± 0,06	0,9 ± 0,25
Hg	-	-	0,6 ± 0,1	-	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,2
Pb	1,3 ± 0,2	2,2 ± 0,3	1,0 ± 0,1	2,8 ± 0,2	3,4 ± 0,4	2,1 ± 0,4	19,0 ± 0,0	20,5 ± 0,3	2,0 ± 0,0	1,75 ± 0,3	2,5 ± 0,5	3,0 ± 0,1	18,1 ± 0,4	23,2 ± 0,5	128 ± 2	85,6 ± 0,4
Bi	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,5 ± 0,1	-	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,0	0,8 ± 0,1	-	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,50 ± 0,06	-	0,5 ± 0,1	-	-
C6H10O5 (%)	91,8 ± 0,01	91,3 ± 0,19	93,0 ± 0,0	90,81 ± 0,07	92,32 ± 0,03	92,0 ± 0,0	90,46 ± 0,05	88,5 ± 0,2	92,0 ± 0,0	93,0 ± 0,0	93,0 ± 0,0	92,41 ± 0,04	94,0 ± 0,0	93,4 ± 0,1	93,45 ± 0,05	93,91 ± 0,05

Fonte: Elaboração Própria

Tabela 10 – Concentrações médias dos elementos em µg/g (ppm) e Celulose em porcentagem (%), com os respectivos desvios padrão para as amostras de Sibipirunas coletadas no Verão de 2021 e da amostra de Sibipiruna coletada em Jucituba no outono de 2021.

	SibVZ1A	SibVZ1B	SibVZ2A	SibVZ2B	SibVZ3A	SibVZ3B	SibVC7A	SibVC7B	SibVC8A	SibVC8B	SibVC9A	SibVC9B	SibVE13A	SibVE13B	SibVE14A	SibVE14B	SibJO17
Al	1190 ± 77	6136 ± 222	699 ± 59	8660 ± 78	1302 ± 83	2239 ± 52	4934 ± 341	15438 ± 684	963,8 ± 26,1	539 ± 142	656 ± 244	933 ± 324	564,6 ± 89,4	2659,1 ± 166,7	1204 ± 96	1125 ± 197	3600 ± 64
Si	2678 ± 126	10101 ± 471	1977 ± 121	15889 ± 110	3847 ± 173	4976 ± 170	14814 ± 1155	42452 ± 3026	3477,5 ± 42,7	3266 ± 737	3051,7 ± 945,3	4154 ± 928	3046,6 ± 364,1	9622 ± 975	3002 ± 563	3362 ± 515	387,4 ± 19,2
P	592 ± 5	704 ± 198	467 ± 13	743 ± 18	593 ± 11	397 ± 16	734,9 ± 14,7	946 ± 18	610,5 ± 9,7	525 ± 50	543,3 ± 32,2	620 ± 47	445,5 ± 11,2	509 ± 17	310 ± 14	362 ± 19	1100 ± 16
S	1613 ± 22	1593 ± 225	1214 ± 10	1407 ± 21	1491 ± 11	1142 ± 10	2654 ± 28	2911 ± 212	1486 ± 36	1198 ± 43	1184 ± 34	1283 ± 59	1553 ± 26	1355 ± 43	1563 ± 16	1555 ± 46	886 ± 13
Cl	84 ± 28	70 ± 37	104 ± 8	87 ± 3	182,7 ± 6,8	74 ± 10	76 ± 28	219 ± 34	14 ± 12	52,7 ± 24,3	101,1 ± 26,4	546 ± 40	134,4 ± 11,4	181 ± 40	117 ± 56	327 ± 52	2096 ± 46
K	4134 ± 55	6345 ± 1557	3744 ± 36	5164 ± 59	6060 ± 43	5979 ± 31	6463 ± 103	10776 ± 249	7787 ± 144	12465 ± 492	10567 ± 522	11442 ± 528	12205 ± 416	8048 ± 219	2892 ± 65	3462 ± 312	3237 ± 61
Ca	66373 ± 928	47933 ± 1129	62213 ± 467	61479 ± 123	66597 ± 545	50329 ± 303	50972 ± 429	52871 ± 448	60743 ± 48	51568 ± 137	57195 ± 242	55985 ± 221	40264 ± 281	48017 ± 224	48244 ± 1223	45845 ± 379	67230 ± 255
Ti	152 ± 4	757 ± 112	85 ± 12	909 ± 2	174 ± 1	245,8 ± 11,2	708 ± 14	2102 ± 1	154,2 ± 2,7	138,9 ± 26,2	146,9 ± 47,6	168 ± 37	154 ± 7	445 ± 50	148 ± 0,2	134,5 ± 15,4	34,3 ± 7,8
V	1,6 ± 0,5	13 ± 4	-	14,7 ± 0,7	2,2 ± 0,8	2,8 ± 0,6	9,8 ± 0,6	32,1 ± 1,6	1,4 ± 0,7	-	-	1,8 ± 0,2	1,7 ± 0,5	6,4 ± 1,0	1,7 ± 1,0	1,2 ± 0,5	-
Cr	3,2 ± 0,3	15,6 ± 3,2	3,2 ± 0,7	15,2 ± 0,9	5,4 ± 0,8	4,9 ± 0,5	24,4 ± 0,8	51 ± 4	5,1 ± 0,3	5 ± 1	3,9 ± 0,8	6,0 ± 1,4	6,8 ± 0,4	19 ± 2	10,2 ± 1,5	7,8 ± 1,6	4,2 ± 0,7
Mn	73 ± 1	116 ± 17	96,6 ± 1,8	170,5 ± 2,7	137,1 ± 5,9	87,0 ± 0,9	179 ± 3	374,9 ± 0,7	89,3 ± 1,2	109,8 ± 0,2	138,5 ± 2,7	128,9 ± 1,3	92 ± 2	117 ± 2	73,1 ± 0,5	72,0 ± 1,5	48 ± 1
Fe	1148 ± 27	5074 ± 659	546 ± 27	6092 ± 19	1291 ± 14	1686 ± 13	5245 ± 50	13238 ± 364	1073 ± 10	809 ± 99	1168 ± 192	1331 ± 215	1161 ± 30	2901 ± 94	1343 ± 16	1268 ± 127	192,4 ± 4,1
Co	23,9 ± 0,8	54 ± 26	24,9 ± 1,4	61,3 ± 4,6	29,4 ± 0,4	33 ± 1	53,2 ± 1,6	119 ± 9	26,0 ± 1,3	31 ± 5	27,4 ± 0,9	27,3 ± 1,1	31,9 ± 1,6	36 ± 1	29,9 ± 1,9	29,1 ± 1,5	25 ± 1
Ni	5,7 ± 0,4	10 ± 4	6,2 ± 0,5	12,2 ± 0,4	8,6 ± 0,3	6,1 ± 0,5	12,0 ± 0,91	25 ± 2	7,4 ± 0,6	4,7 ± 0,7	5,9 ± 0,5	5,9 ± 0,5	7,6 ± 0,7	12,0 ± 0,2	8,3 ± 0,5	7,0 ± 0,2	7,0 ± 0,2
Cu	19,0 ± 0,3	23 ± 4	15,7 ± 0,2	17 ± 0	18,6 ± 0,5	17,2 ± 0,3	47,3 ± 0,4	74,5 ± 0,6	21,4 ± 0,2	21,5 ± 0,6	21,1 ± 0,1	20,3 ± 1	26,0 ± 0,4	21 ± 0,3	18,4 ± 0,6	17,8 ± 0,3	11,9 ± 0,2
Zn	28 ± 0	30,2 ± 3,1	14 ± 2	24,8 ± 0,2	23,9 ± 0,1	15,3 ± 0,1	197,9 ± 0,4	319,2 ± 2,5	24,5 ± 0,1	20,5 ± 1,1	32,8 ± 0,5	32,3 ± 1,6	32,2 ± 0,1	52,1 ± 1,5	37,4 ± 0,4	28,6 ± 0,5	6,9 ± 0,2
Ga	-	-	-	-	-	-	2,0 ± 0,1	5,0 ± 0,2	-	-	-	-	-	1,0 ± 0,0	-	-	-
As	0,5 ± 0,1	2,3 ± 0,2	-	3,6 ± 0,1	0,9 ± 0,2	1,1 ± 0,1	2,3 ± 0,1	4,6 ± 0,8	0,5 ± 0,2	-	0,7 ± 0,1	0,6 ± 0,1	2,1 ± 0,1	3,1 ± 0,6	3,1 ± 0,7	3,7 ± 0,4	-
Br	2,0 ± 0,0	2,7 ± 0,2	2,1 ± 0,7	3,57 ± 0,06	4,0 ± 0,1	2,13 ± 0,06	3,0 ± 0,0	3,6 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,0 ± 0,0	1,0 ± 0,0	1,0 ± 0,1	1,4 ± 0,06	1,5 ± 0,0	2,3 ± 0,1	2,0 ± 0,0	1,70 ± 0,06
Rb	3,6 ± 0,1	6,8 ± 1,4	4,9 ± 1,8	8,67 ± 0,06	5,4 ± 0,0	5,8 ± 0,1	7,8 ± 0,1	18,9 ± 0,2	6,1 ± 0,1	9,0 ± 0,2	7,1 ± 0,2	7,6 ± 0,2	10,10 ± 0,06	9,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,3 ± 0,1	3,0 ± 0,1
Sr	105,1 ± 0,5	75 ± 3	189,1 ± 0,5	176,3 ± 0,3	139,9 ± 0,7	103,1 ± 0,7	75,7 ± 0,2	80,3 ± 0,3	116,9 ± 0,2	90,53 ± 0,06	117,2 ± 0,8	125,3 ± 0,5	40,2 ± 0,2	60,2 ± 0,1	122,7 ± 0,8	114,4 ± 0,1	270,5 ± 0,8
Y	-	-	-	-	2,5 ± 0,2	2,4 ± 0,1	4,2 ± 0,1	11,7 ± 0,1	0,5 ± 0,8	-	0,6 ± 1,0	1,1 ± 1	1,5 ± 0,0	3,3 ± 0,1	-	-	-
Zr	13,6 ± 2,2	46,7 ± 36,8	4,3 ± 0,2	107 ± 4	22,2 ± 2,3	22,3 ± 1,1	58,0 ± 0,5	241,2 ± 12,5	9,3 ± 0,3	11,2 ± 0,9	11,3 ± 1,9	15,9 ± 0,3	14,9 ± 1,4	58,2 ± 3,1	10,8 ± 1,2	11,9 ± 0,8	0,8 ± 0,4
Cd	4,8 ± 0,7	28,2 ± 34,5	4,8 ± 0,4	3 ± 1	3,9 ± 1,1	3,6 ± 2,3	-	-	-	-	-	-	-	1,4 ± 0,9	-	-	4,0 ± 1,1
Mo	-	-	-	-	-	-	3,4 ± 1,7	4,1 ± 0,7	4,3 ± 0,6	4,0 ± 1,3	3,5 ± 0,3	4,0 ± 1,5	4,7 ± 1,1	3,9 ± 0,4	4,7 ± 0,6	4,0 ± 0,8	-
Sn	17,8 ± 0,6	10,6 ± 7,3	16,6 ± 0,5	-	-	10,4 ± 9,2	12,5 ± 10,8	15 ± 13	11,3 ± 9,8	15,5 ± 1,3	6,0 ± 10,5	17 ± 0	18,0 ± 1,5	16,2 ± 0,2	15,9 ± 9,4	15,4 ± 9,6	13 ± 9
Ba	22,7 ± 1,6	18 ± 9	24,3 ± 2,9	28,6 ± 13,4	28,2 ± 6,1	20 ± 10	51,4 ± 5,3	100,3 ± 1,5	24,6 ± 3,4	26,1 ± 14,9	26,4 ± 1,8	32,7 ± 2,1	20,4 ± 1,8	26,9 ± 8,3	36,9 ± 1,1	24,3 ± 8,1	12 ± 8
Sm	5,1 ± 4,4	10 ± 17	2,7 ± 3,8	-	-	-	0,5 ± 0,9	-	2,2 ± 2,0	5,5 ± 9,5	1,2 ± 2,0	-	2,3 ± 1,8	-	-	-	-
Eu	0,5 ± 0,8	-	8 ± 5	-	-	-	5,3 ± 0,7	6,9 ± 1,6	-	-	-	-	1,00 ± 1,05	2,1 ± 0,5	-	-	12,3 ± 7,5
Os	-	-	-	-	-	0,5 ± 0,1	-	-	-	-	-	-	0,5 ± 0,1	-	1,8 ± 1,1	-	-
Hg	0,5 ± 0,1	-	-	-	0,5 ± 0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,7 ± 0,1	-	0,6 ± 0,0
Pb	1,4 ± 0,1	2,07 ± 0,67	1,2 ± 0,1	3,8 ± 0,1	2,8 ± 0,3	1,9 ± 0,1	15,8 ± 0,4	28,3 ± 0,3	2,9 ± 0,35	1,9 ± 0,3	3,1 ± 0,1	3,2 ± 0,1	18,1 ± 0,1	33,7 ± 0,1	177,40 ± 0,35	95,1 ± 0,7	-
Bi	0,7 ± 0,0	0,57 ± 0,12	-	-	0,63 ± 0,06	-	-	-	-	0,5 ± 0,1	-	-	-	-	-	-	-
C6H10O5 (%)	92,1 ± 0,1	92,13 ± 0,12	92,56 ± 0,46	89,9 ± 0,02	91,80 ± 0,08	93,26 ± 0,05	91,6 ± 0,2	85,75 ± 0,37	92,33 ± 0,02	92,5 ± 0,18	92,5 ± 0,1	92,0 ± 0,0	94,0 ± 0,0	92,5 ± 0,1	94,1 ± 0,0	94,10 ± 0,08	91,90 ± 0,45

Fonte: Elaboração Própria

Tabela 11 – Concentrações médias dos elementos em µg/g (ppm) e Celulose em porcentagem (%), com os respectivos desvios padrão para as amostras de Ipê e Pinus coletadas no Inverno de 2020.

	IpelZ4A	IpelZ4B	IpelZ5A	IpelZ5B	IpelZ6A	IpelZ6B	IpelC10A	IpelC10B	IpelC11A	IpelC11B	IpelC12A	IpelC12B	IpelE15A	IpelE15B	PIE16A	PIE16B
Al	221 ± 13	2512 ± 260	297,4 ± 114,7	1527 ± 10	-	-	1756 ± 269	4020 ± 434	3213 ± 653	6765 ± 544	418,3 ± 156,9	326 ± 110	1358 ± 189	805 ± 146	5526 ± 367	4250,1 ± 341,4
Si	2287 ± 43	8151 ± 413	1930 ± 282	4759 ± 56	746 ± 95	1250 ± 4	6509 ± 792	11736 ± 1598	10105 ± 2314	18723 ± 1716	2422 ± 630	2488 ± 249	5264 ± 679	3250 ± 548	12768 ± 1157	8204 ± 688
P	863 ± 6	731 ± 76	1224 ± 33	1666 ± 35	3131 ± 60	2593 ± 56	1138 ± 77	1063 ± 13	1289 ± 8	1521 ± 22	2323 ± 40	2734 ± 75	391,7 ± 21,9	287 ± 32	215 ± 6	217 ± 3
S	1400 ± 9	1239 ± 15	1156 ± 20	897 ± 5	654 ± 20	1152 ± 10	1451 ± 64	1298 ± 37	1599 ± 34	2204 ± 26	1205 ± 17	1106 ± 30	2203 ± 105	1958 ± 99	713 ± 16	696,2 ± 10,5
Cl	347 ± 119	323 ± 16	315,1 ± 45,6	1150 ± 15	398 ± 17	94,6 ± 2,3	74 ± 14	132 ± 19	116 ± 14	70 ± 23	265 ± 29	479,6 ± 20,1	244 ± 33	213 ± 15	217 ± 2	300 ± 47
K	10161 ± 164	6383 ± 23	11712 ± 285	18009 ± 371	56290 ± 643	20881 ± 129	9933 ± 505	11655 ± 505	9808 ± 138	8658 ± 115	27134 ± 2046	20755 ± 553	4152 ± 223	3092 ± 219	6070 ± 189	3785 ± 145
Ca	20584 ± 60	16087 ± 491	30243 ± 866	17614 ± 179	12747 ± 175	16828 ± 173	47823 ± 1408	33763 ± 333	31545 ± 391	31798 ± 432	23480 ± 658	23110 ± 143	33035 ± 881	31209 ± 1170	7320 ± 39	9317 ± 72
Ti	132 ± 7	476 ± 21	89,8 ± 6,1	224,1 ± 6,3	49,5 ± 1,2	74,1 ± 0,5	330 ± 20	680 ± 42	675 ± 33	1039 ± 54	161 ± 18	123 ± 2	257 ± 24	176 ± 11	493,2 ± 8,5	415 ± 15
V	-	4,4 ± 1,6	-	0,7 ± 0,4	-	-	0,5 ± 0,6	7,4 ± 0,9	9,6 ± 1,6	14,6 ± 0,6	-	-	1,2 ± 0,5	-	7,1 ± 0,2	6 ± 1
Cr	5 ± 1	11,4 ± 2,8	5,1 ± 1,2	8,3 ± 0,4	2,9 ± 0,3	3,5 ± 0,6	11,6 ± 2,0	27,2 ± 2,2	41,5 ± 1,1	41,9 ± 1,4	4,5 ± 2,2	6,3 ± 0,6	10,3 ± 1,1	9,4 ± 0,3	24,2 ± 0,4	18,0 ± 0,8
Mn	685 ± 6	363 ± 6	87,4 ± 3,4	91,0 ± 0,5	108,0 ± 0,6	190 ± 2	323 ± 19	368,8 ± 4,5	1154 ± 21	635 ± 8	763,2 ± 4,9	646,5 ± 6,4	490,8 ± 7,4	419 ± 5	89,5 ± 0,9	79,0 ± 1,4
Fe	1159 ± 40	3018 ± 26	843,5 ± 39,8	1824 ± 29	393 ± 37	588,6 ± 7,9	2324 ± 89	4789,3 ± 100,8	4965 ± 119	7366 ± 163	1356 ± 97	1021 ± 10	1841 ± 42	1538 ± 70	3756,2 ± 35,6	3088 ± 24
Co	33,5 ± 0,3	50 ± 2	42,7 ± 6,3	25,4 ± 1,6	-	18,0 ± 0,3	36,2 ± 0,6	54,4 ± 1,2	60,9 ± 1,3	77 ± 1	24,3 ± 0,5	23,9 ± 0,6	34,7 ± 0,4	33,9 ± 1,3	63,8 ± 0,7	56,8 ± 1,1
Ni	9,3 ± 0,9	10,7 ± 1,1	7,0 ± 0,4	9,2 ± 0,4	5 ± 1	4,0 ± 1,2	11,5 ± 1,4	20,9 ± 2,6	30,8 ± 1,5	31,2 ± 4,8	6,6 ± 0,3	8,1 ± 0,8	18,9 ± 0,2	16,3 ± 0,7	21,8 ± 0,3	18,4 ± 0,6
Cu	28,7 ± 0,6	24,9 ± 0,1	23,1 ± 0,2	21,1 ± 0,2	29,2 ± 0,6	46,0 ± 0,0	32,6 ± 1,0	37,8 ± 0,5	45,8 ± 0,4	69 ± 1	36,8 ± 0,1	51,4 ± 0,7	46,2 ± 0,5	49,9 ± 1,2	17,3 ± 0,5	15,8 ± 0,3
Zn	32,6 ± 0,3	27,8 ± 0,4	22,8 ± 0,2	18,2 ± 0,4	12,0 ± 0,2	17,5 ± 0,3	110 ± 2	144,7 ± 1,2	149,4 ± 0,7	275,1 ± 1,1	53,8 ± 0,6	65 ± 1	59,7 ± 0,8	82,1 ± 1,1	70,6 ± 0,2	76,0 ± 0,4
Ga	-	1,8 ± 1,0	-	-	-	-	-	2,0 ± 0,2	2,9 ± 0,1	3,5 ± 0,2	-	-	-	-	3,4 ± 0,1	2,7 ± 0,0
As	0,5 ± 0,1	1,7 ± 0,2	-	0,6 ± 0,1	-	-	1,2 ± 0,2	2,4 ± 0,2	2,9 ± 0,1	3,5 ± 0,3	0,8 ± 0,2	0,5 ± 0,0	1,4 ± 0,1	1,8 ± 0,2	8,4 ± 0,2	8,1 ± 0,3
Br	4,7 ± 0,1	4,5 ± 0,1	0,9 ± 0,0	1,9 ± 0,0	2,8 ± 0,1	2,8 ± 0,1	6,5 ± 0,1	5,5 ± 0,1	7,5 ± 0,1	7,7 ± 0,0	3,7 ± 0,1	2,6 ± 0,1	3,7 ± 0,0	3,0 ± 0,0	4,4 ± 0,1	4,2 ± 0,1
Rb	6,9 ± 0,1	5,1 ± 0,2	6,8 ± 0,0	10,5 ± 0,1	13,0 ± 0,1	4,9 ± 0,1	7,6 ± 0,1	9,3 ± 0,2	8,9 ± 0,2	10,7 ± 0,3	18,3 ± 0,3	12,1 ± 0,1	3,5 ± 0,2	3,1 ± 0,0	8,1 ± 0,1	3,6 ± 0,0
Sr	44,9 ± 0,2	35 ± 0	66,1 ± 1,1	37,2 ± 0,5	28,4 ± 0,3	38 ± 0,1	103,1 ± 1,2	57,5 ± 0,3	62,3 ± 0,2	65,0 ± 0,61	48,7 ± 0,1	47,1 ± 0,2	83,1 ± 0,9	97,9 ± 1,3	14 ± 0,1	17,8 ± 0,1
Y	-	3,9 ± 0,4	-	1,9 ± 0,0	-	-	2,4 ± 0,3	4,4 ± 0,3	4,9 ± 0,1	6,1 ± 0,2	1,4 ± 0,1	1,2 ± 0,7	-	1,9 ± 1,1	5,1 ± 0,2	3,4 ± 0,1
Zr	8,1 ± 0,7	55,5 ± 1,6	6,3 ± 0,5	18,7 ± 0,9	4,1 ± 0,1	4,7 ± 0,2	31,1 ± 1,2	68,3 ± 9,5	74,4 ± 0,5	115,9 ± 8,6	12,4 ± 0,3	10,9 ± 0,2	16,6 ± 0,6	19,1 ± 0,9	58,6 ± 3,1	35,4 ± 1,6
Cd	4,6 ± 0,5	4,3 ± 0,3	2,3 ± 1,0	3,9 ± 0,3	3,8 ± 1,3	4,8 ± 1,4	3,4 ± 0,6	3,5 ± 0,4	2,1 ± 2,1	2,0 ± 0,5	4,2 ± 0,8	5,2 ± 1,0	5,2 ± 1,1	3,3 ± 1,5	5,5 ± 1,5	5,3 ± 0,1
Sn	13,5 ± 0,9	14,4 ± 0,7	11,9 ± 7,8	4,7 ± 6,6	3,8 ± 5,4	12,7 ± 0,3	17 ± 1	15,8 ± 1,5	5,5 ± 9,5	18,1 ± 0,5	5,5 ± 9,5	-	-	14,7 ± 8,5	-	-
Ba	37,9 ± 7,6	36,8 ± 5,6	31,4 ± 5,7	40,2 ± 0,3	48,1 ± 3,2	74,1 ± 1,8	64 ± 2	75,0 ± 4,5	59 ± 5	77,0 ± 5,7	30 ± 4	30,8 ± 4,4	37,4 ± 3,3	40,9 ± 7,2	34,8 ± 7,6	28,9 ± 0,7
Eu	-	-	-	-	-	15,4 ± 0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Os	0,6 ± 0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5 ± 0,3	-	-	-	1,5 ± 0,1	1,2 ± 0,2
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	2,4 ± 0,1	2,0 ± 0,4	1,1 ± 0,3	2,2 ± 0,3	0,5 ± 0,2	1,2 ± 0,1	6,8 ± 0,3	11,4 ± 0,2	15,8 ± 0,2	16,1 ± 0,3	3,4 ± 0,1	1,9 ± 0,1	9,6 ± 0,4	10,7 ± 0,3	137,7 ± 0,7	105,1 ± 0,9
Bi	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,1	0,5 ± 0,0	-	-	-	-	0,6 ± 0,1	0,6 ± 0,2	-	-	-	0,8 ± 0,0	0,6 ± 0,1
C6H10O5(%)	96,1 ± 0,0	95,0 ± 0,0	95,8 ± 0,1	95,1 ± 0,0	92,5 ± 0,0	95,6 ± 0,0	92,86 ± 0,09	92,9 ± 0,2	93,4 ± 0,3	92,0 ± 0,2	94,0 ± 0,3	94,6 ± 0,0	95,0 ± 0,2	95,6 ± 0,2	96,2 ± 0,1	96,9 ± 0,1

Fonte: Elaboração Própria

Tabela 12 – Concentrações médias dos elementos em µg/g (ppm) e Celulose em porcentagem (%), com os respectivos desvios padrão para as amostras de Ipê e Pinus coletadas no Verão de 2021 e a amostra do Ipê de Juititaba coletada no outono de 2021.

	lpeVZ4A	lpeVZ4B	lpeVZ5A	lpeVZ5B	lpeVZ6A	lpeVZ6B	lpeVC10A	lpeVC10B	lpeVC11A	lpeVC11B	lpeVC12A	lpeVC12B	lpeVE15A	lpeVE15B	PVE16A	PVE16B	lpeJO18
Al	-	683 ± 62	960 ± 285	1339 ± 172	-	-	2638 ± 861	3766 ± 476	10180 ± 1363	5571 ± 853	638 ± 80	1101 ± 231	779,8 ± 357,4	757 ± 493	5808 ± 1043	5816 ± 1121	4733 ± 45
Si	1646 ± 65	3147 ± 295	4147 ± 887	4116 ± 660	1330 ± 408	1797 ± 68	10038 ± 3770	12954 ± 1448	32692 ± 5978	17935 ± 3348	3069 ± 383	4566 ± 940	2918 ± 1431	2902 ± 1450	12333 ± 2595	12334 ± 2986	1291 ± 477
P	582 ± 15	729 ± 25	1427 ± 37	1462 ± 27	3001 ± 183	2353 ± 107	1005 ± 62	1001 ± 29	1594 ± 15	1565,6 ± 2,7	2728 ± 35	2285 ± 119	282,2 ± 33,4	253 ± 48	182,3 ± 3,7	182 ± 16	5486 ± 697
S	916 ± 9	1179,6 ± 23,5	1157 ± 37	811 ± 13	704 ± 42	1098 ± 32	1289 ± 38	1856 ± 19	2129 ± 13	2054 ± 19	1209 ± 9	1173 ± 34	1980 ± 70	1755 ± 185	642 ± 42	567 ± 30	1309 ± 51
Cl	129 ± 10	194,2 ± 10,5	684,2 ± 26,8	914 ± 28	407,6 ± 27,9	306 ± 9	80,6 ± 22,3	151 ± 27	248 ± 78	343 ± 51	635 ± 38	442 ± 34	466 ± 66	281 ± 6	422 ± 72	333 ± 71	7223 ± 432
K	17312 ± 173	15412 ± 186	16061 ± 381	17950 ± 91	34557 ± 4467	18151 ± 684	12616 ± 379	6684 ± 265	13065 ± 526	14923 ± 208	35260 ± 1730	18251 ± 441	3723 ± 420	2758 ± 514	4759 ± 425	4820 ± 662	14666 ± 445
Ca	17634 ± 171	22045 ± 419	14684 ± 199	15579 ± 516	14931 ± 249	17778 ± 299	33779 ± 3	62445 ± 1652	32282 ± 392	32793 ± 270	18217 ± 288	26337 ± 32	28679 ± 295	30562 ± 1114	7489 ± 238	7781 ± 213	21203 ± 552
Ti	102,5 ± 0,1	222,4 ± 9,2	172,7 ± 12,2	192 ± 5	65,7 ± 20,2	89,4 ± 5,5	566 ± 107	653 ± 16	1681 ± 107	1085 ± 32	174 ± 3	234 ± 16	159 ± 35	164,3 ± 40,4	517 ± 34	560 ± 41	117 ± 4
V	-	0,9 ± 0,8	0,6 ± 0,2	1,0 ± 0,5	-	-	5,6 ± 1,7	5,6 ± 0,4	24,8 ± 2,1	15,4 ± 1,2	-	1,0 ± 0,9	-	1,2 ± 0,5	8,7 ± 0,4	7,4 ± 1,0	0,6 ± 0,4
Cr	2,1 ± 0,2	5 ± 2	9,2 ± 0,7	4,6 ± 0,7	1,8 ± 1,7	2,8 ± 0,8	22,8 ± 1,5	12,2 ± 1,6	43,4 ± 1,8	39,6 ± 2,1	7,7 ± 0,7	10,5 ± 0,2	6,7 ± 1,4	6 ± 1	22,3 ± 2,1	22,2 ± 0,4	20,3 ± 2,4
Mn	567,2 ± 16,9	621,4 ± 4,8	137,9 ± 2,6	82,2 ± 0,1	129 ± 6	182 ± 4	522 ± 3	231 ± 4	566,6 ± 15,5	788 ± 5	649 ± 17	761,2 ± 18,8	498,3 ± 5,2	524 ± 10	78,9 ± 0,7	70,9 ± 5,9	154 ± 3
Fe	838,9 ± 6,1	1616 ± 41	1411 ± 41	1625 ± 18	542,2 ± 97,1	712 ± 45	3872 ± 511	4052 ± 19	10651 ± 175	7413 ± 78	1339 ± 104	1818 ± 44	1523 ± 228	1492 ± 179	3686 ± 85	3769 ± 125	1048 ± 1
Co	36,8 ± 5,7	34,1 ± 2,6	30,6 ± 0,8	34,2 ± 12,4	10,3 ± 1,1	33,6 ± 9,8	48,2 ± 3,9	43,6 ± 1,2	103,3 ± 3,5	77,1 ± 0,3	16,4 ± 4,5	33,6 ± 2,2	36,7 ± 1,3	36 ± 1	60,2 ± 1,1	62 ± 1	38,5 ± 5,4
Ni	6,5 ± 0,6	7,6 ± 0,8	9,5 ± 0,9	6,8 ± 0,6	6,0 ± 0,7	5,5 ± 0,6	20,2 ± 1,8	12,0 ± 0,7	25,4 ± 1,1	24 ± 0	8,6 ± 0,5	12,3 ± 1,4	14,7 ± 1,1	15,3 ± 1,1	14 ± 1	13,7 ± 0,6	16,8 ± 0,3
Cu	28,8 ± 0,3	33,4 ± 0,1	25,3 ± 0,15	19,2 ± 0,1	31,4 ± 0,9	41,6 ± 0,5	37,8 ± 1,3	37,2 ± 0,9	69,4 ± 0,3	59,4 ± 0,6	35,6 ± 0,7	50,6 ± 0,1	53,8 ± 0,7	34,5 ± 0,8	15 ± 1	13,4 ± 1,2	37,9 ± 0,6
Zn	22,7 ± 0,2	25,5 ± 0,4	21,4 ± 0,1	16,2 ± 0,0	14,1 ± 0,6	17,7 ± 0,3	123,3 ± 3,8	146,5 ± 1,8	257,4 ± 3,0	214,7 ± 2,9	48,1 ± 1,3	69,3 ± 0,4	74,5 ± 1,8	49 ± 1	65 ± 1	51,2 ± 8,5	13,7 ± 0,1
Ga	-	-	-	-	-	-	1,6 ± 0,2	1,2 ± 1,1	4,7 ± 0,3	3,3 ± 0,1	-	-	-	-	2,6 ± 0,2	2,3 ± 0,0	-
As	-	0,9 ± 0,1	0,7 ± 0,0	0,7 ± 0,0	-	-	1,9 ± 0,2	2,3 ± 0	3,8 ± 0,1	3,1 ± 0,2	0,9 ± 0,1	0,9 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,3 ± 0,1	7,5 ± 0,3	6,9 ± 0,6	0,6 ± 0,2
Br	3,7 ± 0,0	4,2 ± 0,0	1,4 ± 0,0	2,1 ± 0,0	2,5 ± 0,1	2,1 ± 0,1	6,7 ± 0,0	7,1 ± 0,0	6,6 ± 0,0	8,2 ± 0,1	4,3 ± 0,3	2,0 ± 0,0	4,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	4,2 ± 0,1	3,2 ± 0,7	42,5 ± 0,6
Rb	10,4 ± 0,0	10,4 ± 0,2	7,9 ± 0,1	10,5 ± 0,1	8,9 ± 0,2	5,1 ± 0,1	10,1 ± 0,5	8,4 ± 0,2	18,7 ± 0,2	15,6 ± 0,3	22,8 ± 0,1	10,4 ± 0,0	4 ± 0	3,5 ± 0,1	5,8 ± 0,0	7,4 ± 1,1	13,7 ± 0,3
Sr	39,0 ± 0,1	46,7 ± 0,0	32,4 ± 0,1	31,2 ± 0,0	31,5 ± 0,1	42,0 ± 0,3	61,6 ± 0,9	135,7 ± 1,3	71,3 ± 0,5	70,4 ± 0,1	36,0 ± 0,1	50,6 ± 0,2	80,7 ± 0,6	82,0 ± 1,2	13,2 ± 0,2	17,3 ± 2,4	131,8 ± 0,5
Y	-	-	-	1,7 ± 0,1	6,7 ± 3,9	-	4,1 ± 0,2	4,4 ± 0,2	11,8 ± 0,4	7,5 ± 0,0	1,1 ± 0,2	1,7 ± 0,0	2,4 ± 0,0	-	4,3 ± 0,1	5,8 ± 1,4	0,8 ± 0,6
Zr	6,9 ± 0,3	25,2 ± 0,8	11,8 ± 0,5	21,0 ± 1,7	5,0 ± 0,3	7,9 ± 2,4	76,0 ± 7,8	72,6 ± 0,9	271,7 ± 7,9	142 ± 4	10,2 ± 0,3	21,1 ± 1,4	23,2 ± 2,6	18,6 ± 1,1	58,8 ± 0,8	79,5 ± 16	7,6 ± 0,3
Cd	4,7 ± 0,2	4,4 ± 0,6	4 ± 1	3,9 ± 0,6	4,5 ± 0,8	5,4 ± 1,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,1 ± 1,2	4,9 ± 1,7
Mo	-	-	-	-	-	-	2,3 ± 1,7	2 ± 1	3,0 ± 1,8	4,9 ± 1,2	5,2 ± 1,3	4,5 ± 1,2	4,9 ± 1,0	4,1 ± 0,5	5,4 ± 1,6	5,1 ± 1,0	-
Sn	9,1 ± 7,9	-	-	13,7 ± 1,9	14,0 ± 1,5	15,2 ± 0,48	5,9 ± 10,2	11,8 ± 10,3	22,5 ± 1,6	13,7 ± 11,9	4,8 ± 8,4	16,5 ± 0,7	-	15,7 ± 1,1	14,1 ± 8,5	15,9 ± 9,4	14,7 ± 0,6
Ba	38,5 ± 3,4	38,4 ± 1,8	34,3 ± 3,1	41,4 ± 3,6	55,3 ± 6,0	82,9 ± 5,6	70 ± 8	78,2 ± 8,8	109 ± 12	84,0 ± 6,5	34,6 ± 1,8	43,1 ± 0,6	46,3 ± 3,9	48,9 ± 7,8	28,2 ± 11,4	31 ± 2	19,0 ± 7,7
Sm	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8 ± 1,4	-	-	-	-	-	7,8 ± 1,4	9 ± 3	-
Eu	1,9 ± 3,4	-	-	2,6 ± 4,5	23,3 ± 4,9	15,2 ± 4,8	2,7 ± 0,5	2,37 ± 0,8	6,5 ± 1,0	5,9 ± 0,7	1,3 ± 0,8	1,07 ± 0,6	1,6 ± 0,3	1,7 ± 0,1	2,6 ± 0,7	3,6 ± 1	-
Os	-	0,5 ± 0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pb	0,6 ± 0,3	1,7 ± 0,2	1,8 ± 0,0	1,5 ± 0,0	1,0 ± 0,4	1,0 ± 0,0	9,9 ± 0,4	10,1 ± 0,6	22,8 ± 0,7	20,0 ± 0,4	3,2 ± 0,2	3,2 ± 0,1	7,5 ± 0,4	6,5 ± 0,1	116,6 ± 1,4	78 ± 22	0,6 ± 0,1
Bi	-	0,5 ± 0,2	-	-	0,5 ± 0,0	0,5 ± 0,1	-	-	1,0 ± 0,3	1,3 ± 0,3	-	0,5 ± 0,1	-	-	-	-	-
C6H10O5(%)	96 ± 0	95,3 ± 0,0	95,8 ± 0,1	95,5 ± 0,0	94,5 ± 0,9	95,7 ± 0,0	93,3 ± 0,5	90,5 ± 0,3	89,3 ± 0,7	91,0 ± 0,0	93,5 ± 0,1	94,2 ± 0,2	95,8 ± 0,2	95,8 ± 0,4	96,3 ± 0,4	96,3 ± 0,4	93,5 ± 0,7

Fonte: Elaboração Própria

Os dados obtidos via EDXRF mostram a presença dos seguintes elementos químicos encontrados nas cascas das plantas: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Cd, Sn, Ba, Sm, Eu, Os, Hg, Pb, Bi e para os solos foram encontrados os seguintes elementos químicos: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cd, Sn, Ba, Eu, Yb, Hg, Pb e Bi.

Em todas as amostras de cascas analisadas foram encontradas em média 93% de celulose, sendo que os 7% restantes representam os demais elementos químicos de interesse deste estudo. As variações encontradas nas concentrações dos elementos, provavelmente estão relacionadas com a espécie em estudo, localidade onde a espécie se encontra, estação do ano em que foi feita a coleta, altura da coleta, poluição ambiental no local da coleta, dentre outras interferências possíveis.

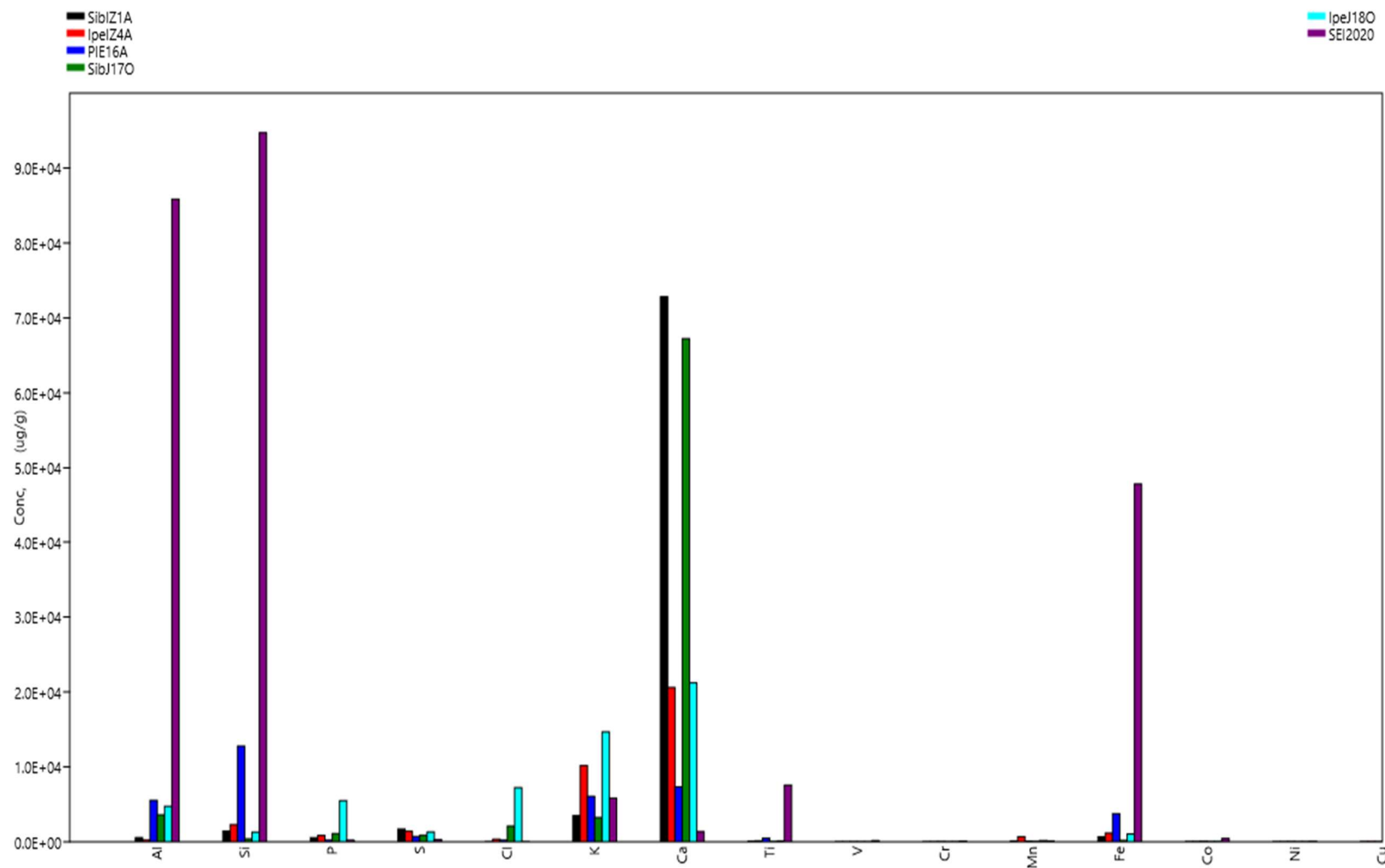
Segundo Bilo *et al.* (2017) e Lippo, Poikolainen e Kubin (1995), a idade, espécie, saúde, período reprodutivo, variações climáticas: como temperatura, precipitação e o tipo de substrato, interferem na absorção de elementos químicos pelas plantas. E, a absorção da casca se altera conforme essas características (CHRABAŚCZCZ; MRÓZ, 2017).

A Figura 16 mostra para os espécimes analisados neste trabalho, isto é, Sibipirunas, Ipês, Pinus, Sibipiruna e Ipê de Juquitiba e Solos, quais são os principais elementos químicos associados a estes espécimes.

Analisando a Figura 16, as Sibipirunas possuem muito Ca quando comparada com os Ipês e Pinus, por outro lado, os Ipês e Pinus acumulam muito mais K do que as Sibipirunas. Esse mesmo comportamento é seguido pelos espécimes analisados provenientes da Mata Atlântica, onde sugere-se que possa ser uma característica inerente destes espécimes. Outra característica é o Pinus acumular muito mais Silício e Ferro, quando comparado aos demais espécimes, podendo ser uma característica deste espécime.

Os solos, conforme exposto na Figura 16 apresentam concentrações altas de Si, Al, Fe e Ti em ordem decrescente de concentração, o que já era esperado, pois na maioria dos solos estes elementos aparecem em altas concentrações. Por fim, verifica-se que a amostra de Ipê coletada na cidade de Juquitiba (Mata Atlântica) apresentou níveis acima da média dos elementos Cl e P.

Figura 16 – Concentração dos principais elementos químicos encontrados nos diferentes espécimes de plantas e solo estudados neste trabalho. Na abscissa temos os elementos químicos e na ordenada a concentração destes elementos.



Legenda: barra preta Sibipiruna, barra vermelha Ipê, barra azul escuro Pinus, barra verde Sibipiruna de Juquitiba, barra azul claro Ipê de Juquitiba e barra rocha solo. Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

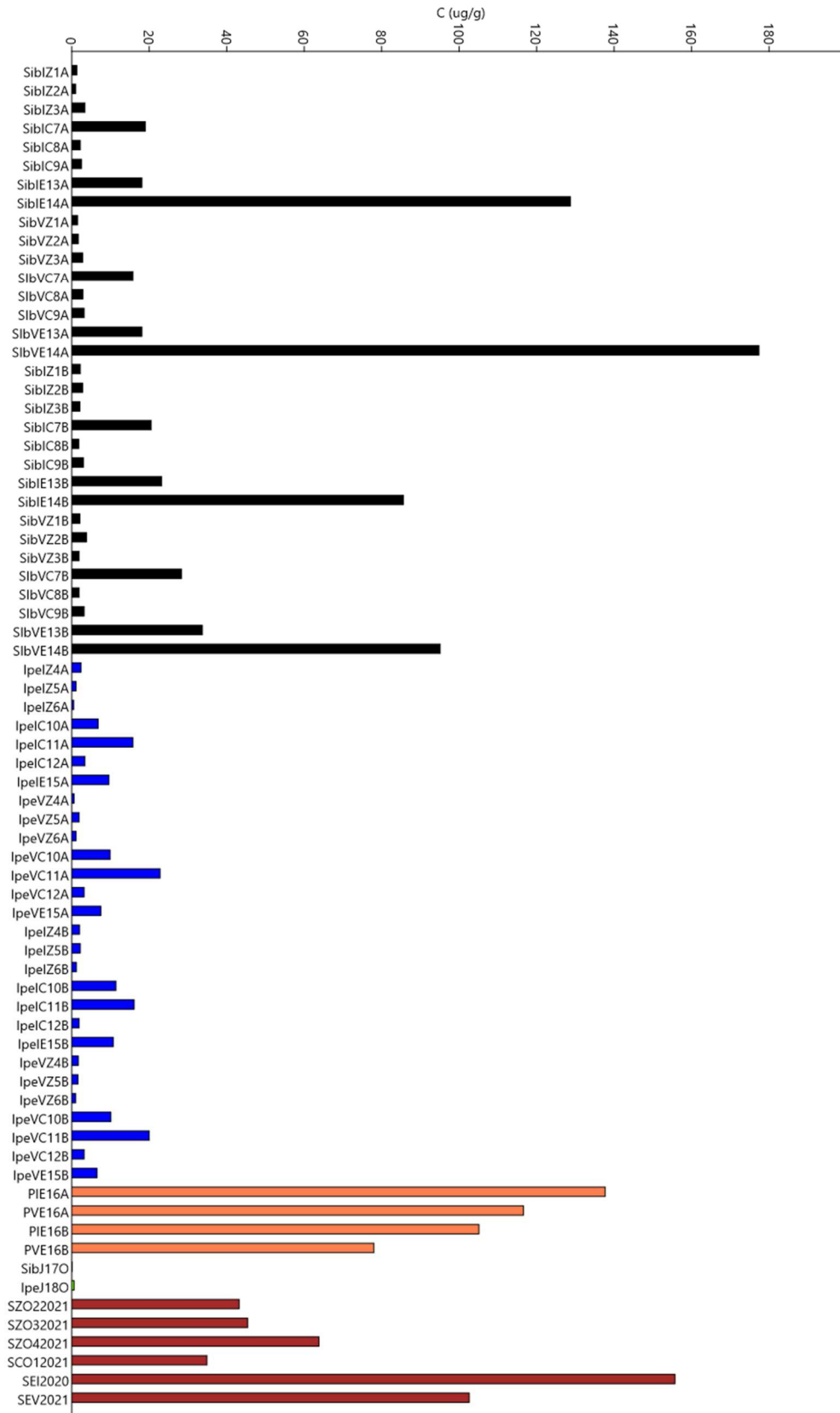
Uma possível explicação para concentrações de cloro mais altas nos espécimes coletados na Cidade de Juquitiba, seria a presença de aerossol marítimo, ou seja, devido à proximidade da cidade com o Oceano Atlântico, o Cl presente na água do mar, evapora-se e deve ser carregado pelas correntes de ar até esta localidade (MOREIRA, 2015). No caso do elemento P, não temos dados suficientes para explicar as concentrações mais altas deste elemento, encontrado no Ipê da Cidade de Juquitiba.

Nesta análise geral, os elementos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe e Sr aparecem em concentrações médias ($\sim 100 \mu\text{g/g}$) ou altas ($\sim 10000 \mu\text{g/g}$), enquanto os elementos V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Y, Zr, Nb, Cd, Mo, Sn, Ba, Sm, Eu, Os, Yb, Hg, Pb e Bi aparecem em baixas concentrações ($\sim 10 \mu\text{g/g}$) ou traço ($\sim 1 \mu\text{g/g}$) (baixíssima). Chagas, (2013) estudando anéis de crescimento de Ipês e Sibipirunas encontraram comportamentos similares nas concentrações de Ca, K e Si, o que corrobora com esse estudo.

O Nióbio (Nb) e o Itérbio (Yb) apareceram apenas nas amostras de solos. O Mercúrio aparece na maioria das amostras apenas como traço ($< 1 \mu\text{g/g}$), com exceção dos Pinus onde não foi encontrado Hg. Porém, os Pinus apresentaram Arsênico (As) acima da média, quando comparado aos demais espécimes. Por fim, mostramos na Figura 17 como o elemento Chumbo (Pb) se distribui nas diferentes amostras analisadas.

O Pb não foi detectado nas amostras de plantas da Mata Atlântica, indicando claramente que sua presença está intimamente ligada com a atividade humana. Chumbo em concentrações acima de $30 \mu\text{g/g}$ já pode ser considerado excessivo ou tóxico para a maioria das plantas, segundo dados da Tabela 3. Vives *et al.* (2006) relata que a absorção do Pb para Sibipirunas está associada ao pH, ou seja, a acidez dos solos, quanto mais ácidos maior a absorção de Pb pela planta. O que pode ser um indicativo dos solos dessa região e da presença do elemento nestes solos.

Figura 17 – Concentração do elemento Chumbo nas diferentes amostras de plantas e solo. Na abscissa temos os espécimes e na ordenada a concentração em $\mu\text{g/g}$.



Legenda: barras pretas Sibipirunas, barras azuis Ipês, barras corais Pinus, barras marrons Solos.
Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Mostramos na Tabela 13 os limites máximos permitidos (LMP) preconizados pela Farmacopeia Brasileira, 6ª edição (BRASIL, 2022) para alguns elementos que se ingeridos em excesso podem trazer riscos à saúde humana.

Tabela 13 – LMP da concentração de elementos químicos pela Farmacopeia Brasileira 6ª Edição quando em uso oral.

Elemento	Uso Oral Limite Máximo (µg/g)
Arsênio (As)	1,5
Cádmio (Cd)	0,5
Chumbo (Pb)	1,0
Mercúrio (Hg)	1,5
Crômio (Cr)	25
Cobre (Cu)	250
Manganês (Mn)	250
Molibdênio (Mo)	25
Níquel (Ni)	25
Platina (Pt)	10
Vanádio (V)	25

Fonte: BRASIL, (2022) Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/farmacopeia/farmacopeia-brasileira>. Acesso em 27/04/2022.

Analizando-se a Figura 17 verifica-se que alguns espécimes de plantas e solo (SibIE14A, SibVE14A, SibIE14B, SibVE14B, SibIE13A, SibVE13A, SibIE13B, SibVE13B, todos os Pinus e as amostras de solo SEI2020, SEV2021) apresentaram altas concentrações de Pb, algumas maiores que 90 µg/g. Verificamos que todas estas amostras tem uma característica em comum, ou seja, todas foram coletadas em Sorocaba, no Bairro Éden, na Av. Independência próxima a antiga fábrica de baterias automotivas Saturnia e na Estrada Aurelia Luiza M. Zanon. Na fabricação de baterias automotivas os principais elementos usados na reação de óxido-redução para a produção de energia é o Chumbo metálico (Pb) e o Óxido de Chumbo (PbO₂), além do Ácido Sulfúrico (H₂SO₄), explicando desta forma porque este grupo (Sib13, Sib14 e Pinus-16) apresentam altas concentrações do metal pesado Pb.

Também verifica-se que algumas espécimes de plantas e solos (SibIC7A, SibIC7B, SibVC7A, SibVC7B, IpêIC10A, IpêIC10B, IpêVC10A, IpêVC10B, IpêIC11A, IpêIC11B, IpêVC11A, IpêVC11B e SCO12021) do Centro, especificamente do Canteiro Central da General Carneiro, nº 600, apresentaram altas concentrações de Chumbo, algumas maiores que 20 µg/g. SOUTO-OLIVEIRA *et al.* (2019), em estudo com isótopos para a cidade de São Paulo, encontrou assinatura positiva da presença de Chumbo ligada ao tráfego intenso de veículos, pela presença do elemento na gasolina, que apesar do uso ser proibido seu resíduo continua na atmosfera e na

poeira das cidades. O elemento também é associado ao cimento usado na construção, as fábricas de cimento e ao manuseio inadequado de baterias, informações essas que justificam a presença do Pb nessas amostras.

5.2 Análise por Componente Principal (PCA) e Agrupamentos

Tabela 14 – Análise dos componentes principais, em análise de variância-covariância, para as amostras de cascas de Pinus, Ipês, Sibipirunas e Solos, com os elementos e as porcentagens de variância e acumuladas.

	PC 1	PC 2	PC 3
Al	0,499	0,193	-0,185
Si	0,732	0,266	0,185
P	0,011	-0,023	0,049
S	-0,006	0,012	0,002
Cl	0,020	-0,009	0,029
K	0,087	-0,290	0,914
Ca	-0,337	0,891	0,294
Ti	0,043	0,018	-0,018
V	0,001	0,000	-0,001
Cr	0,001	0,000	-0,042
Mn	0,001	-0,004	0,002
Fe	0,303	0,114	-0,077
Co	0,003	0,001	-0,001
Ni	0,000	0,368	0,000
Cu	0,000	-0,821	0,763
Zn	0,000	0,001	0,000
Ga	0,000	0,573	-0,364
As	0,000	0,301	0,000
Br	0,607	-0,264	-0,885
Rb	0,000	-0,714	0,002
Sr	-0,001	0,002	0,000
Y	0,000	0,484	0,000
Zr	0,004	0,002	-0,001
Nb	0,000	0,432	-0,174
Cd	0,134	0,052	-0,106
Mo	-0,062	-0,050	-0,104
Sn	0,777	0,000	0,000
Ba	0,001	0,000	0,002
Sm	0,000	0,768	0,000
Eu	-0,011	-0,305	0,406
Os	-0,020	-0,035	-0,045
Yb	0,000	0,440	0,000
Hg	0,039	0,005	0,072
Pb	0,000	-0,276	-0,002
%Variância	77,42	16,90	4,57
%Acumulada	77,42	94,32	98,89

Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.08.

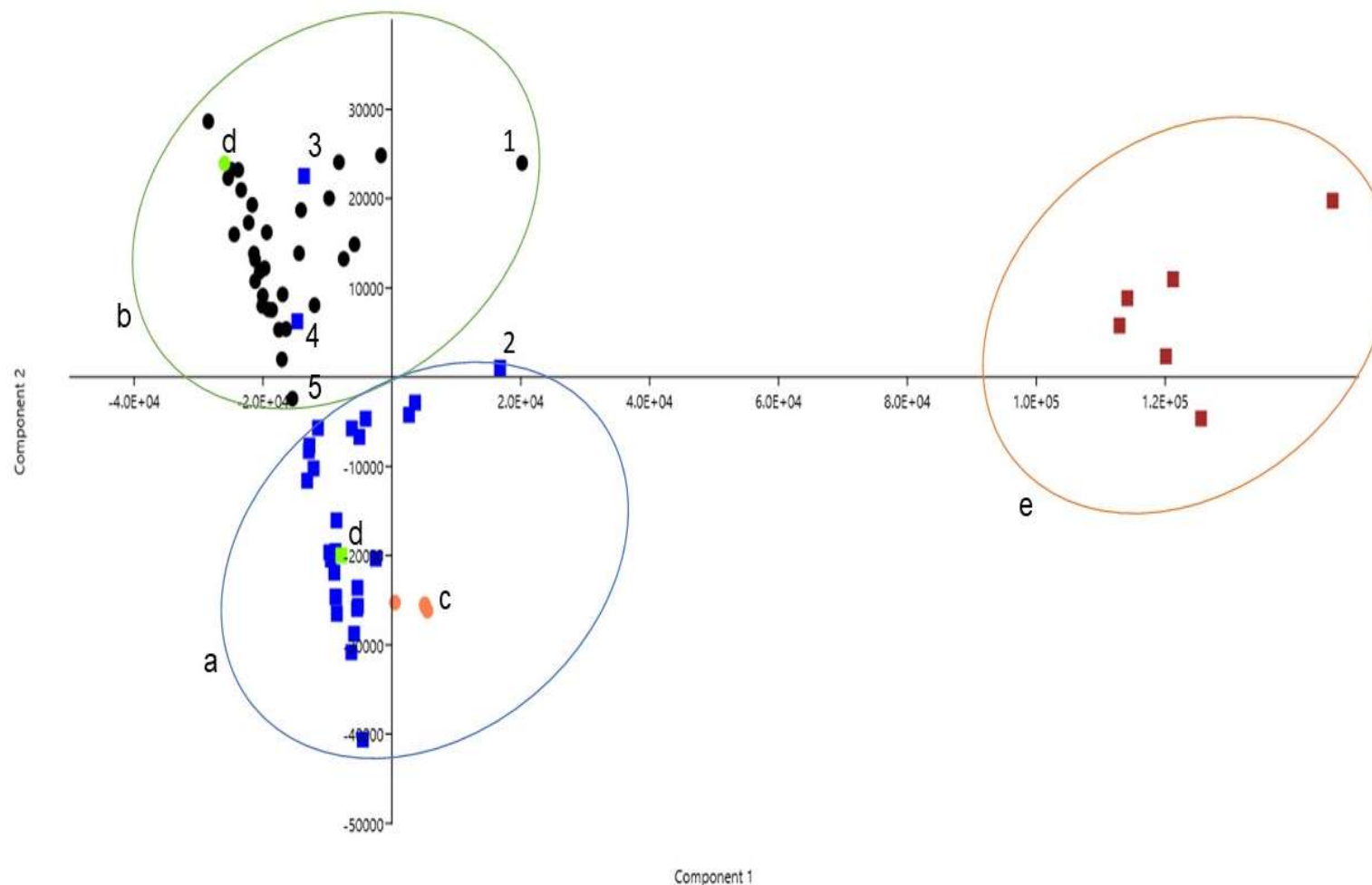
Como discutido na parte teórica, a análise via PCA (Análise por Componente Principal) deve ser utilizada quando a mesma consegue reduzir o número de variáveis necessários para se interpretar os resultados. Usando-se PCA para as cascas de Ipês, Pinus, Sibipirunas e Solos, verificou-se que toda variância acumulada de 98,88% pode ser explicada pelos três componentes principais, o primeiro componente (PC1) representando 77,4%; o segundo componente (PC2) representando 16,9% e o terceiro componente (PC3) representando 4,6% da variância, conforme mostra a Tabela 14.

Analisando os componentes principais mostrados na Tabela 14, verifica-se que os elementos Si e o Sn são as variáveis mais representativas do PC 1, o Ca, Cu, Rb e Sm os elementos mais representativos do PC 2 e os elementos K e Br os mais representativos para o PC 3. Ribeiro *et al.* (2017) sugerem que os elementos encontrados no mesmo Componente Principal (PC) provavelmente têm a mesma fonte de origem.

A Figura 18 mostra o resultado obtido da análise via PCA, quando incluímos tudo que foi medido neste trabalho, ou seja, plantas e solo. Verifica-se que o PCA consegue separar claramente alguns grandes grupos, como por exemplo: a) Ipês; b) Sibipirunas; c) Pinus, d) cascas de arvores coletadas na Mata Atlântica e e) solos.

A Figura 18 mostra três blocos, os quais separam o solo (quadrado fechado marrom), das amostras de Ipês+Pinus (quadrado fechado azul e círculo fechado laranja), das amostras de Sibipirunas (círculo fechado preto). Os Pinus poderiam ser considerados como um subgrupo junto com os Ipês. A Figura 18 mostra ainda que duas amostras de Ipê (identificadas na Figura 18 pelos números 3 e 4) coletadas no Centro de Sorocaba (IpeIC10A e IpeVC10B), mais especificamente no canteiro central da Av. General Carneiro, na altura do número 600, encontra-se no grupo das Sibipirunas, esse fato, em parte pode ser atribuído as altas concentrações de Ca encontradas nas Sibipirunas e nesses Ipês em particular, conforme é mostrado a Figura 19.

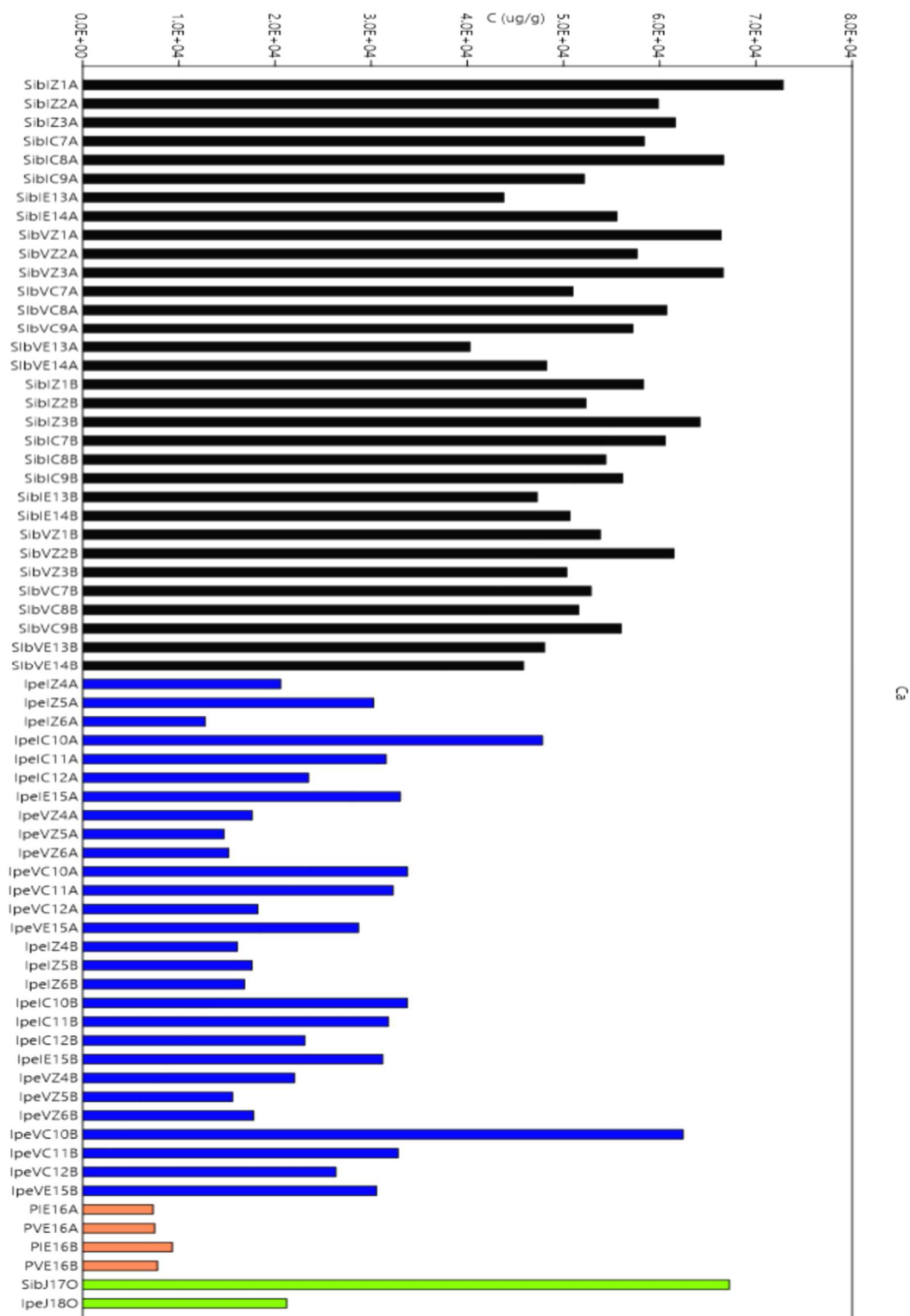
Figura 18 – Gráfico de PCA, com PC 1 no eixo x e PC 2 no eixo y, com as separações em três grandes grupos amostrados: a) Ipês; b) Sibipirunas; c) Pinus, d) Cascas coletadas na Mata Atlântica e e) solos.



Legenda: *● (círculo fechado preto) Sibipiruna; ■ (quadrado fechado azul)= Ipê; ● (círculo fechado laranja)= Pinus. *■ (quadrado fechado marrom)= Solos. *● (círculo fechado verde) Sibipiruna Juquitiba e ■ (quadrado fechado verde) = Ipê Juquitiba

Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

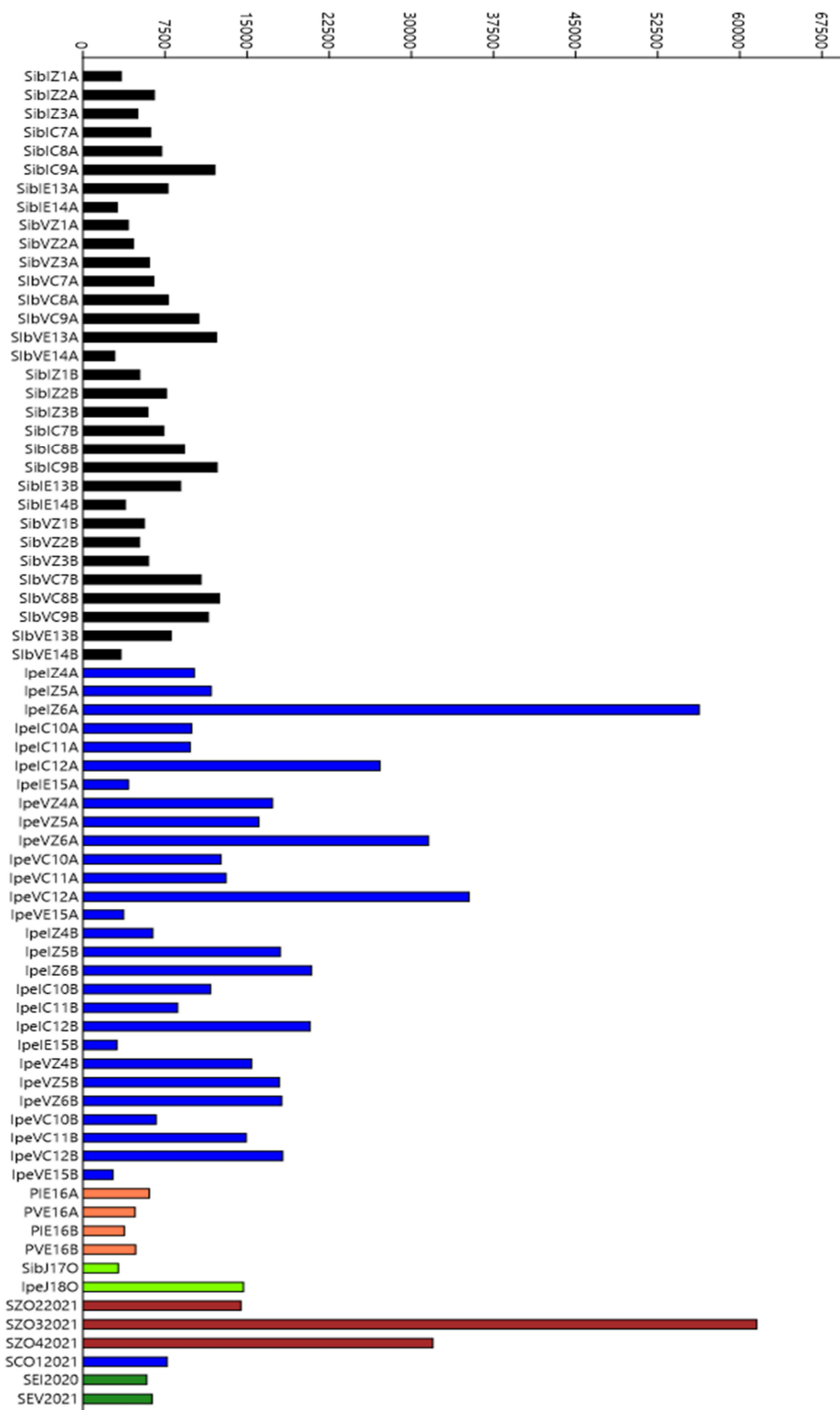
Figura 19 – Concentração de Cálcio nas amostras de Sibipirunas, Ipês, Pinus e dos Ipê e Sibipiruna de Juquitiba



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Na Figura 20 observa-se a distribuição de concentrações de K, para os espécimes amostrados, e as maiores concentrações para as amostras de Ipês e nos solos do Zoológico.

Figura 20 – Concentração de Potássio nas amostras de Sibipirunas, Ipês, Pinus e dos Ipê e Sibipiruna de Juquitiba e dos Solos



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Vives *et al.* (2005) propuseram que a maior concentração do elemento Ca está no interior do tronco das árvores, apresentando redução de concentração em direção

as cascas, com baixa mobilidade na planta, visto que o Ca não tem mobilidade pelo floema (sistema de vasos responsável pela distribuição de seiva elaborada pela planta) e sua absorção e distribuição pela planta fica por conta da absorção pelas raízes e distribuição via xilema (sistema de vasos responsáveis pela distribuição de seiva bruta: água e sais minerais do solo para as planta), bem diferente das concentrações de K, que pode ser transportado com facilidade pelo floema e xilema. (FAQUIN, 2005). O que sugere que as concentrações de Ca encontradas nesse experimento são de origem atmosféricas e não de absorção pelos solos.

O Ca e o K são macronutrientes essenciais ao desenvolvimento das plantas. O Ca é um constituinte estrutural da lamela média e tem a importante função de sinalizador ou mensageiro secundário em resposta a estímulos ambientais e o K está associado as funções de regular o potencial osmótico das plantas, respiração e fotossíntese (EVERT; EICHHORN, 2014), o que sugere que esses elementos estão presentes em todos os órgãos e fases do desenvolvimento da planta, e quanto mais jovem for o indivíduo e maior a disponibilidade dele no ambiente, maior pode ser a concentração presença na amostra coletada, como podemos supor que aconteceu com o IpelZ6A, que é um espécime jovem, em solo com alta concentração de K, conforme Figura 20.

Os Ipês e o Pinus caem no mesmo grupo por apresentarem a mesma razão entre as concentrações de Cálcio e Potássio ($R=Ca/K$), sendo esta razão para os Ipês é igual a 1,66 e para os Pinus 1,64 (valores obtidos através da concentração média usando todos os exemplares de cada espécime). Como já discutido anteriormente, as concentrações de Ca e K são as variáveis mais relevantes para distinguir os diferentes espécimes de plantas.

Vives *et al.* (2005) observaram que o K pode ser translocado em Pinus, das partes mais velhas para as mais novas, o que explica as concentrações e pode sugerir o mesmo comportamento para os Ipês, corroborando com o observado na Figura 20.

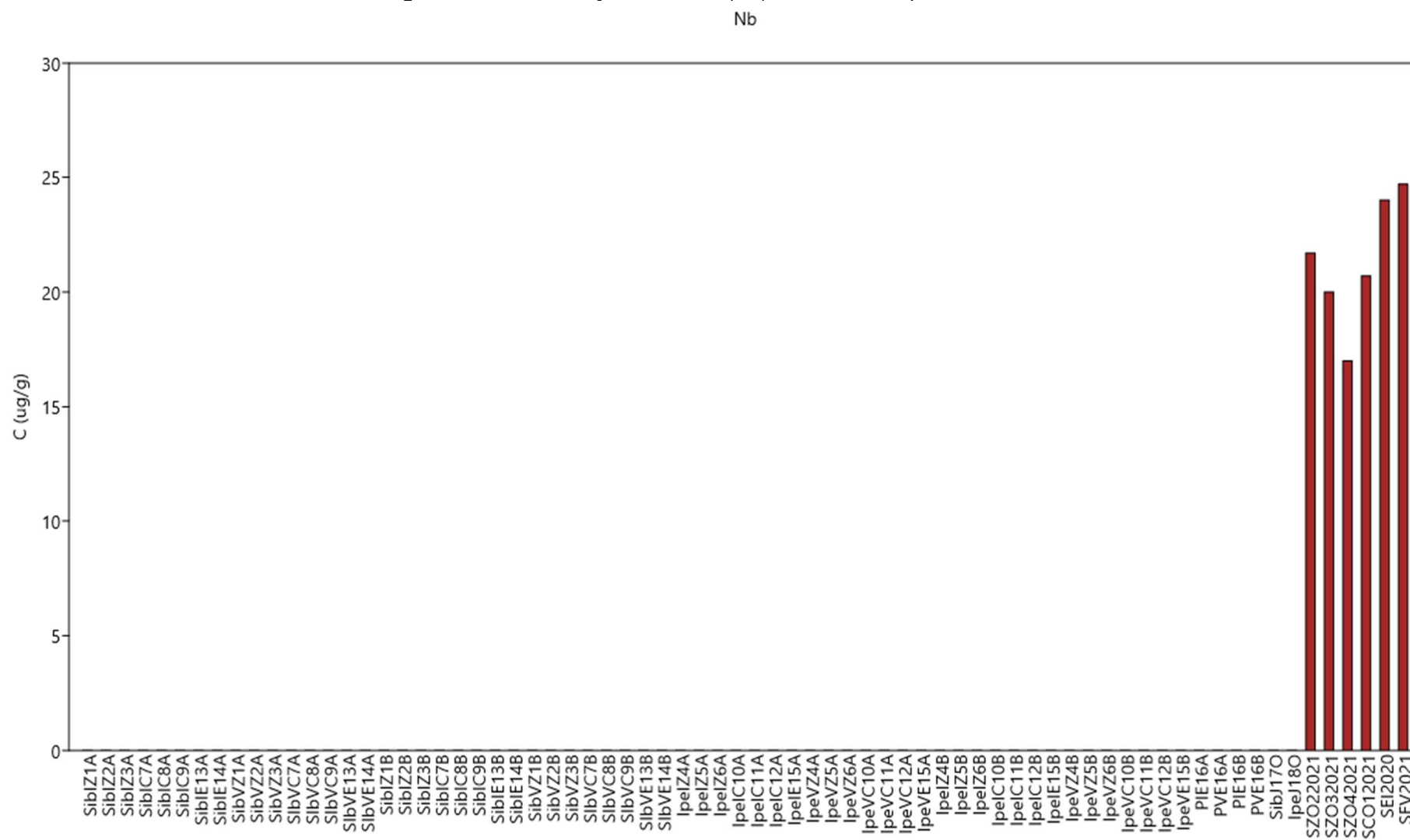
O solo forma um grupo separado das plantas devido à presença em abundância dos elementos Si, Al, Fe e Ti os quais aparecem em menor concentração nas plantas. Wastowski *et al.* (2010), analisou através de EDXRF amostra de solos agroflorestais e encontrou 16 elementos químicos: Si, Fe, Al, Ti, S, Ca, Mn, V, K, P, Zr, Cu, Cr, Zn, Nb e Y em concentrações decrescentes respectivamente, diferindo desse experimento pois concentração de Al é maior e provavelmente por se tratar de solos antrópicos.

Os espécimes indicados pelos números 1 e 2 na Figura 18 (SibVC7B e IpeVC11A respectivamente), estão deslocadas do Centro de seus respectivos grupos, por apresentarem maiores concentrações de Si, Al, Fe em comparação as demais Sibipirunas e Ipês. Ambas se encontram no canteiro central da General Carneiro e a alta concentração desses elementos químicos, nos solos, pode estar influenciando esse comportamento.

Os solos urbanos são diferentes dos rurais, por serem contaminados por metais pesados, resíduos industriais e da construção civil. A vida da árvores também é aquém de sua capacidade de sobrevivência em ambiente natural, devido as características dos solos urbanos, incluindo compactação, baixa permeabilidade para infiltração de água, águas contaminadas, sendo comum encontrar Cu, Pb, Cd, Ni, Zn, Hg (PEDRON *et al.*, 2004).

Echart e Cavalli-Molina (2001), descreveram que a presença do alumínio nos solos, conseqüentemente nas plantas, reduz a mobilidade do Ca pela planta, interferindo inclusive na formação das raízes, porém existem espécimes que são resistentes a toxicidade de Al.

O solo também apresenta o elemento Nióbio (Nb) não encontrado nas plantas, conforme mostra a Figura 21. A abundância do elemento na crosta é de 24 µg/g, com forte relação com os elementos químicos Ta (Tântalo), Fe, Zr, Ti e Mn, podendo ser absorvido pelas plantas, devido sua mobilidade em água, mas dificilmente é encontrado em plantas e quando aparece as concentrações são menores que 10 µg/g (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001b), corroborando com as observações deste experimento.

Figura 21 – Concentração de Nióbio (Nb) nas diferentes plantas e solos.

Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

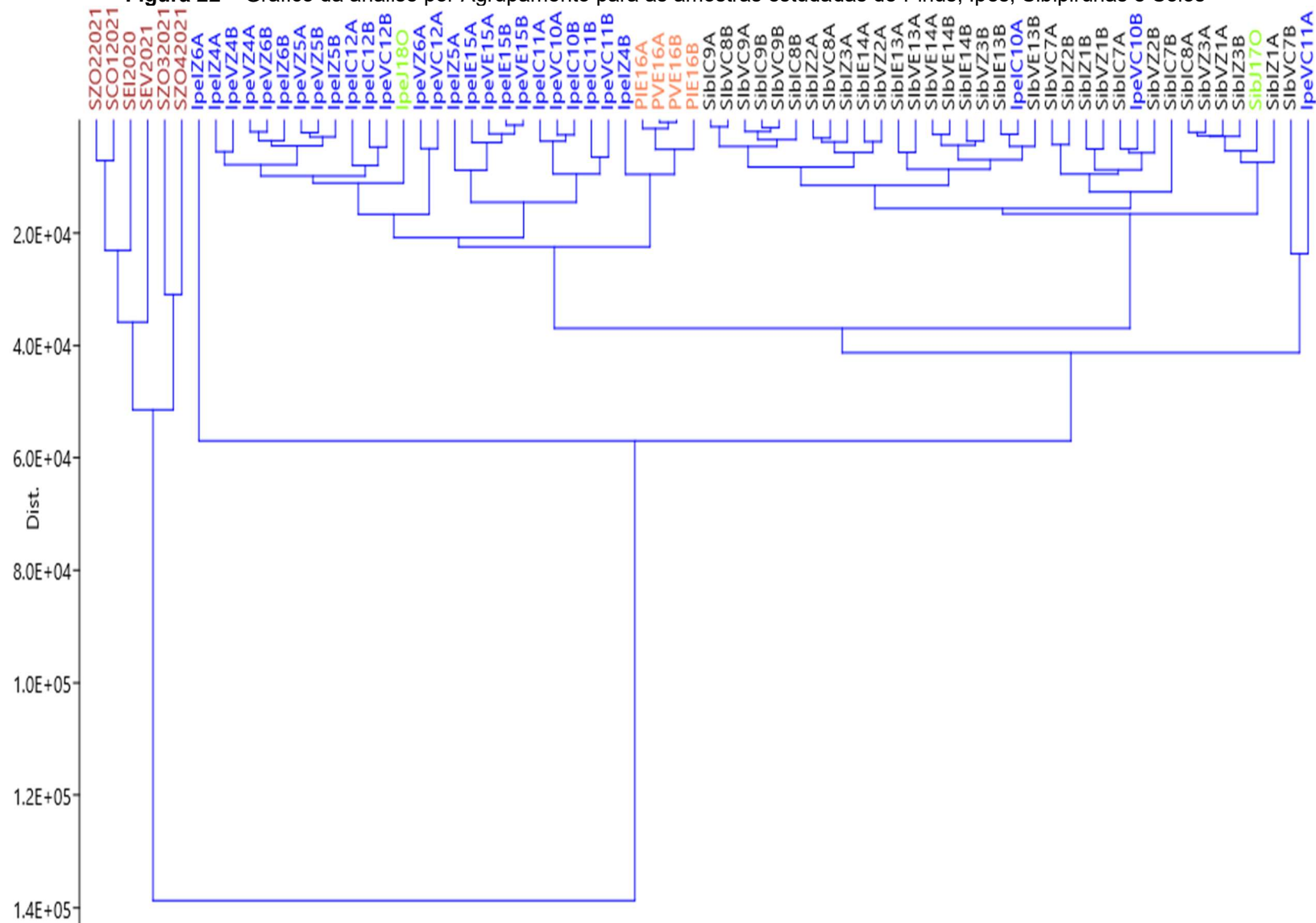
As amostras de Mata Atlântica (círculo fechado verde= Sibipiruna e quadrado fechado verde = Ipê), representadas pela letra d na Figura 18, apresentaram os mesmos padrões de comportamento da maioria dos espécimes, ou seja, o Ipê se manteve no grupo dos Ipês e a Sibipiruna no grupo das Sibipirunas, indicando a tendência já relatada dos espécimes em absorver ou não os elementos quando estes estão disponíveis, ou seja, os Ipês têm a tendência de absorver K e as Sibipirunas Ca.

A análise por Agrupamento para o conjunto solo, Ipês, Pinus e Sibipirunas corroboram os resultados obtidos via PCA, como pode ser observado na Figura 22, onde se observa a formação de 3 grandes grupos, mais o subgrupo dos Pinus, um com os solos e demais com as plantas (Sibipirunas, Ipês e Pinus). A mesma exceção já relatada anteriormente aparece na análise por Agrupamento, ou seja, as amostras de Ipês (IpeC10A e IpeVC10B) aparecem junto com as Sibipirunas, por apresentarem muito Ca. Na análise por Agrupamento ainda é possível verificar na Figura 22 que a amostra IpeVC11A aparece no agrupamento das Sibipirunas, informação que não aparecia de forma clara na análise via PCA.

Uma análise mais detalhada da Figura 22 verificamos que existe um grupo de amostras com alguma similaridade, são elas: Ipe10, Ipe11 e Sib7 (independente da estação do ano e da altura da coleta). Todas estas amostras foram coletadas na região Central de Sorocaba, na Av. General Carneiro, altura do nº 600. As Figuras 23-25 comparam estas três amostras com sua respectiva parceira de Mata Atlântica, a qual servirá de referência, a fim de verificarmos se existem elementos em concentrações muito diferentes daqueles encontrados na Mata Atlântica.

Apenas um grupo de elementos com concentrações mais altas foram escolhidos para fazer as comparações. Verifica-se que os elementos que excedem a amostra de referência (Mata Atlântica) são para o Ipê nº 10 a) Si, S, Ca, Ti, Mn e Fe; para o Ipe nº 11 b) Al, Si, S, Ca, Ti, Mn e Fe e para a Sibipiruna nº 7 c) Al, Si, S, K, Ti, Mn e Fe.

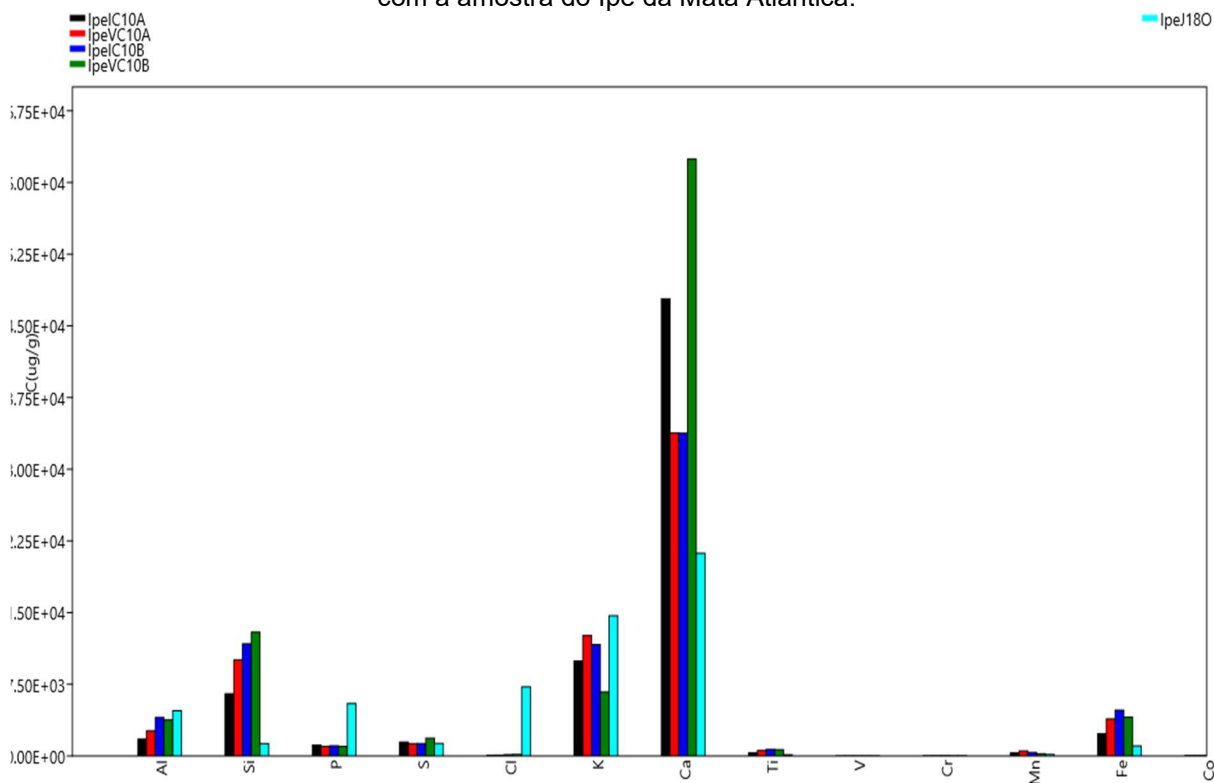
Figura 22 – Gráfico da análise por Agrupamento para as amostras estudadas de Pinus, Ipês, Sibipirunas e Solos



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

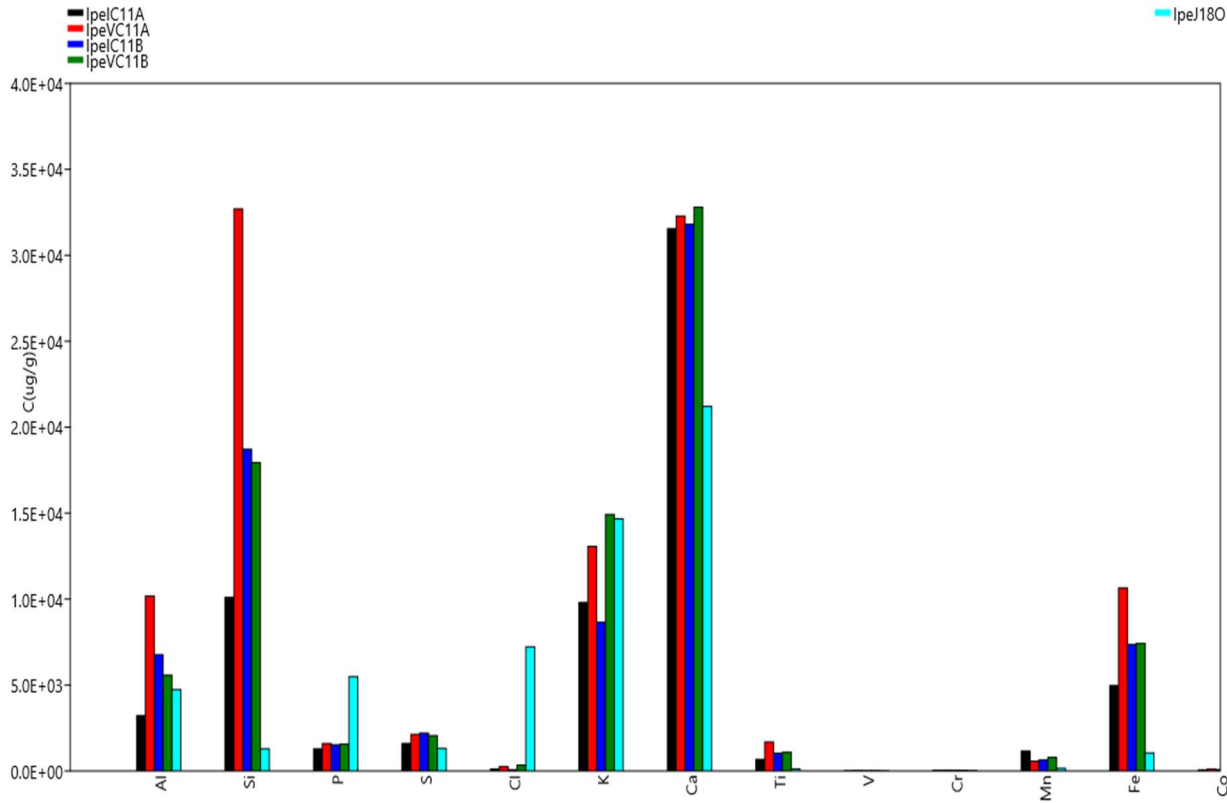
Segundo Adachi e Tainosho (2004), as principais substâncias oriundas da poeira do desgaste dos freios dos automóveis são: Al, Si, S, Ti, Fe, Cu, Sb, S, Ba e Zr. Os elementos que aparecem em concentrações mais baixas, como o S, Cu, Ba e Zr não foram mostrados nas Figuras 5.2.6, 5.2.7 e 5.2.8, porém conforme mostra a Figura 5.2.9, estes elementos também aparecem nas amostras de Ipe10, Ipe11 e Sib7. O elemento Antimônio (Sb) não foi incluído neste trabalho e, portanto, não foi possível mensurá-lo neste experimento. O elemento S, por apresentar concentração mais alta iria mascarar a presença dos demais elementos mostrados na Figura 26, por isso não foi incluído na figura, mas o elemento segue o mesmo comportamento dos demais apresentados.

Figura 23 – Concentração de alguns elementos químicos para a amostra de Ipê nº 10 comparado com a amostra do Ipê da Mata Atlântica.



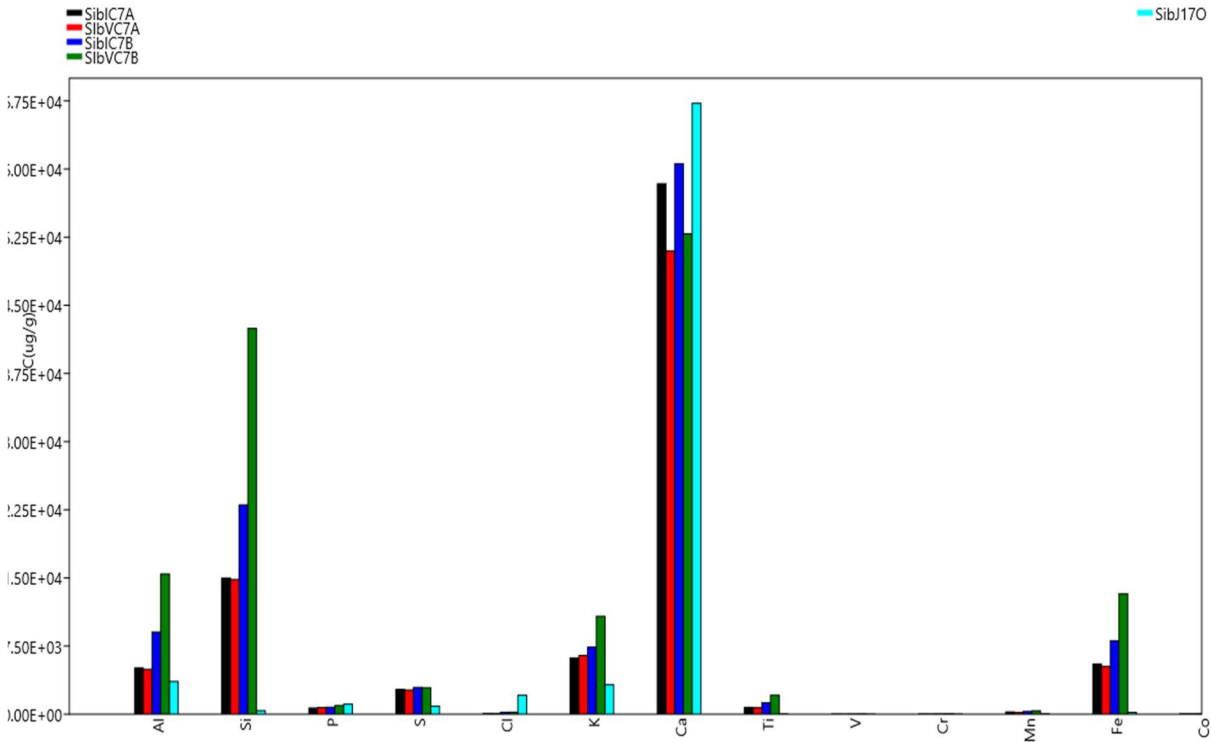
Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Figura 24 – Concentração de alguns elementos químicos para a amostra de Ipê nº 11 comparado com a amostra do Ipê da Mata Atlântica.



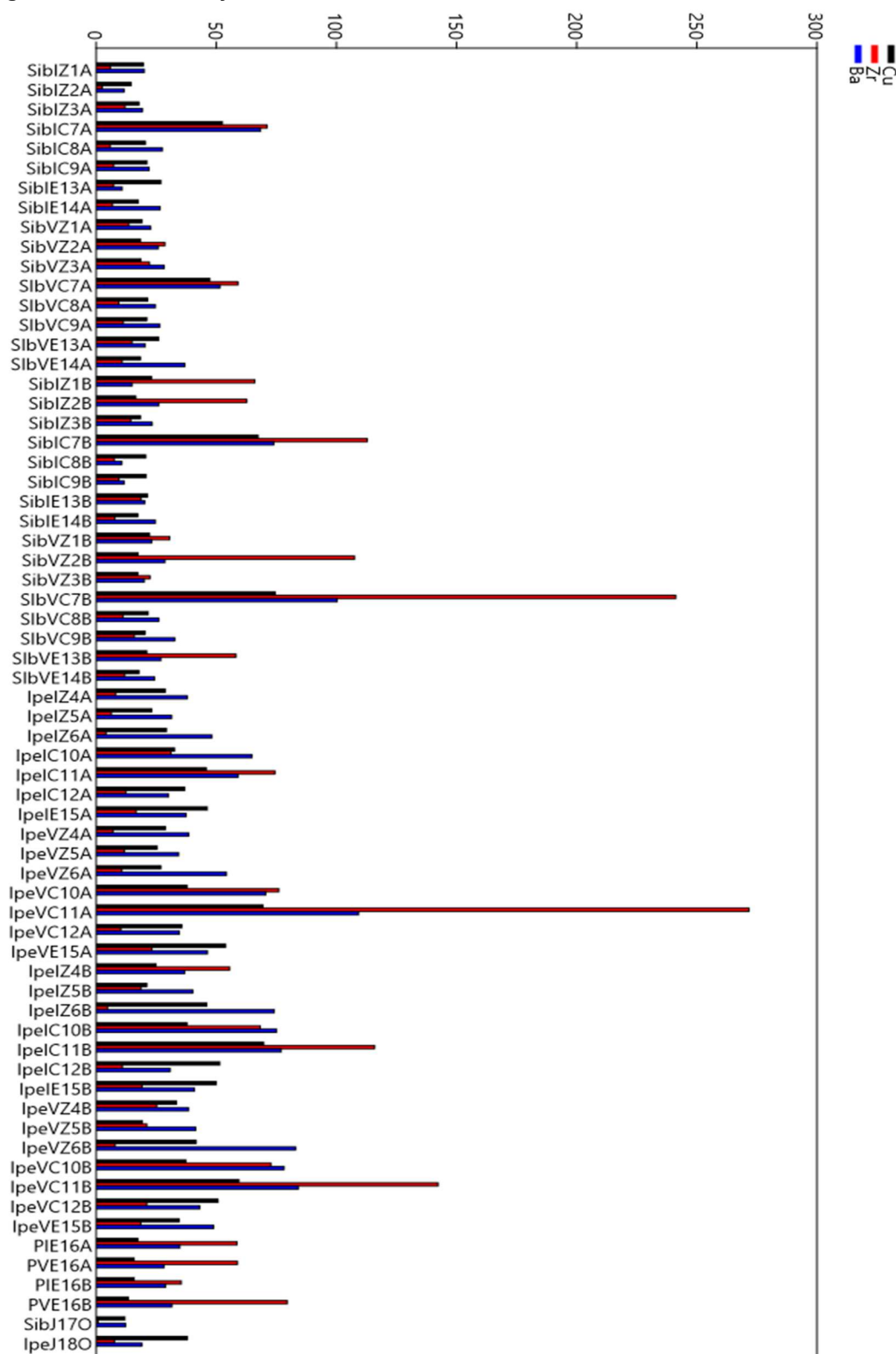
Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Figura 25 – Concentração de alguns elementos químicos para a amostra de Sibipiruna nº 7 comparado com a amostra de Sibipiruna da Mata Atlântica.



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Figura 26 – Concentração dos elementos Cu, Zr e Ba nas amostras de cascas deste estudo.

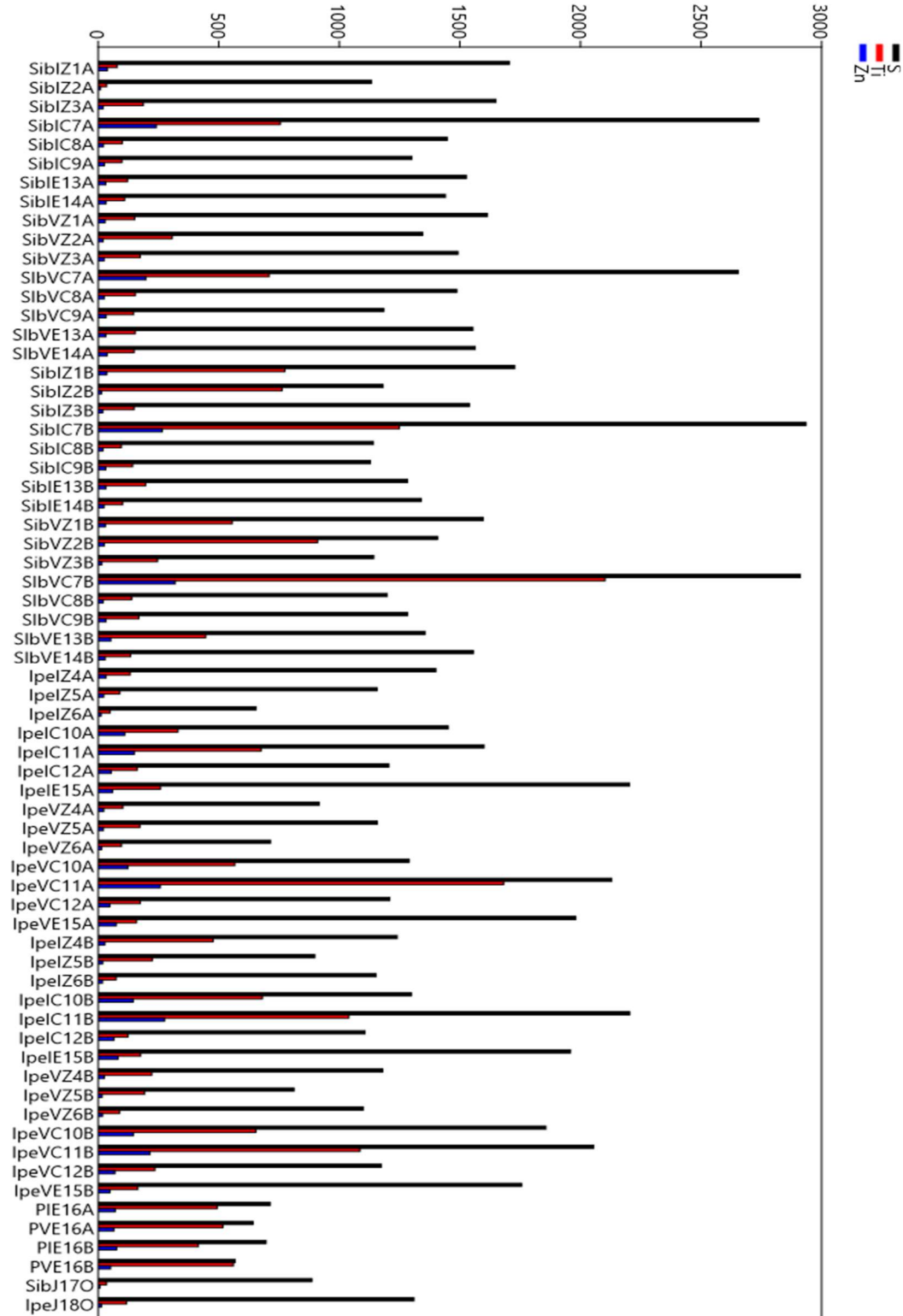


Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Ainda segundo Adachi e Tainosho (2004), o desgaste da banda de rodagem dos pneus dos automóveis liberam os elementos Al, Si, S, Ca e Zn e o pavimento asfáltico pode liberar poeira contendo os elementos Al, Si, K e Ca e em menor

quantidade Fe, S, Mg, Zn e Ti. Analisando a Figura 27, verificamos novamente a presença dos elementos S, Ti e Zn em concentrações maiores nas amostras de Ipe10, Ipe11 e Sib7.

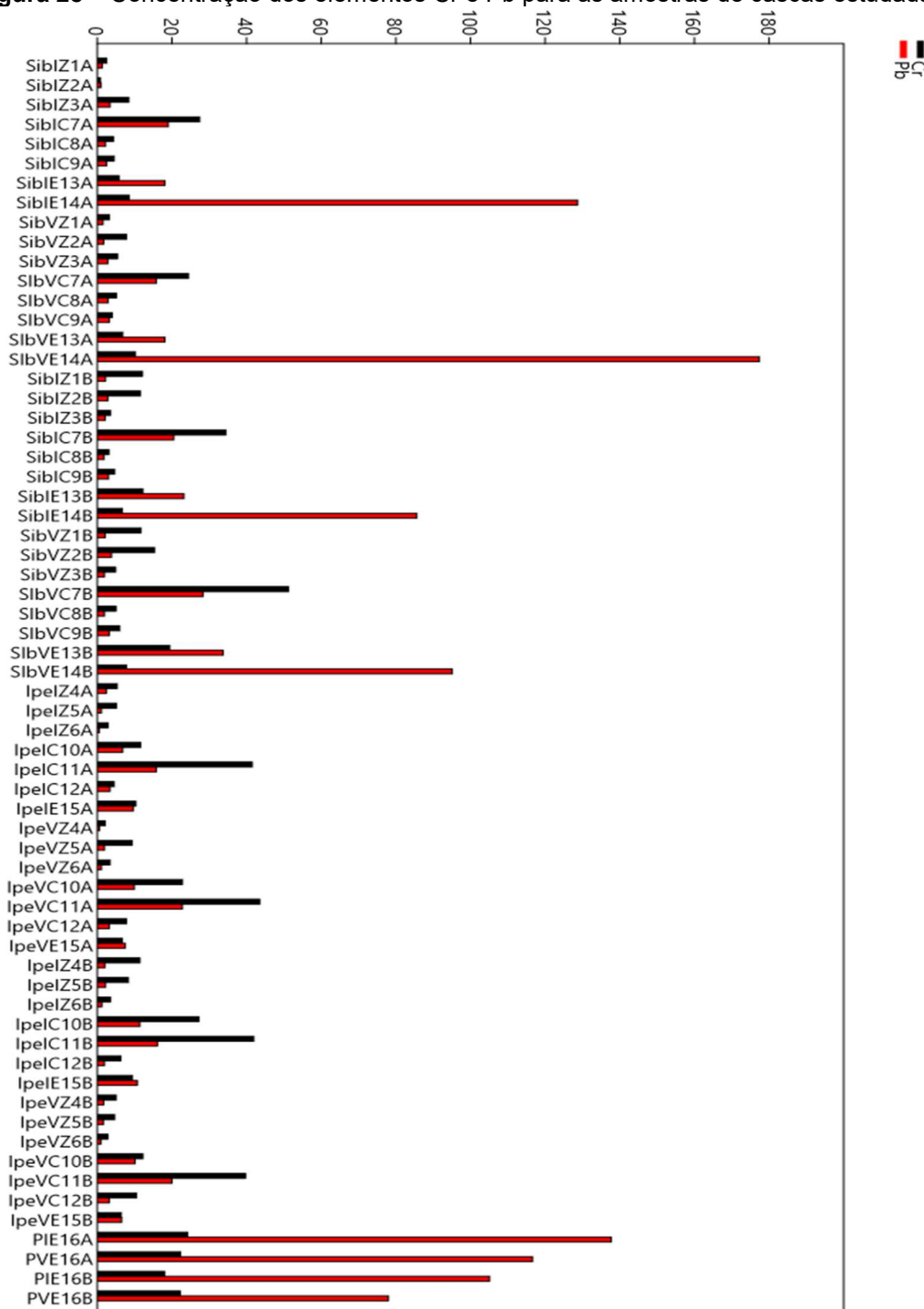
Figura 27 – Concentração dos elementos S, Ti e Zn nas amostras de cascas deste estudo.



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

A tinta usada na pintura do pavimento asfáltico também pode contribuir com a poluição ambiental, uma vez que a mesma apresenta como elementos principais Si, Ca, Cr e Pb. Para os elementos Si e Ca já havíamos relatadas suas presenças nestas amostras, porém o Cr e Pb ainda não. Mostramos na Figura 28 que estes elementos também aparecem nas amostras de Ipe10, Ipe11 e Sib7.

Figura 28 – Concentração dos elementos Cr e Pb para as amostras de cascas estudadas.



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Baseado nesta análise, podemos afirmar que as amostras coletadas na Av. General Carneiro, altura do nº 600, trazem na sua composição química forte indicação que aquela região apresenta contaminação ambiental oriunda do tráfego de veículos automotivos, pois foram encontrados nas amostras coletadas todos os elementos relacionados a este tipo de poluição (Al, Ca, K, Si, S, Fe, Mn, Ti, Cr e Pb) em concentrações maiores que a média das demais amostras ou das amostras de referência (Mata Atlântica). Aquela via de tráfego, realmente apresenta tráfego intenso e constante de veículos automotivos, incluindo grande presença de ônibus, os quais liberam muito Enxofre devido à presença deste elemento no óleo diesel, tudo isso corroborando com o encontrado por outros autores (ALATOU; SAHLI, 2019; DOS SANTOS *et al.*, 2014; MARTINS *et al.*, 2021; MOREIRA, 2010; MOREIRA *et al.*, 2016; MORENO *et al.*, 2010; MUKHERJEE; AGRAWAL, 2016; SCHELLE *et al.*, 2008).

Mandiwana *et al.* (2006) destacam e indicam o uso de casca de árvores como bioindicadoras de contaminação por Cr, sendo muito eficientes para reter o material da atmosfera.

A avenida General Carneiro tem o tráfego bem parecido com de uma rodovia e Drapper, Tomlinson e Williams (2000) *apud* REIS (2014) citam que as principais fontes em rodovias de Ca são as graxas, de Pb são as gasolinas, pneus e óleos lubrificantes, de Fe são as peças de motores e estruturas de rodovias e Mn são as peças de motores.

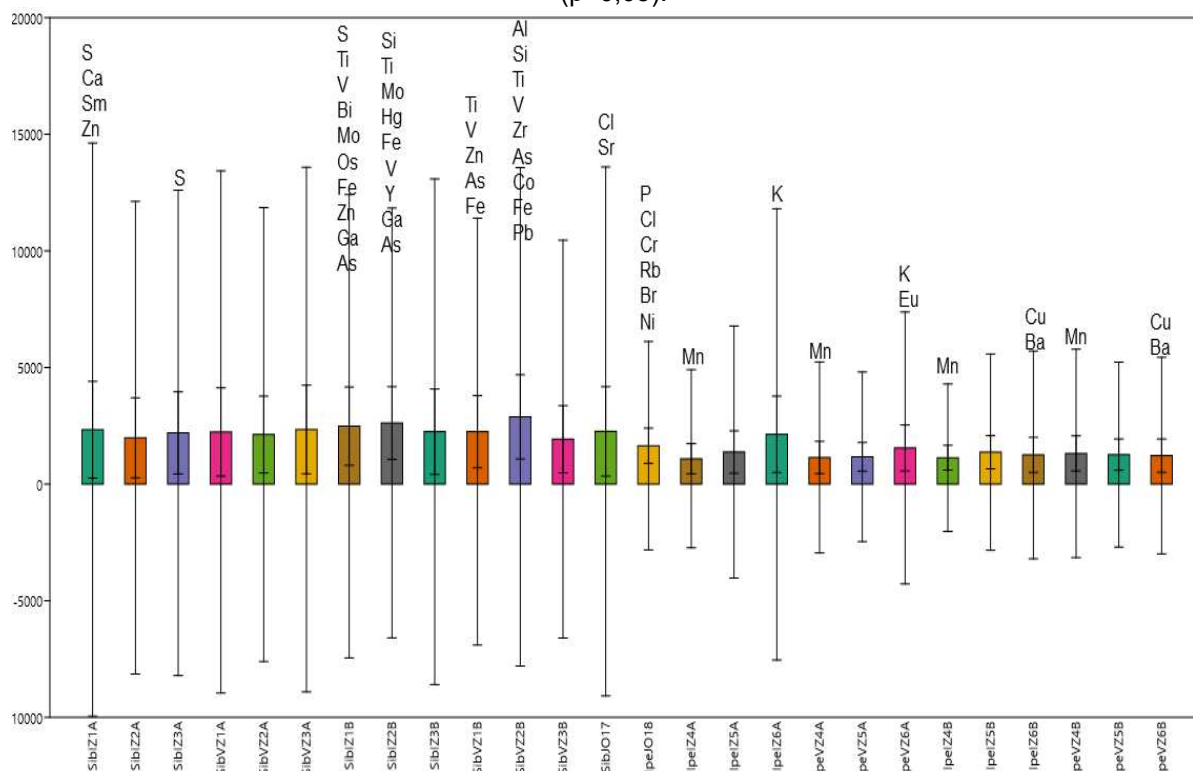
Nesta análise geral, os espécimes coletados no Parque Zoológico Quinzinho de Barros em Sorocaba, não apresentam para os diferentes elementos, diferenças significativas com aquelas encontradas nas amostras coletadas na Mata Atlântica. Para as amostras de Ipê nº 4, 5 e 6, notou-se a presença dos elementos Si e Fe em concentrações um pouco mais altas e o elemento Ba em concentração de aproximadamente o dobro daquela encontrada no espécime da Mata Atlântica. Para as Sibipirunas coletadas no Zoológico notou-se que as amostras Sib nº 1, 2 e 3 apresentam concentrações um pouco mais altas de Si, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Rb, Zr e Ba em relação a Sibipiruna da Mata Atlântica.

Uma Análise de Variância (ANOVA) foi realizada no Software livre SisVar 5.8 (FERREIRA, 2019), iniciamos com um teste de normalidade W de Shapiro-Wilk, no próprio programa, sendo os dados caracterizados como não normais foi utilizada a transformação (T) recomendada pelo software SisVar 5.8.

O resultado da análise ANOVA com nível de significância de 0.05 ($p < 0,05$)

mostra que as Sibipirunas apresentaram maiores concentrações médias dos elementos químicos analisados neste estudo, quando comparadas aos Ipês, corroborando com os resultados obtidos via análise multivariada, conforme mostra a Figura 29, usando apenas os espécimes coletados no Zoológico e na Mata Atlântica.

Figura 29 – Comparação entre as concentrações médias obtidas nas amostras das cascas dos espécimes do Zoológico e de Mata Atlântica, com os elementos em concentrações mais significativas ($p < 0,05$).



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Ainda segundo a análise ANOVA a amostra para a Sibipiruna 1, tanto no Verão quanto no Inverno, em ambas as altura apresentou as maiores médias e significância ($p < 0,05$) para os elementos: S, Ca, Ga, As, Zn, Mo, Sm, Os, Fe, Ti, V e Bi diferindo estatisticamente ($p < 0,05$) das demais amostras, sendo os elementos S, Ca, Sm e Zn amostrados na altura A e os demais na B. A Sibipiruna 2 nas mesmas condições apresentou como elementos mais significativos ($p < 0,05$): Al, Si, Ti, Mo, Fe, Co, Ga, As, Zr, V, Y, Hg e Pb, todos na altura B. A Sibipiruna 3 apresentou apenas o elemento S na altura A, na coleta de Inverno, como significativo estatisticamente ($p < 0,05$).

A análise para os Ipês apresentou para o Ipê 4 o elemento Mn em todas as amostras como o mais significativo ($p < 0,05$). Segundo Minganti *et al.* (2016) a presença do elemento Mn pode apontar para impactos mistos entre emissões

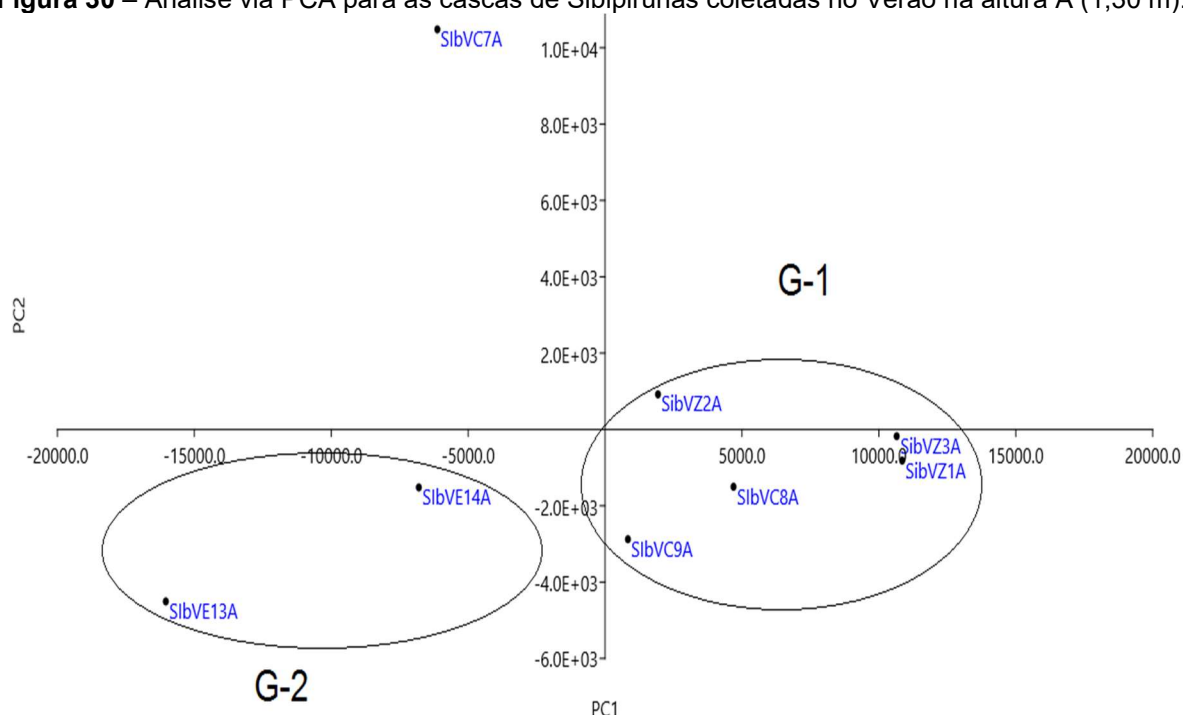
veiculares, queima de material vegetal e oriundo de fontes naturais da área da coleta. O Ipê 6 apresentou K, Ba, Cu e Eu, sendo K e Eu na altura A e Cu e Ba na altura B, como os mais significativos. Nas amostras de Juquitiba, a Sibipiruna apresentou Cl e Br e o Ipê apresentou como mais significativos a presença dos elementos: P, Cl, Cr, Rb, Br, Ni. Os elementos que se repetem em várias amostras não diferiram estatisticamente.

De forma geral as Sibipirunas se mostraram mais eficientes na absorção de elementos químicos, quando comparadas aos Ipês. Vives *et al.* (2007) apontam a Sibipiruna como boa bioindicadora de poluição ambiental e eficiente para indicar a presença de P, K, Ca, Ti, Fe, Sr e Pb, inclusive para análises temporais de acúmulo desses elementos em especial o Pb, corroborando com o observado no presente experimento.

5.2.1 Análise via PCA e Agrupamento para as cascas de Sibipirunas coletadas nos diferentes locais, estação do ano e alturas

Já mostramos via PCA que as plantas usadas neste estudo são separadas em grandes grupos, conforme mostra a Figura 18. Agora vamos fazer análise via PCA escolhendo as Sibipirunas coletadas no Verão na altura A (1,30 m em relação ao solo). Lembrando que as plantas foram coletadas em três locais distintos na cidade de Sorocaba: a) Região central; b) Bairro do Éden e c) Zoológico Quinzinho de Barros. A Figura 30 mostra a análise via PCA para as Sibipirunas, coletadas no Verão na altura A.

Figura 30 – Análise via PCA para as cascas de Sibipirunas coletadas no Verão na altura A (1,30 m).

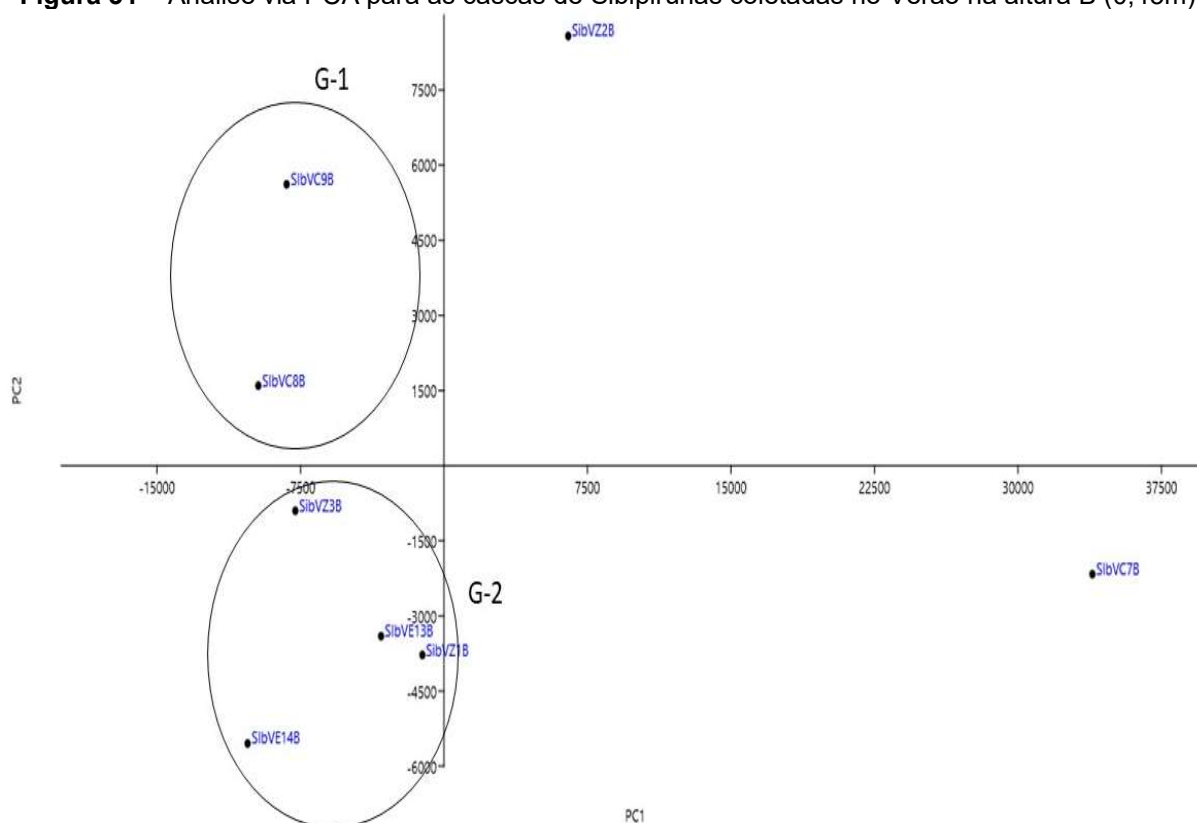


Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Verifica-se a separação dos espécimes em dois grupos, o G-1 formado pelas Sibipirunas do Zoológico e do Centro e o G-2 pelos exemplares do Éden. Além destes dois grupos temos o exemplar SibVC7A, coletado na AV. General Carneiro, altura do nº 600, tendo sua constituição química já discutida nos itens anteriores. O grupo G-2 formado pelas plantas do Bairro Éden separa-se do G-1 por terem mais Chumbo na sua composição química.

A Figura 31 mostra a mesma análise para a Sibipiruna, coletada no Verão na altura B (0,45 m em relação ao solo). Verifica-se para as duas alturas (A e B) o mesmo comportamento em termos dos agrupamentos, aparecendo dois grupos G-1 e G-2 e o exemplar SibVC7B e SibVZ2B separado dos demais, pelas concentrações apresentadas de Si, Al e Fe.

Figura 31 – Análise via PCA para as cascas de Sibipirunas coletadas no Verão na altura B (0,45m)

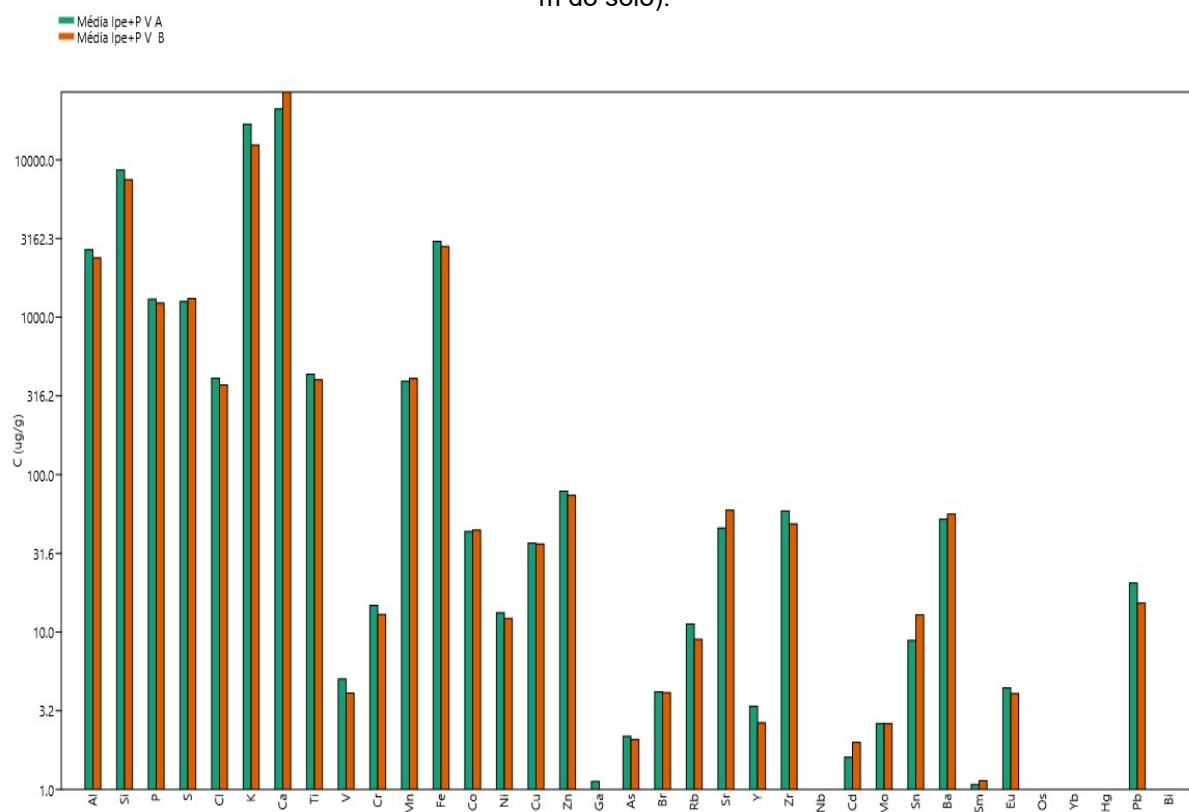


Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Calculando-se a concentração média de todos os elementos químicos que aparecem nas Sibipirunas coletadas no Verão nas alturas A e B, numa análise visual parece que existe uma tendência das Sibipirunas da altura B apresentarem maior concentração média dos elementos químicos conforme mostra a Figura 32.

A fim de subsidiar a tomada de decisão, realizamos o teste estatístico para amostras emparelhadas fornecido pelo PAST 4.0 (Two-samples paired tests), o qual mostra que para um nível de confiança de 95%, não existe diferença significativa entre as concentrações das amostras A e B ($\alpha=0,05$; $p=0,255$, com $p>\alpha$ indicando que não há diferença significativa).

Figura 32 – Histograma com os valores médios encontrados para todos os elementos químicos que aparecem nas cascas de Sibipirunas coletadas no Verão nas alturas A e B. O eixo das ordenadas está na escala logarítmica e a cor verde representa altura A (1,3 m do solo) e vermelha altura B (0,45 m do solo).



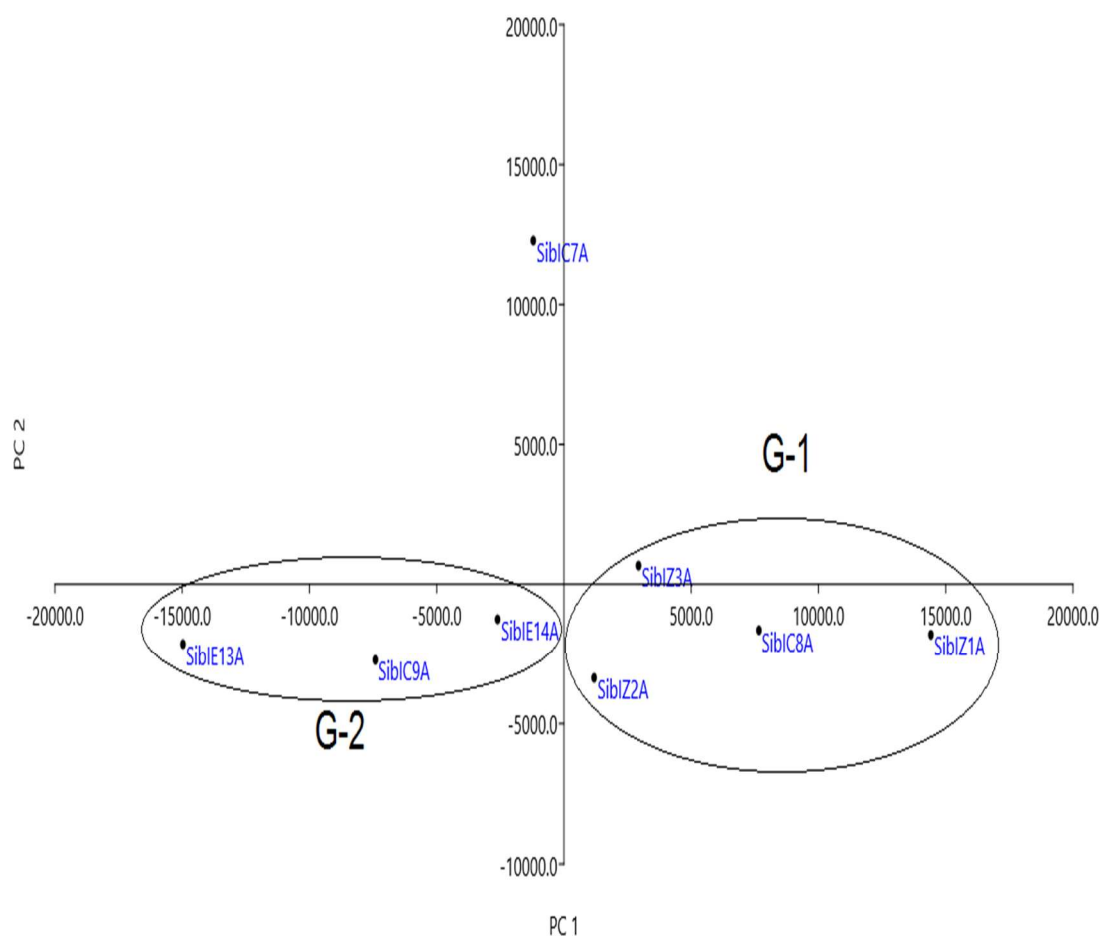
Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Esperávamos que a concentração média dos elementos químicos fosse maior na posição B, pois a mesma fica mais próxima do solo, no entanto, o teste estatístico (Two-samples paired tests) mostrou que não existe diferença significativa entre as concentrações nas posições A e B.

A análise via Agrupamento não traz informação nova neste caso, aparecendo os mesmos 2 grupos encontrados no PCA com um exemplar isolado.

Analisando agora via PCA as Sibipirunas coletadas no Inverno na altura A, conforme mostra a Figura 33, verificamos comportamento parecido com o encontrado no Verão, porém o exemplar SibIC9A coletado no Centro de Sorocaba, na rua 7 de Setembro aparece no grupo G-2, o que não ocorreu para a mesma análise feita no Verão.

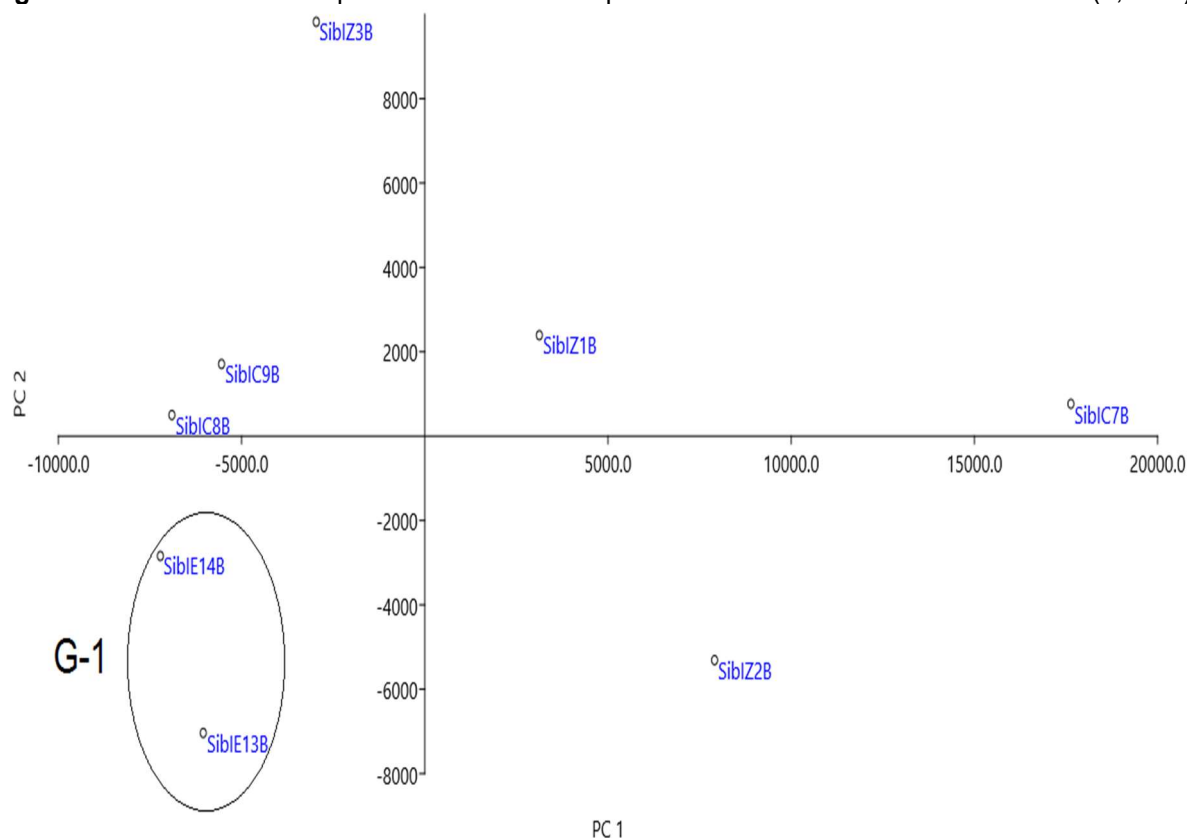
Figura 33 – Análise via PCA para as cascas de Sibipirunas coletadas no Inverno na altura A (1,30 m).



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

A Figura 34 mostra a mesma análise para as cascas de Sibipirunas coletadas no Inverno na altura B, verifica-se a presença de apenas um grupo o G-1 formado pelas plantas do Éden, os demais espécimes de Sibipiruna parecem se dispersar ao longo do plano PC1 *versus* PC2.

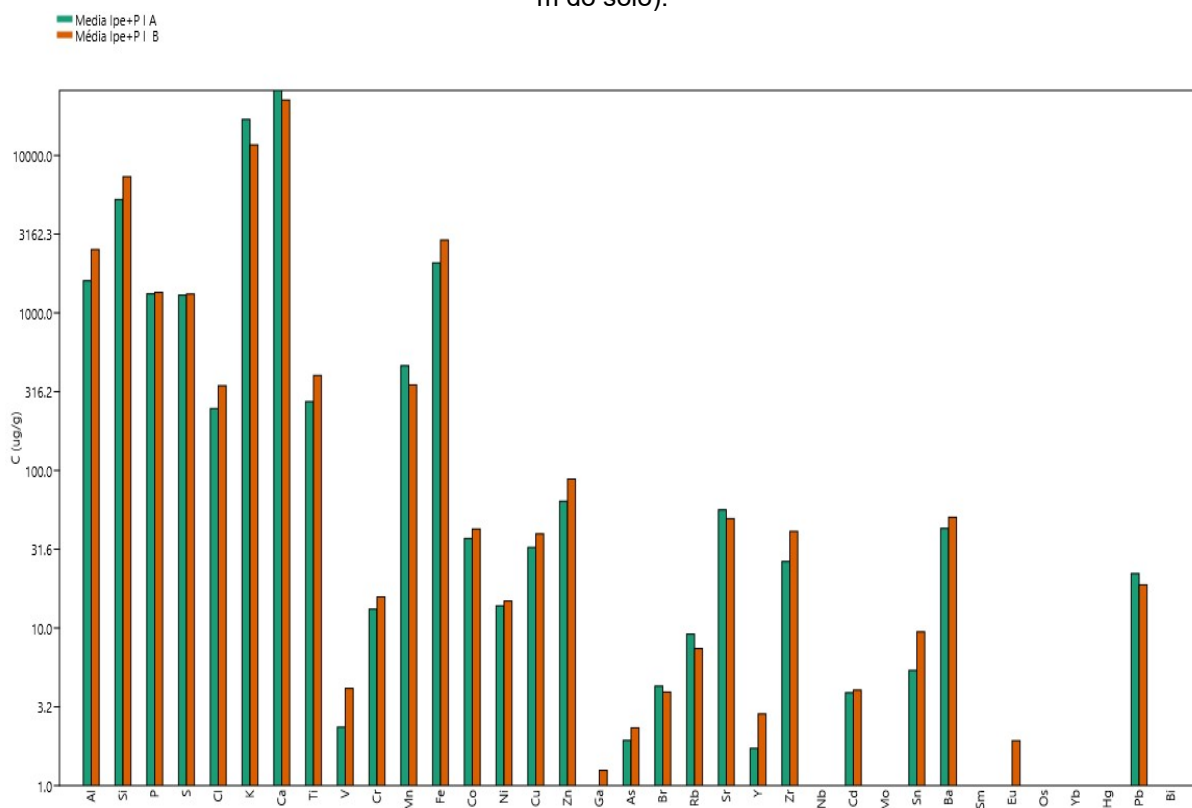
Figura 34 – Análise via PCA para as cascas de Sibipirunas coletadas no Inverno na altura B (0,45 m).



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

A Figura 35 mostra a concentração média de todos os elementos químicos que aparecem nas cascas das Sibipirunas coletadas no Inverno nas alturas A e B. Novamente numa análise visual parece que a concentração média das cascas de Sibipirunas coletadas no Inverno na altura B seja maior que da altura A, no entanto, o teste estatístico (Two-samples paired tests) fornece para $\alpha=0,05$ um valor de $p=0,345$ ($p>\alpha$) mostrando que não há diferenças significativas entre a concentração dos dois grupos.

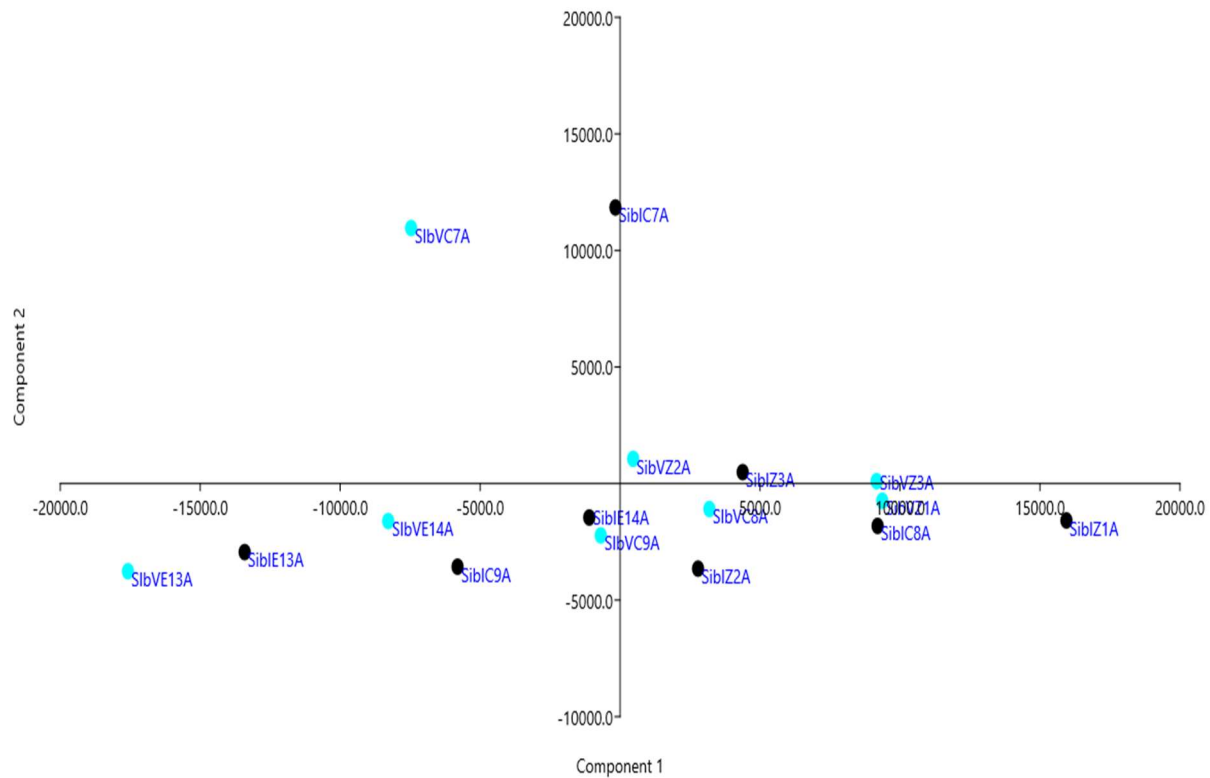
Figura 35 – Histograma com os valores médios encontrados para todos os elementos químicos que aparecem nas cascas das Sibipirunas coletadas no Inverno nas alturas A e B. O eixo das ordenadas está na escala logarítmica, a cor verde representa altura A (1,3 m do solo) e vermelha altura B (0,45 m do solo).



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

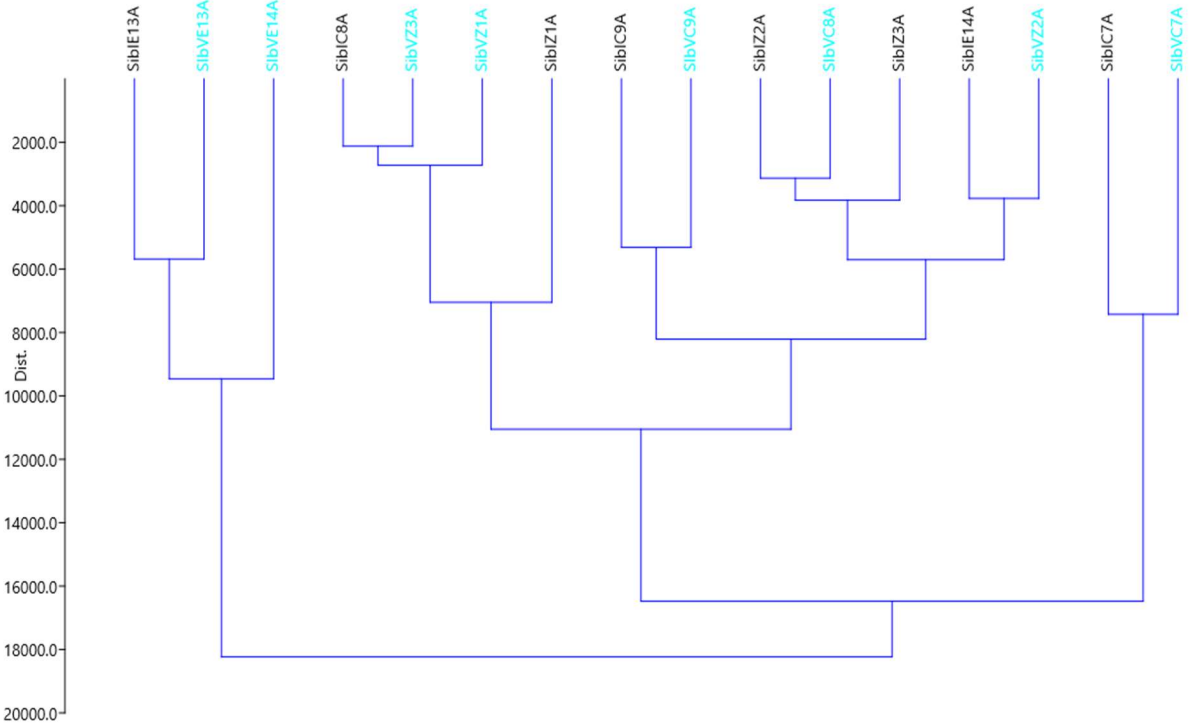
A Figura 36 mostra via análise de PCA para as cascas de Sibipirunas coletadas na altura A, que não houve diferença significativa quando analisamos a coleta de Verão comparada com a de Inverno. Aparentemente não há formação de dois grupos distintos em função das estações do ano. A mesma tendência de não separar as coletas por estação do ano foi observada na análise por Agrupamento conforme mostra a Figura 37.

Figura 36 – Análise via PCA para as cascas de Sibipirunas coletadas na altura A (1,30 m) no Verão e no Inverno.



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

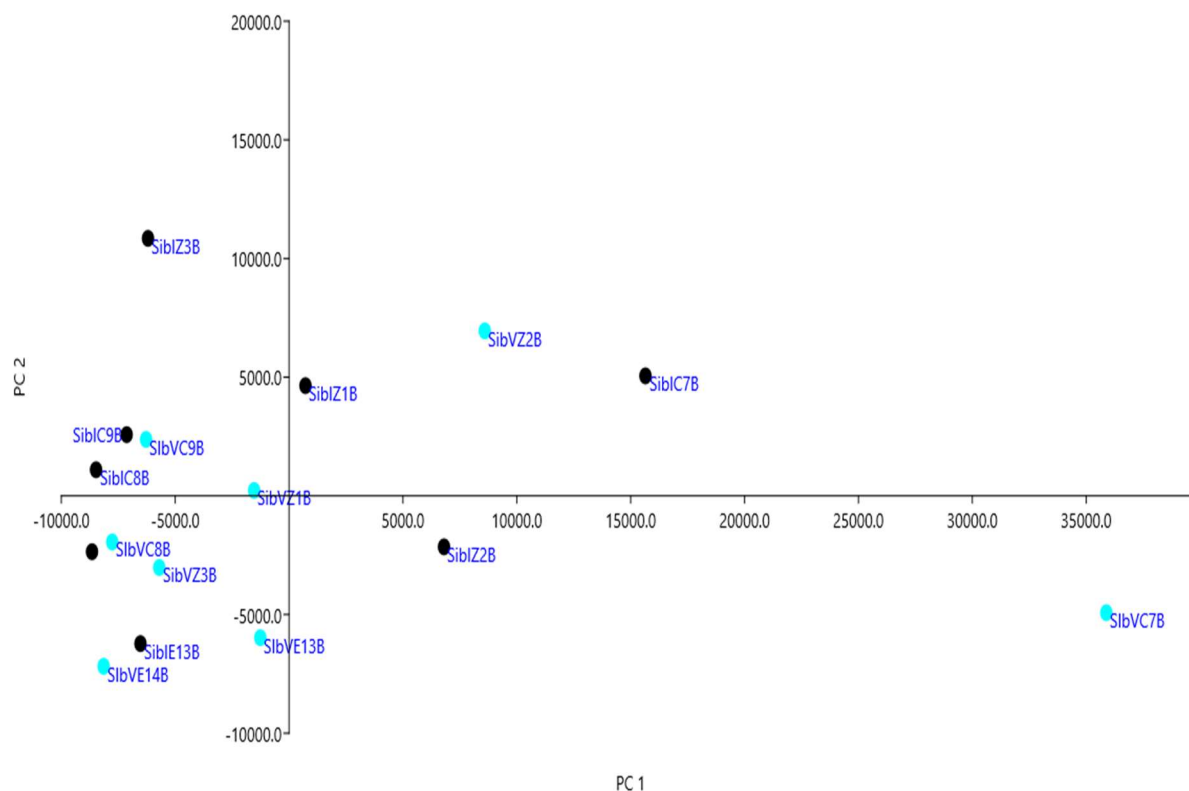
Figura 37 – Análise por Agrupamento das cascas de Sibipirunas coletadas na altura A (1,30 m) no Verão e no Inverno. Azul claro representa Verão e preto representa Inverno.



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

A mesma análise via PCA foi conduzida para as cascas de Sibipirunas coletadas na altura B (0,45 m) no Verão e no Inverno, conforme mostra a Figura 38.

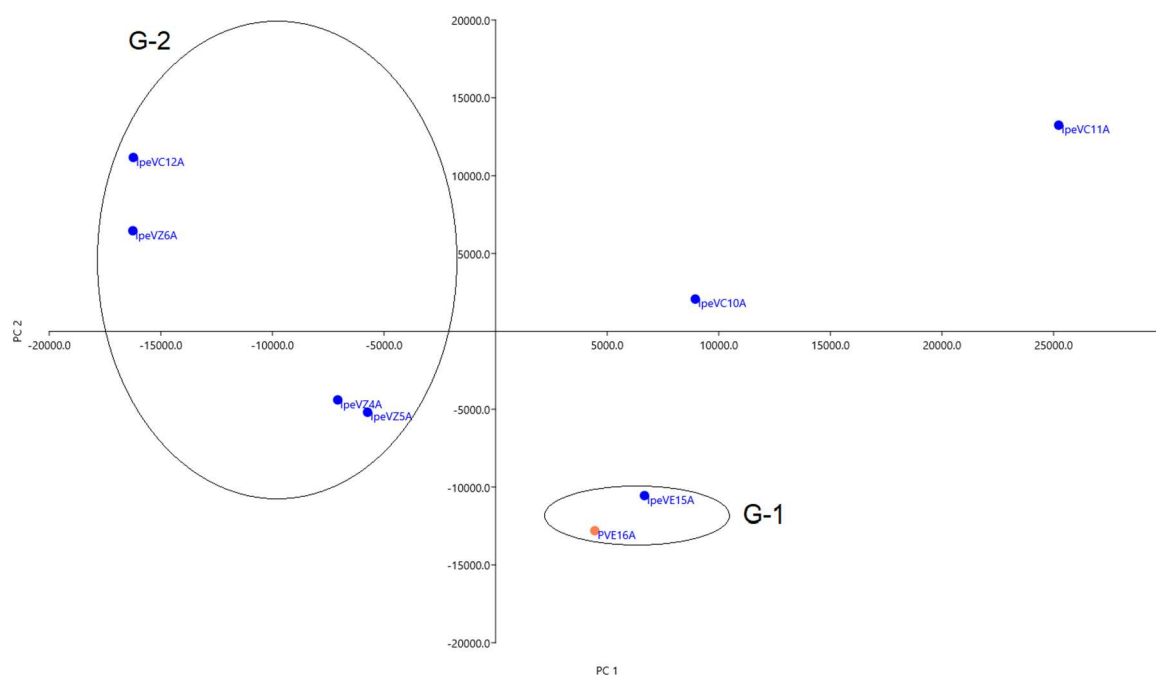
Figura 38 – Análise via PCA para as cascas de Sibipirunas coletadas na altura B (0,45 m) no Verão e no Inverno.



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Novamente verifica-se na Figura 38 que não ocorre separação entre a coleta feita na altura B (0,45 m) para as estações do ano Verão e Inverno. A mesma conclusão pode ser tirada da análise via Agrupamento conforme mostra a Figura 39.

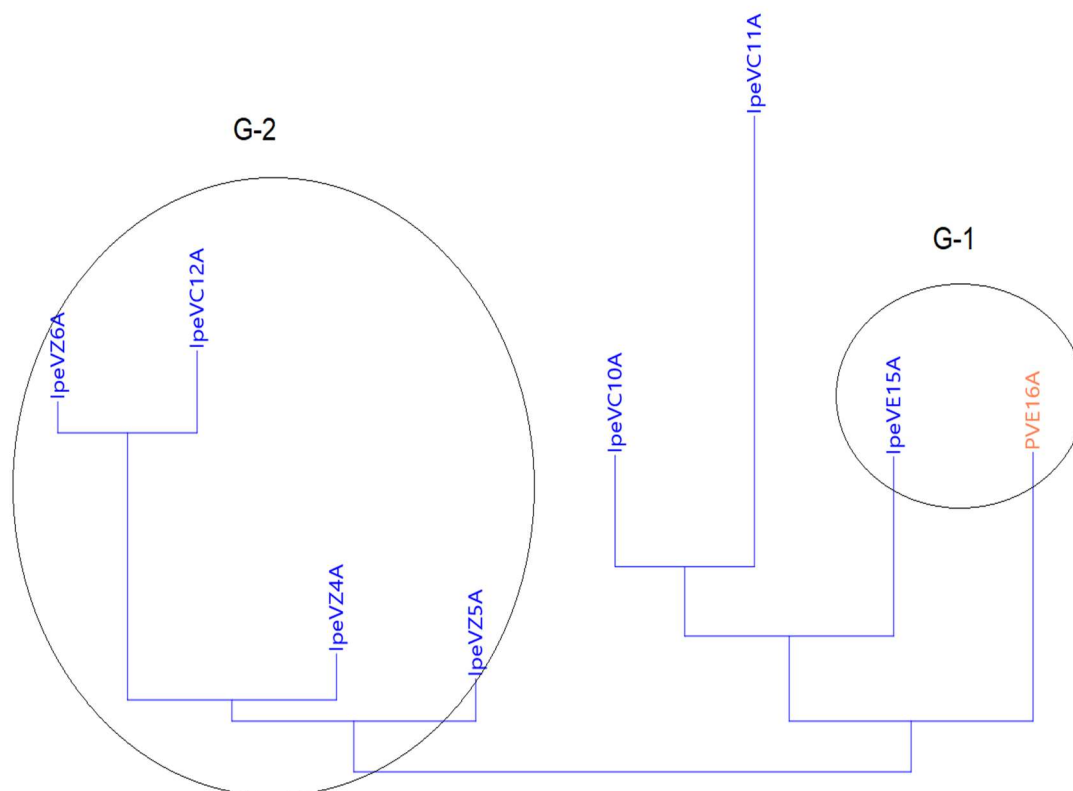
Figura 40 – Análise via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletados no Verão na altura A.



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Na Figura 40 identificamos dois grupos, o G-1 formado pelas cascas dos Ipês e Pinus coletados no Bairro do Éden, que são agrupados por apresentarem altas concentrações de Pb e o grupo G-2, que apresenta uma certa dispersão, mas ele corresponde aos espécimes coletados no Zoológico e no Centro de Sorocaba. Os dois exemplares restante (IpeVC11A e IpeVC10A), conforme já discutido na seção 5.2, estão localizados na Av. General Carneiro, altura do nº 600 e apresentam altas concentrações de elementos químicos oriundos da poluição emitida por veículos automotores, portanto, já era esperado que não apareceriam no grupo G-1 nem no G-2. A Figura 41 mostra a análise por Agrupamento para este mesmo conjunto de dados, ou seja, Ipês e Pinus coletados no Verão na altura A.

Figura 41 – Análise por Agrupamento das cascas dos Ipês e Pinus coletados no Verão 2021, na altura A (1,30 m)

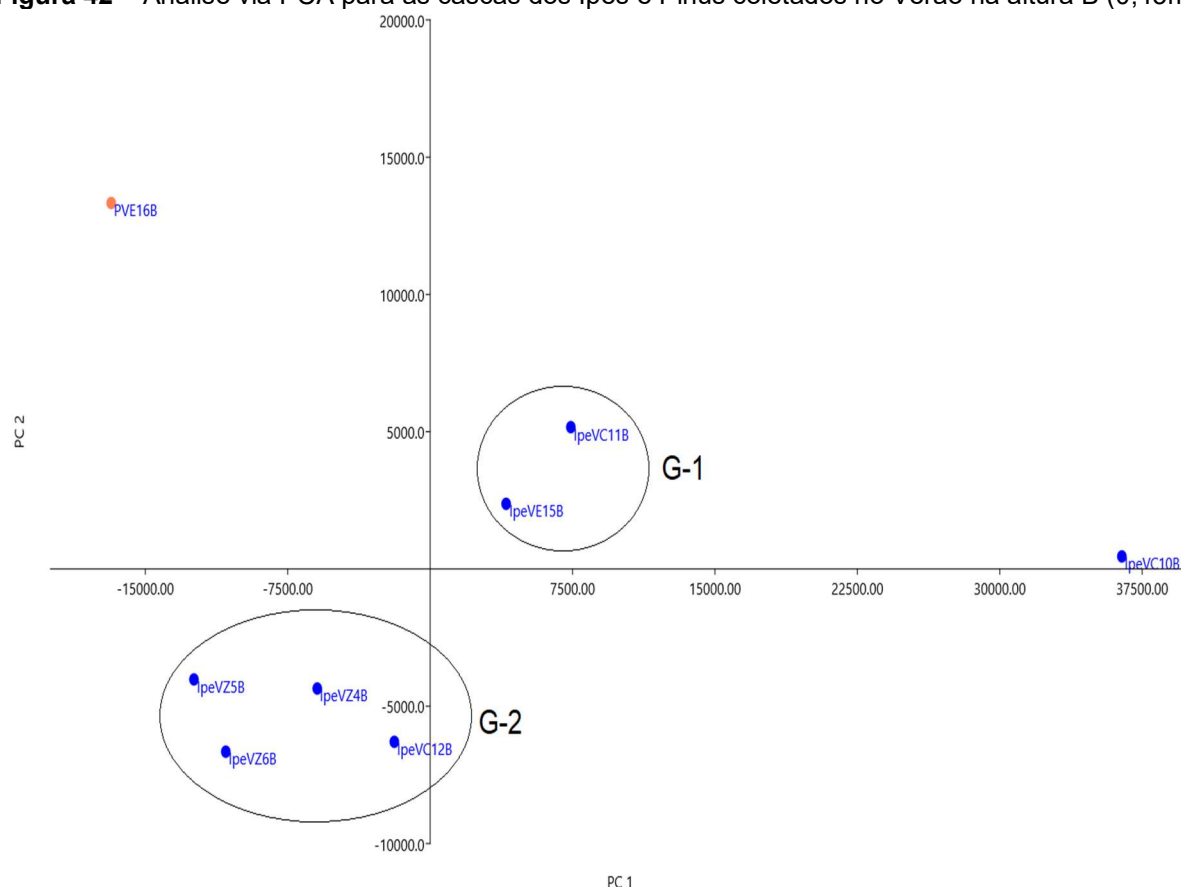


Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

A Figura 41 foi construída usando o Agrupamento de vizinhos (Neighbour joining) (SAITOU; NEI, 1987 *apud* HAMMER, 2021), sendo um método alternativo para agrupamento hierárquico, podendo ser superior ao método utilizado nas seções anteriores que era a média de pares de grupos não ponderados (UPGMA), onde grupos são unidos com base na distância média entre todos os membros dos dois grupos. Diferentemente da UPGMA, dois ramos com o mesmo nó interno não precisam necessariamente ter os mesmos comprimentos de ramo. Avaliando a Figura 41 verifica-se que a escolha de dois grupos G-1 e G-2 na análise via PCA mostrada na Figura 40 foi assertiva, pois os mesmos grupos podem ser identificados na análise por Agrupamento.

Na sequência mostramos na Figura 42 a análise via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletadas no Verão na altura B (0,45 m em relação ao solo).

Figura 42 – Análise via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletados no Verão na altura B (0,45m)



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

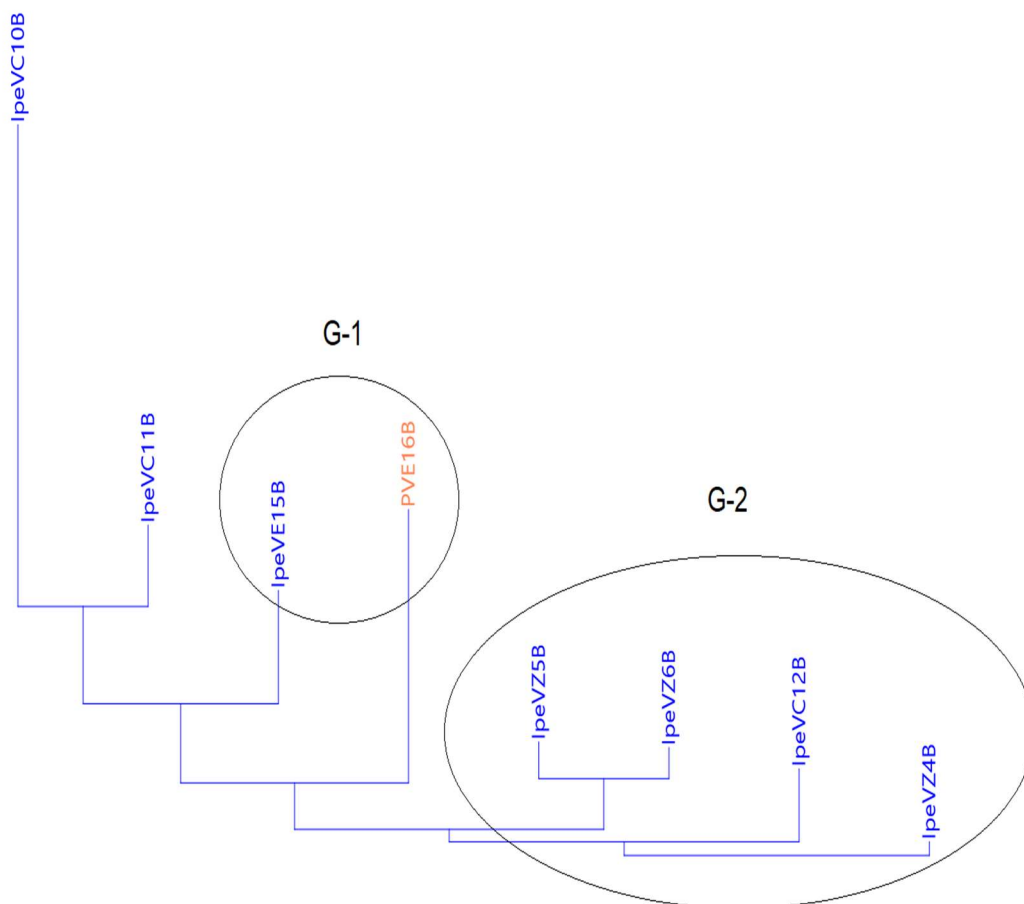
Analisando-se a Figura 42 observa-se que o grupo G-2 formado para a altura B é o mesmo grupo que se forma quando analisamos a altura A, porém no grupo G-1 o espécime de Pinus (PVE16B) que era esperado estar neste grupo, não aparece, e no seu lugar entra o espécime IpeVC11B.

No entanto, olhando para a análise por Agrupamento, conforme mostra Figura 43, verifica-se que o Pinus (PVE16B) não está tão separado, podendo ser considerado novamente como fazendo parte do G-1. Também deve-se levar em conta que os espécimes 5, 6 e 12 tem uma característica física em comum, as três são as árvores mais novas do experimento, de porte ainda pequeno aproximadamente 5 m, sendo que podem chegar a mais de 20 m, com DAP (diâmetro a altura do peito) médio de 0,20 m e cascas em formação e isso conforme já citado, influencia na quantidade de elementos químicos encontrados, podendo ser maior devido a influência interna pelo transporte do floema e menor pela externa, por não apresentar muito acúmulo de elementos por sorção de períodos anteriores.

Uma observação importante é que o Pinus16B e o Ipê 15B, são árvores relativamente novas, e ambos estão localizados em locais com pouco trânsito de

veículos, visto que o Pinus 16B está em uma estrada vicinal perpendicular à Avenida Independência e o Ipê 15B está em uma rua marginal da mesma avenida.

Figura 43 – Análise por Agrupamento das cascas de Ipês e Pinus coletados no Verão na altura B (0,45 m).



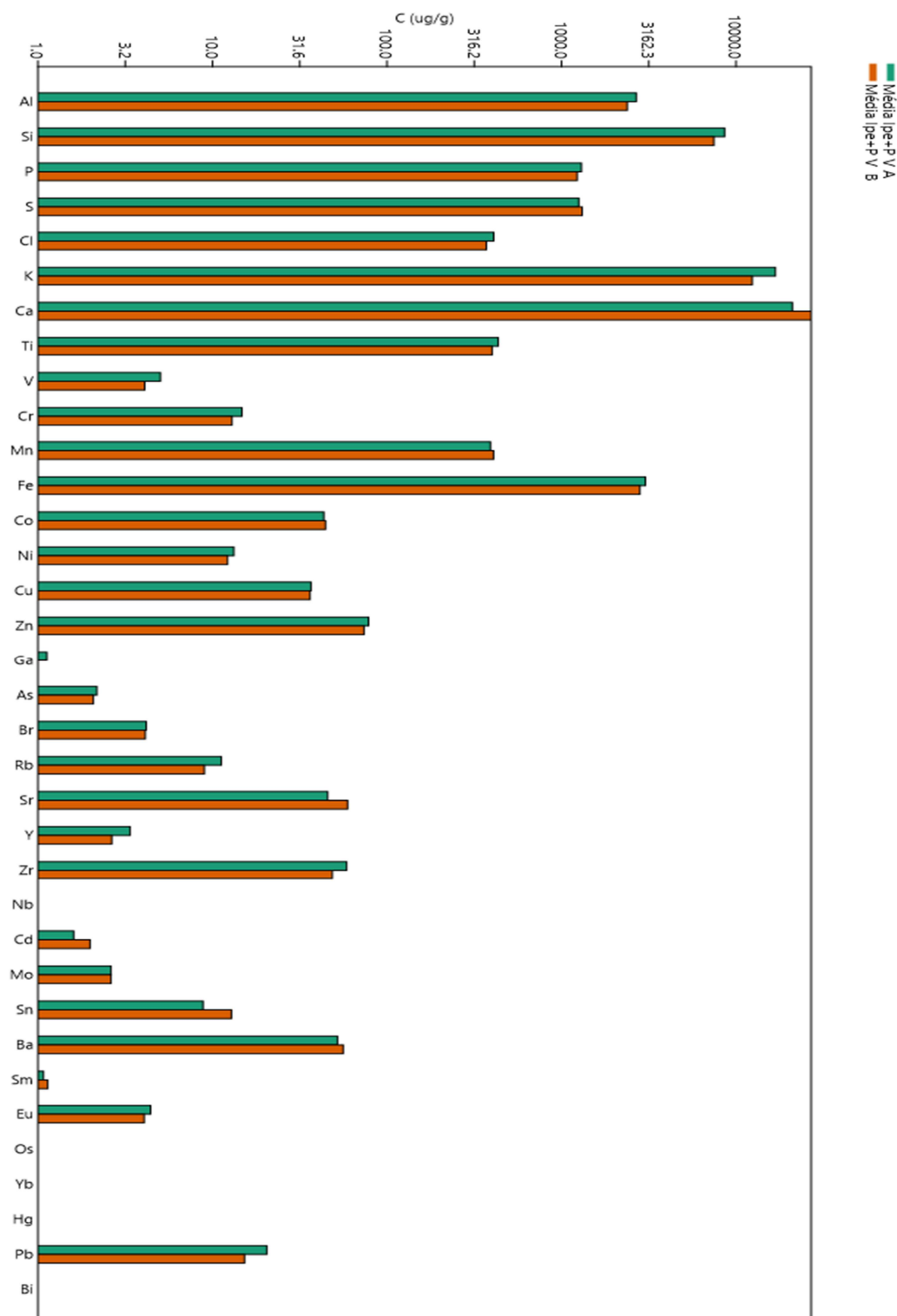
Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

A Figura 1Figura 44 mostra a concentração média de todos os elementos químicos que aparecem nos Ipês e Pinus coletadas no Verão nas alturas A e B.

Analisando-se os dados apresentados na Figura 44 visualmente parece não haver diferença significativa nas concentrações médias para os elementos químicos, para as amostras de Ipês e Pinus coletadas nas alturas A e B. A fim de subsidiar a tomada de decisão, realizamos o teste estatístico para amostras emparelhadas (Two-samples paired tests), o qual mostra que para um nível de confiança de 95%, não existe diferença significativa entre as amostras A e B, pois o valor de $p=0,978$ é maior que a significância $\alpha=0,05$ ($\alpha=0,05$; $p=0,978$, como $p>\alpha$ indica que não há diferença significativa). Este resultado obtido para os Ipês e Pinus, é o mesmo obtido para as

Sibipirunas, indicando não haver diferenças significativas nas concentrações médias, para a maioria dos elementos químicos coletados, nas duas alturas A e B.

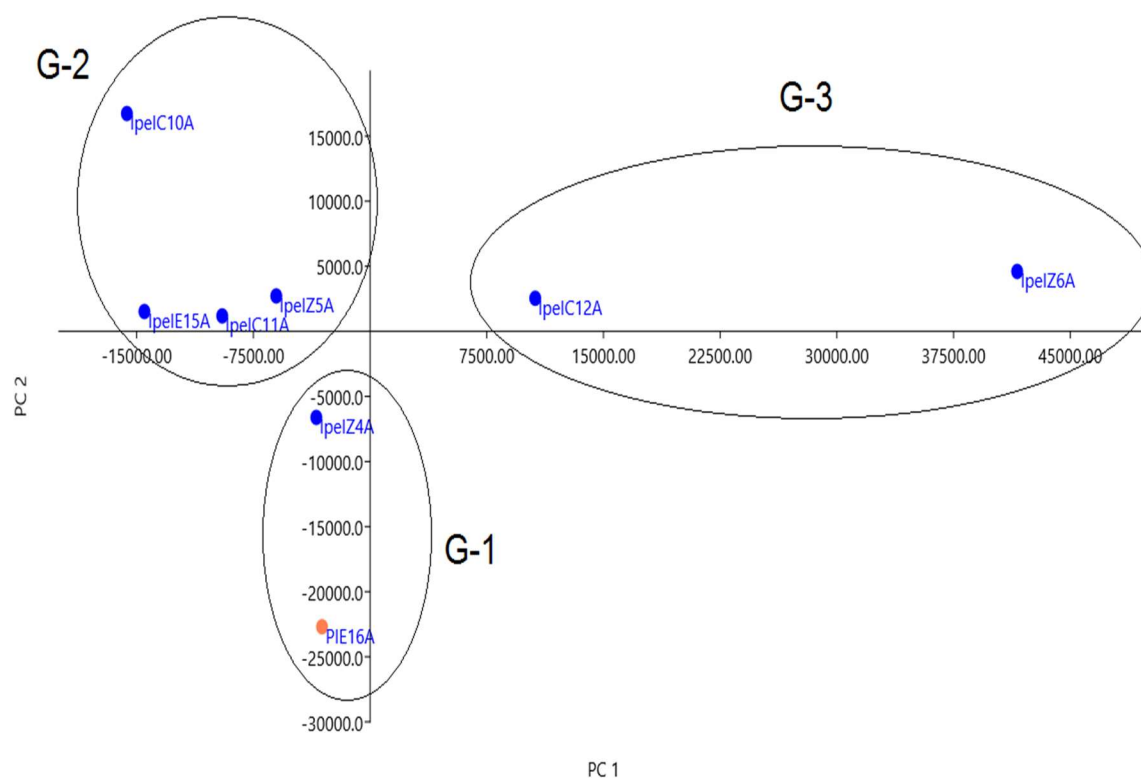
Figura 44 – Histograma com os valores médios encontrados para todos os elementos químicos que aparecem nas cascas dos Ipês e Pinus coletadas no Verão nas alturas A e B. O eixo das ordenadas está na escala logarítmica, preto representa altura A (1,3 m do solo) e a cor vermelha altura B (0,45 m do solo).



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Na sequência vamos analisar via PCA e Agrupamento como os Ipês e Pinus coletados no Inverno se comportam em função da altura da coleta. A Figura 45 mostra a análise via PCA para os Ipês e Pinus coletados no Inverno na altura A.

Figura 45 – Análise via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletados no Inverno na altura A (1,30 m).

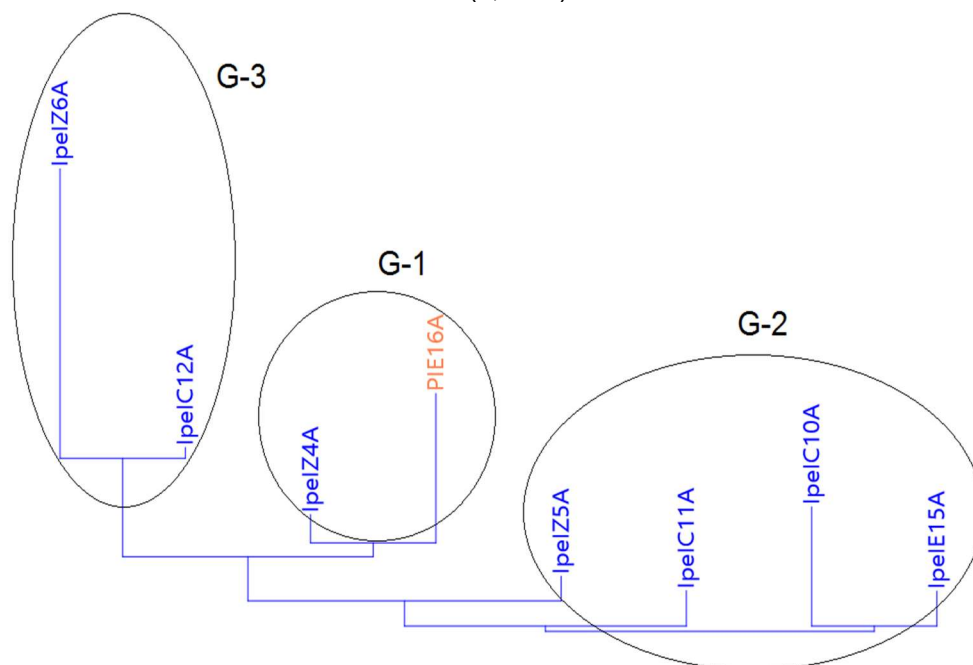


Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Analisando-se a Figura 45 pode-se dizer que ocorre a formação de três grupos, sendo que no grupo G-3 os espécimes estão muito separados. O exemplar IpeE15A, apesar de ter sido coletado no Éden, está distante da antiga fábrica de baterias Saturnia, sendo sua concentração de Chumbo igual a $C=9,6 \mu\text{g/g}$, 12 vezes menor que a do Pinus Pie16A, cuja concentração é de $C=116,6 \mu\text{g/g}$, também coletado no Éden, no entanto, mais próximo a fábrica da Saturnia, por isso provavelmente não caem no mesmo grupo. O IpeC10A junto com o IpeC11A, fazem parte do grupo de espécimes coletados na Av. General Carneiro, próximo ao nº 600, o qual apresentam altas concentrações de poluentes conforme já discutimos. O IpeC12A está no Centro e o IpeZ6A no Zoológico e por isso guardam uma certa distância entre eles neste grupo.

A Figura 46 apresenta a análise por Agrupamento para este mesmo conjunto, ou seja, Ipês e Pinus coletados no Inverno na altura A.

Figura 46 – Análise por Agrupamento para as cascas de Ipês e Pinus coletados no Inverno na altura A (1,30 m)

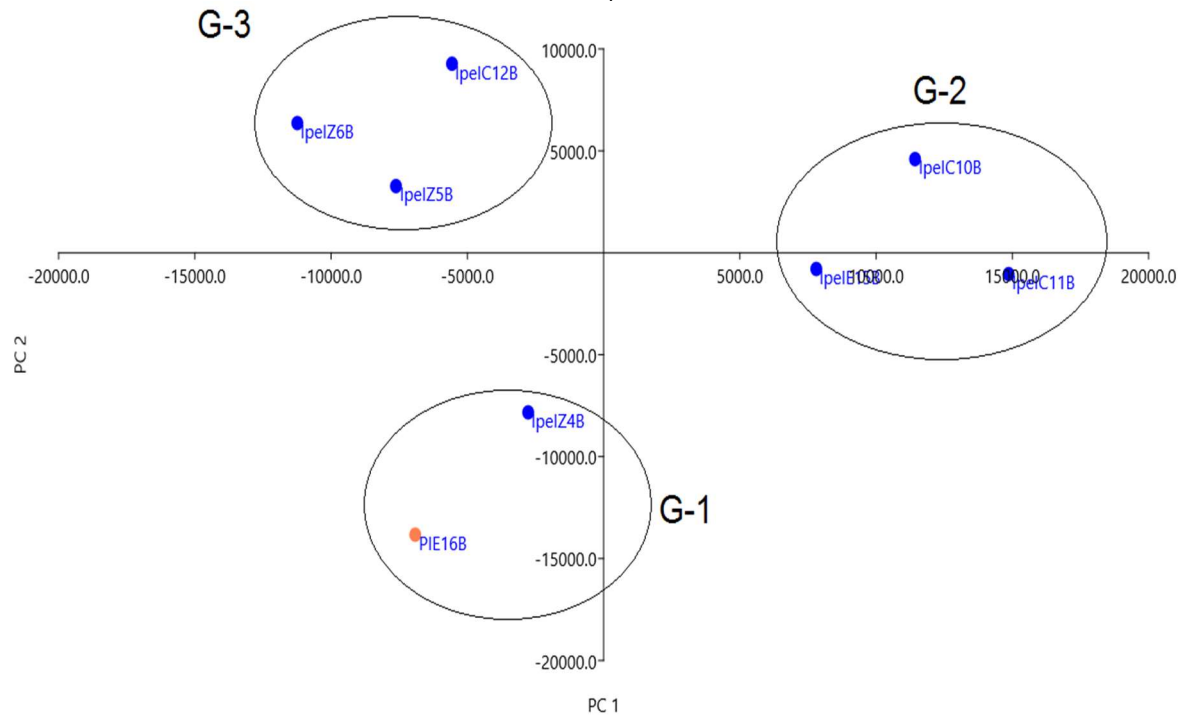


Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

A análise por Agrupamento destes mesmos espécimes (Ipês e Pinus, no Inverno altura A) fornece o mesmo resultado do PCA, no entanto, parece mostrar de forma mais clara como os espécimes se agrupam.

Na sequência passamos a analisar via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletados no Inverno na altura B. A Figura 47 mostra a análise via PCA para os Ipês e Pinus coletados no Inverno na altura B.

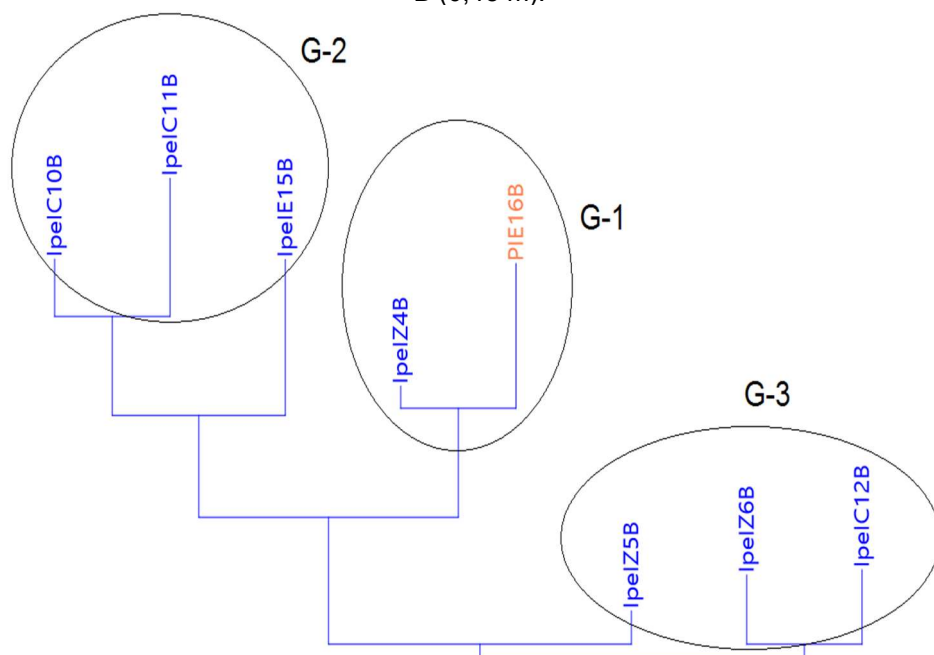
Figura 47 – Análise via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletados no Inverno na altura B (0,45 m).



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

A Figura 48 mostra a análise por Agrupamento para este mesmo conjunto, ou seja, para as cascas dos Ipês e Pinus coletados no Inverno na altura B. Os mesmos grupos identificados na análise via PCA aparecem na análise por Agrupamento.

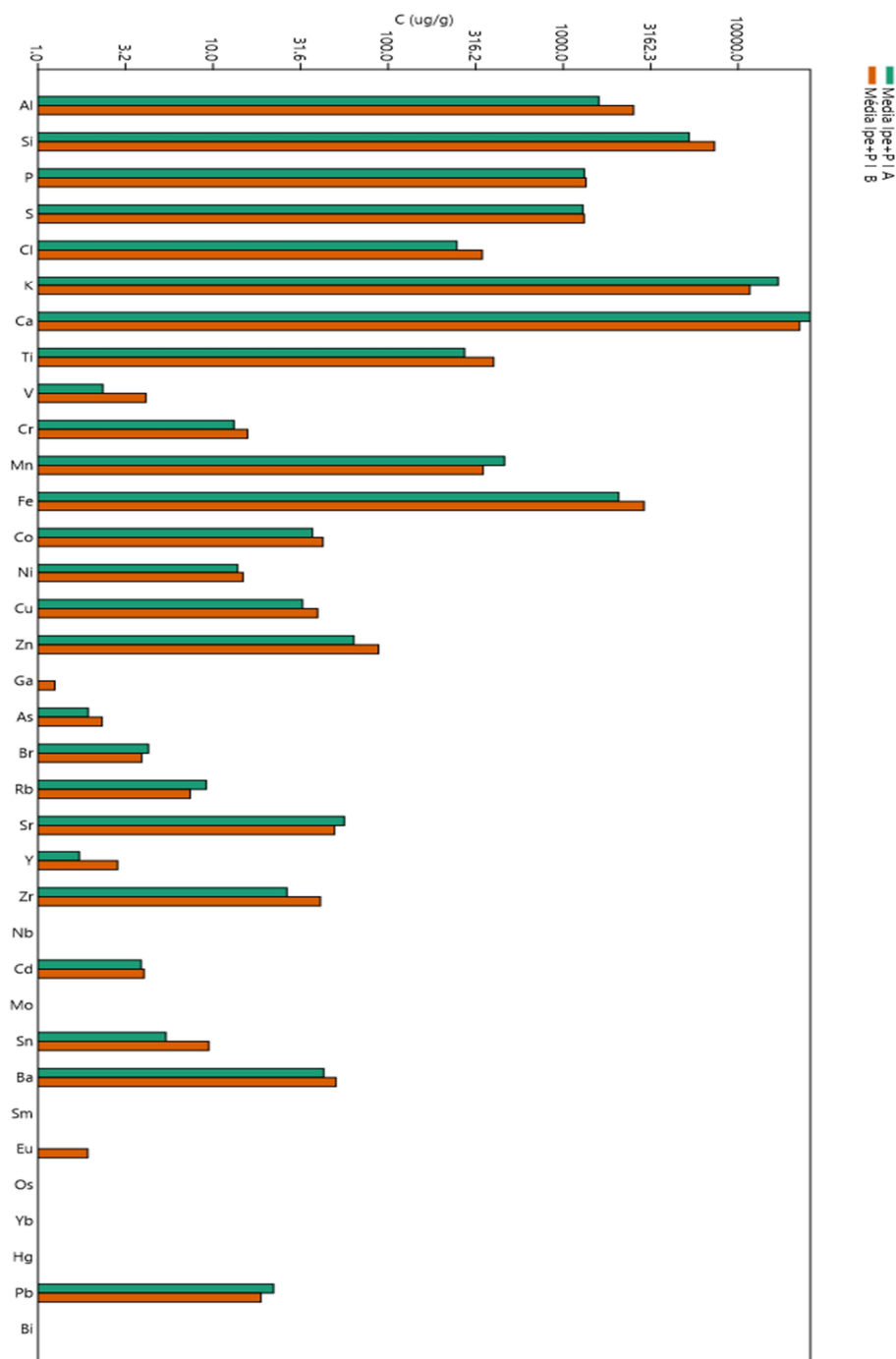
Figura 48 – Análise por Agrupamento para as cascas dos Ipês e Pinus coletados no Inverno na altura B (0,45 m).



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

A Figura 49 mostra a concentração média de todos os elementos químicos que aparecem nas cascas dos Ipês e Pinus coletadas no Inverno nas alturas A e B.

Figura 49 – Histograma com os valores médios encontrados para todos os elementos químicos que aparecem nas cascas dos Ipês e Pinus coletadas no Inverno nas alturas A e B. O eixo das ordenadas está na escala logarítmica, preto representa altura A (1,3 m do solo) e vermelho altura B (0,45 m do solo).

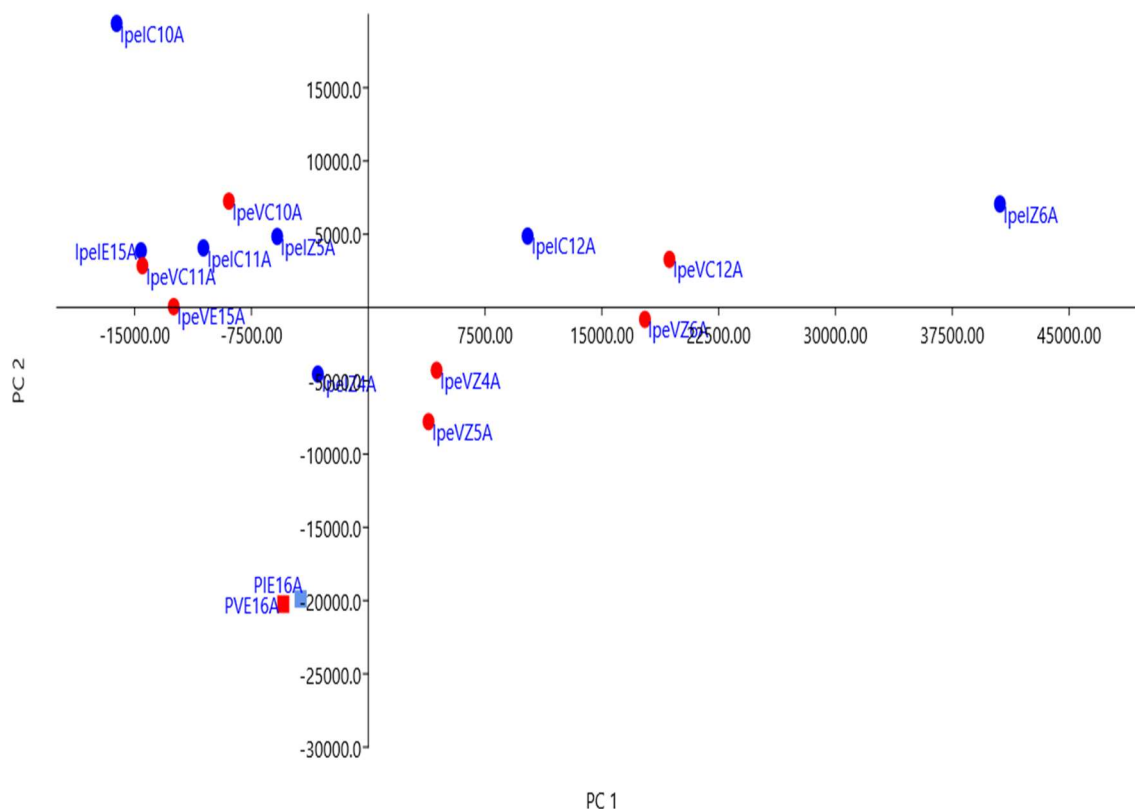


Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Analisando-se os dados apresentados na Figura 49, realizamos o teste estatístico para amostras emparelhadas (Two-samples paired tests), o qual mostra que para um nível de confiança de 95%, não existe diferença significativa entre as amostras, pois o valor de $p=0,50$ do teste é maior que a significância $\alpha=0,05$ ($\alpha=0,05$; $p=0,500$, com $p>\alpha$ indicando que não há diferença).

Por fim vamos analisar se há interferência das estações do ano Verão ou Inverno na concentração dos elementos químicos. Para isso mostramos na Figura 50 análise via PCA para os Ipês e Pinus coletados na altura A, nas duas estações do ano.

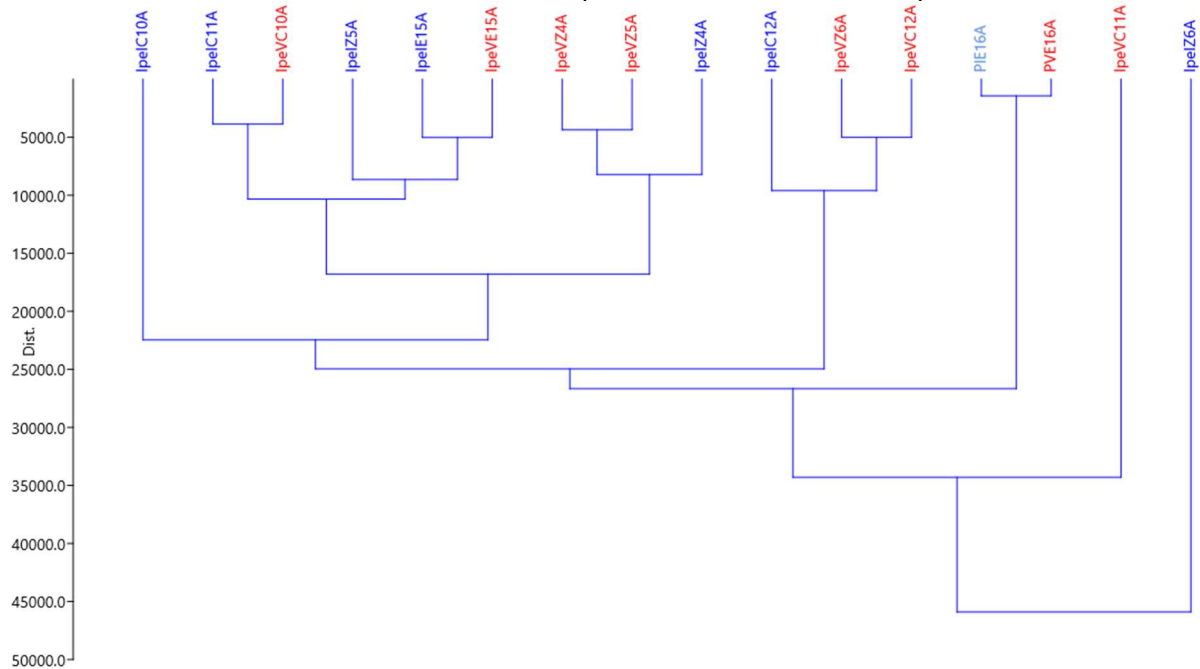
Figura 50 – Análise via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletados na altura A (1,30m) no Verão e no Inverno. Vermelho corresponde ao Verão e azul corresponde ao Inverno. Os quadrados são os Pinus.



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Como pode ser visto analisando-se a Figura 50 não há separação entre a coleta realizado no Verão e no Inverno para a altura A. A mesma tendência de não separar as coletas por estação do ano foi observada na análise por Agrupamento conforme mostra a Figura 51.

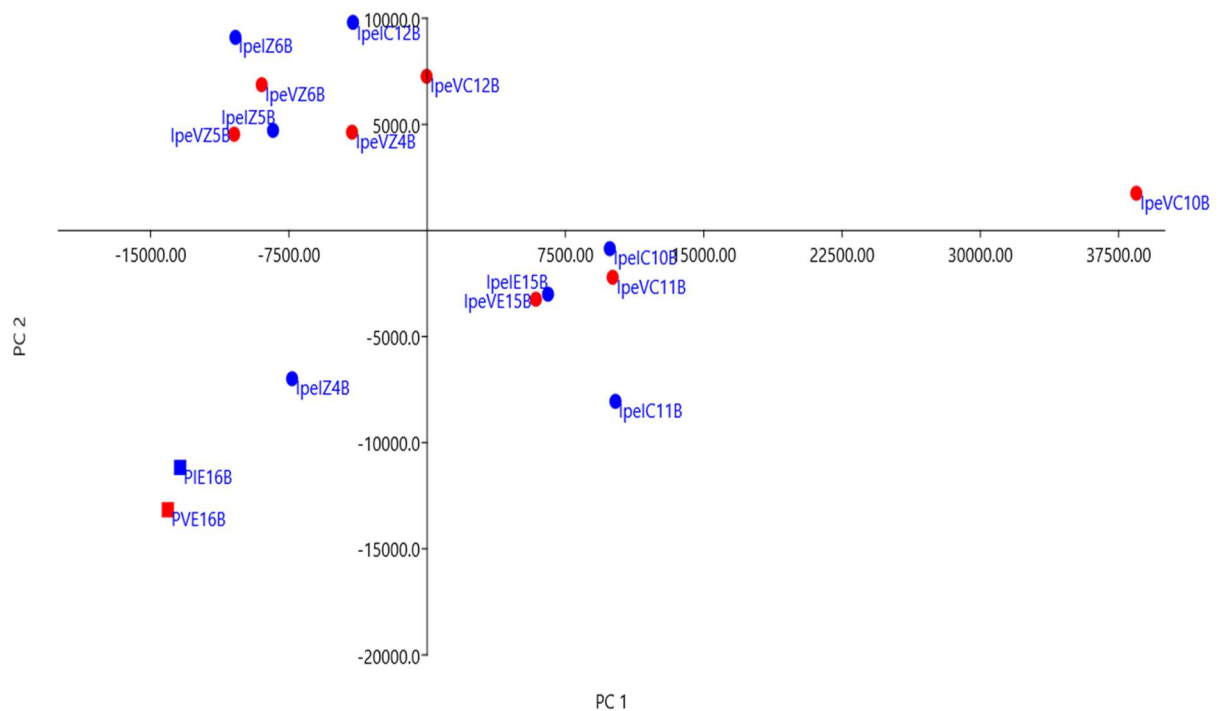
Figura 51 – Análise por Agrupamento para as cascas dos Ipês e Pinus coletados na altura A (1,30 m) no Verão e no Inverno. Vermelho corresponde a Verão e azul corresponde a Inverno.



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Para finalizar mostramos na Figura 52 a análise via PCA para os Ipês e Pinus coletados na altura B, nas duas estações do ano.

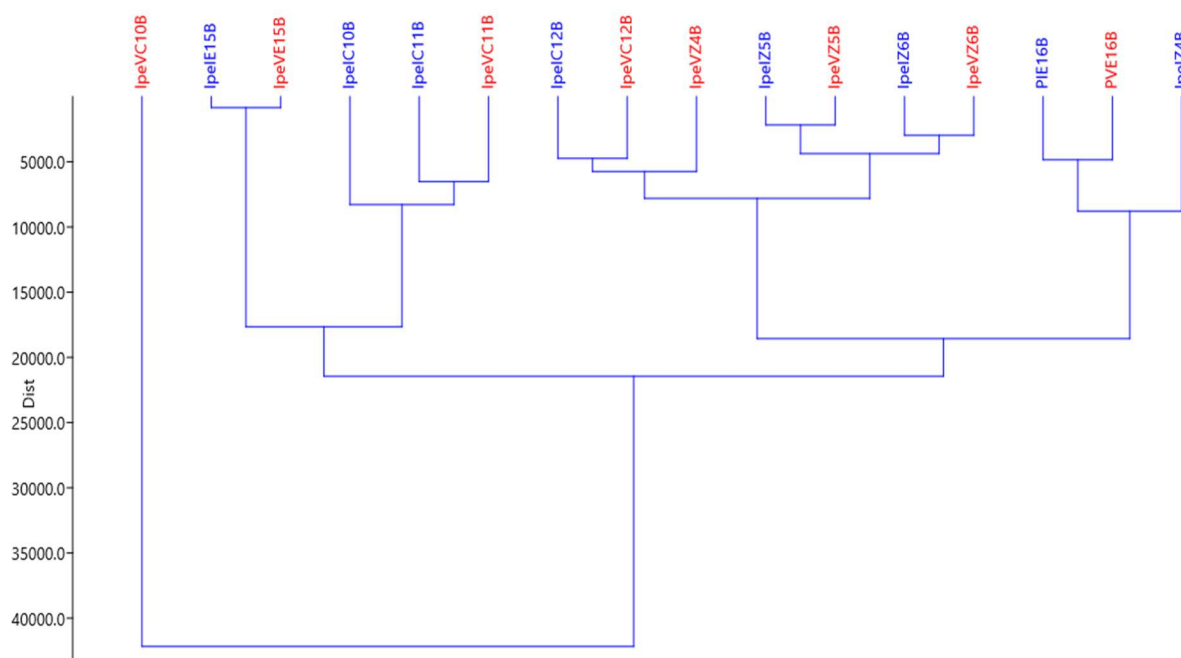
Figura 52 – Análise via PCA para as cascas dos Ipês e Pinus coletados na altura B (0,45 m) no Verão e no Inverno. Vermelho corresponde a Verão e azul corresponde a Inverno. Os quadrados são os Pinus.



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Como pode ser visto analisando-se a Figura 52 não há separação entre a coleta realizado no Verão e no Inverno para a altura B. A mesma tendência de não separar as coletas por estação do ano foi observada na análise por Agrupamento conforme mostra a Figura 53.

Figura 53 – Análise por Agrupamento para as cascas dos Ipês e Pinus coletados na altura A (1,30 m) no Verão e no Inverno. Vermelho corresponde a Verão e azul corresponde a Inverno.



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Desta forma, assim como para as Sibipirunas, não encontramos diferenças nas concentrações dos elementos químicos para as coletas feitas nas duas estações do ano e para as duas alturas de coleta. Porém, pode-se apontar a semelhança de sorção entre os Ipês e o Pinus e sua eficiência e importância para pesquisas como espécies bioindicadoras de poluição ambiental.

Podemos ainda destacar neste estudo, a capacidade maior dos Pinus ($21,67 \pm 1,30 \mu\text{g/g}$) e Ipês ($13,07 \pm 2,47 \mu\text{g/g}$) para reter Cr do que pelas Sibipirunas ($10,58 \pm 1,87 \mu\text{g/g}$), completando as observações feitas por Mandiwana *et al.* (2006). Outra relação observada é a razão das concentrações de Zn e Pb ($R = \text{Zn/Pb}$), nas Sibipirunas essa relação média foi de $R_{\text{Sib}} = 2,50$, para os Ipês $R_{\text{Ipês}} = 12,22$ e para os Pinus $R_{\text{Pinus}} = 0,60$. Pająk, Halecki e Gąsiorek (2017) encontraram a relação de $R_{\text{Acic_Pinus}} = 4,79$ para medidas feitas em acículas de Pinus, sendo oito vezes maior que o valor encontrado neste trabalho e, portanto, inverso as nossas observações. Porém outros autores mostram resultados semelhantes ao nosso (ALAHABADI *et al.*, 2017;

CHIARANTINI *et al.*, 2016; KLINK *et al.*, 2018; SANTOS, 2017) indicando que as cascas são mais eficientes na adsorção de metais pesados como o Pb do que as folhas/acículas.

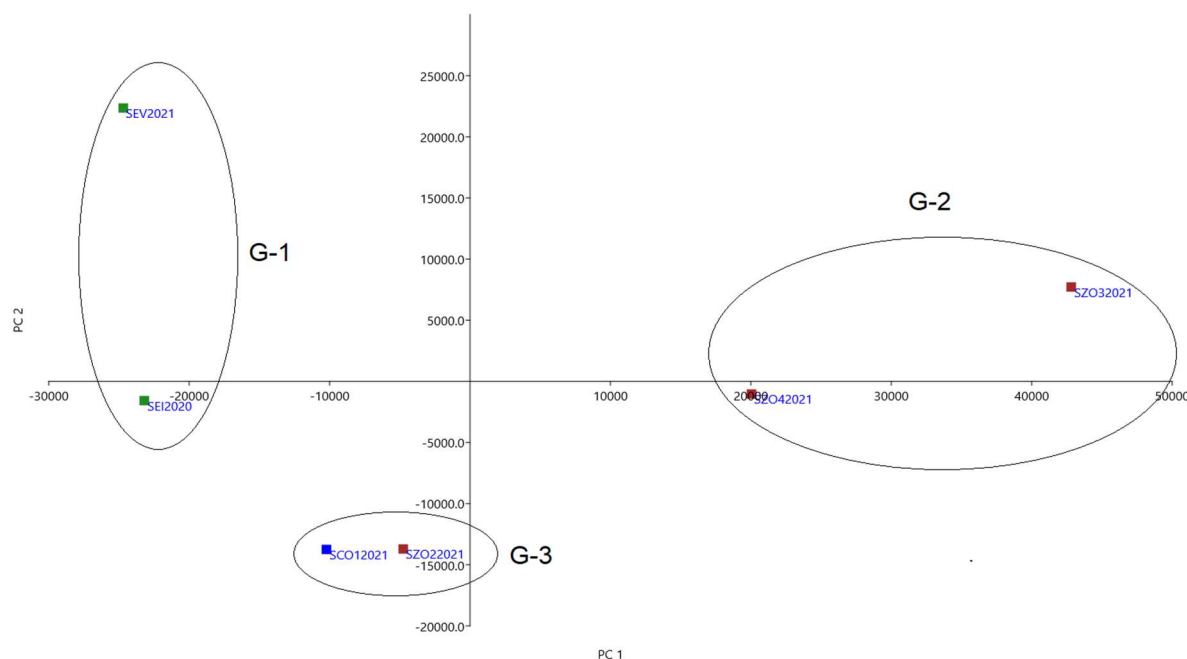
Segundo descrito por Pająk, Halecki e Gąsiorek, (2017) os Pinus tem grande capacidade para sobreviver em ambientes contaminados e sinalizam o uso da espécie como bioindicadora, os autores também descreveram a alta absorção do Chumbo pelas acículas da espécie e também a adesão a superfície das acículas pelo elemento.

KLINK *et al.* (2018) apontaram que as cascas de Pinus apresentam grande concentração de metais (Cd, Cr, Cu, Fe e Pb), corroborando em parte com o observado neste trabalho, uma vez que encontramos nos Pinus altas concentrações dos elementos Cr, Fe e Pb.

5.2.3 Análise via PCA e Agrupamento para os solos

Os solos foram coletados no Zoológico Quinzinho de Barros, Vila Hortência, no Bairro Éden e no Centro de Sorocaba. No Centro devido à dificuldade de acessar o solo, pois as vias são calçadas dificultando a coleta, conseguimos apenas uma amostra de solo. A Figura 54 mostra a análise via PCA para os solos.

Figura 54 – Análise via PCA para as amostras de solos do Centro, Éden e zoológico



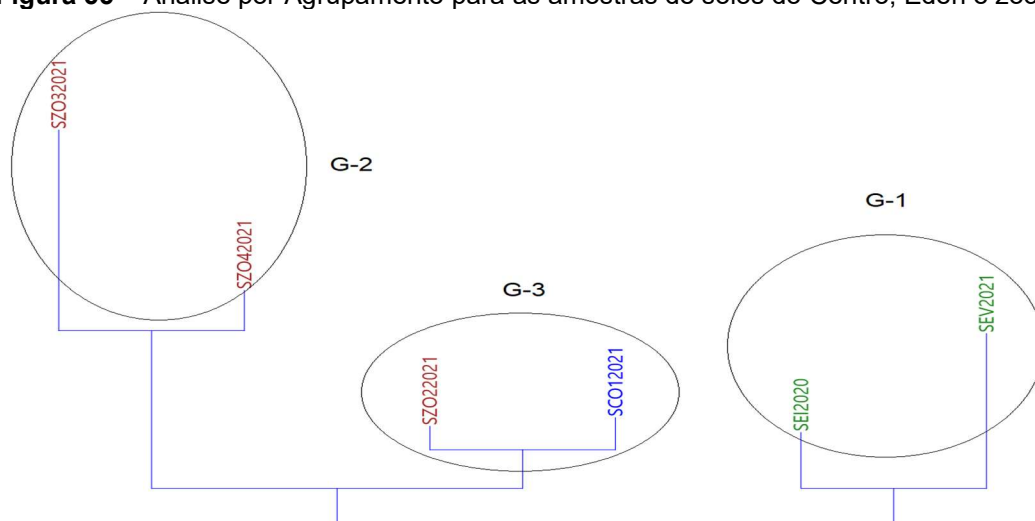
Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Analisando-se a Figura 54 verifica-se, como já havíamos discutido no início desta seção, que os solos coletados no Bairro do Éden se agrupam devido à presença em concentrações mais altas de Chumbo, enquanto no grupo G-2 aparecem apenas solos do Zoológico e no G-3 solos do Centro e do Zoológico. Como os solos da região do Éden apresentaram grandes concentrações do elemento Pb e, conforme já discutido neste trabalho, as cascas de árvore coletadas neste Bairro (Pinus) também apresentaram grandes concentrações de Pb, pode-se concluir que o elemento Pb, neste caso, é oriundo do solo contaminado daquela região.

No grupo G-2 apresenta a grande semelhança em concentração de elementos químicos, tanto na frente do museu SZO4, ao lado da Sib₃ e no lago SZO3, ao lado do Ipe5. Já o G-3 os solos foram coletados em locais de grande interferência antrópica, o SCO1 na Avenida General Carneiro, nº 600, entre as árvores Sib7 e Ipe11, local já discutido, onde identificamos contaminação ambiental oriunda do tráfego de veículos e o solo SZO2 está ao lado da Sib2, no Jardim Zoológico, entre as jaulas dos primatas e o serpentário, que é um local de grande interferência antrópica, tendo solo exposto sem cobertura vegetal, assemelhando-se aquele da Av. General Carneiro altura do nº 600, e provavelmente por isso possuem características semelhantes aparecendo no mesmo grupo.

A Figura 55 apresenta para os solos a análise por agrupamento, onde verificamos a presença dos mesmos grupos identificados na análise via PCA.

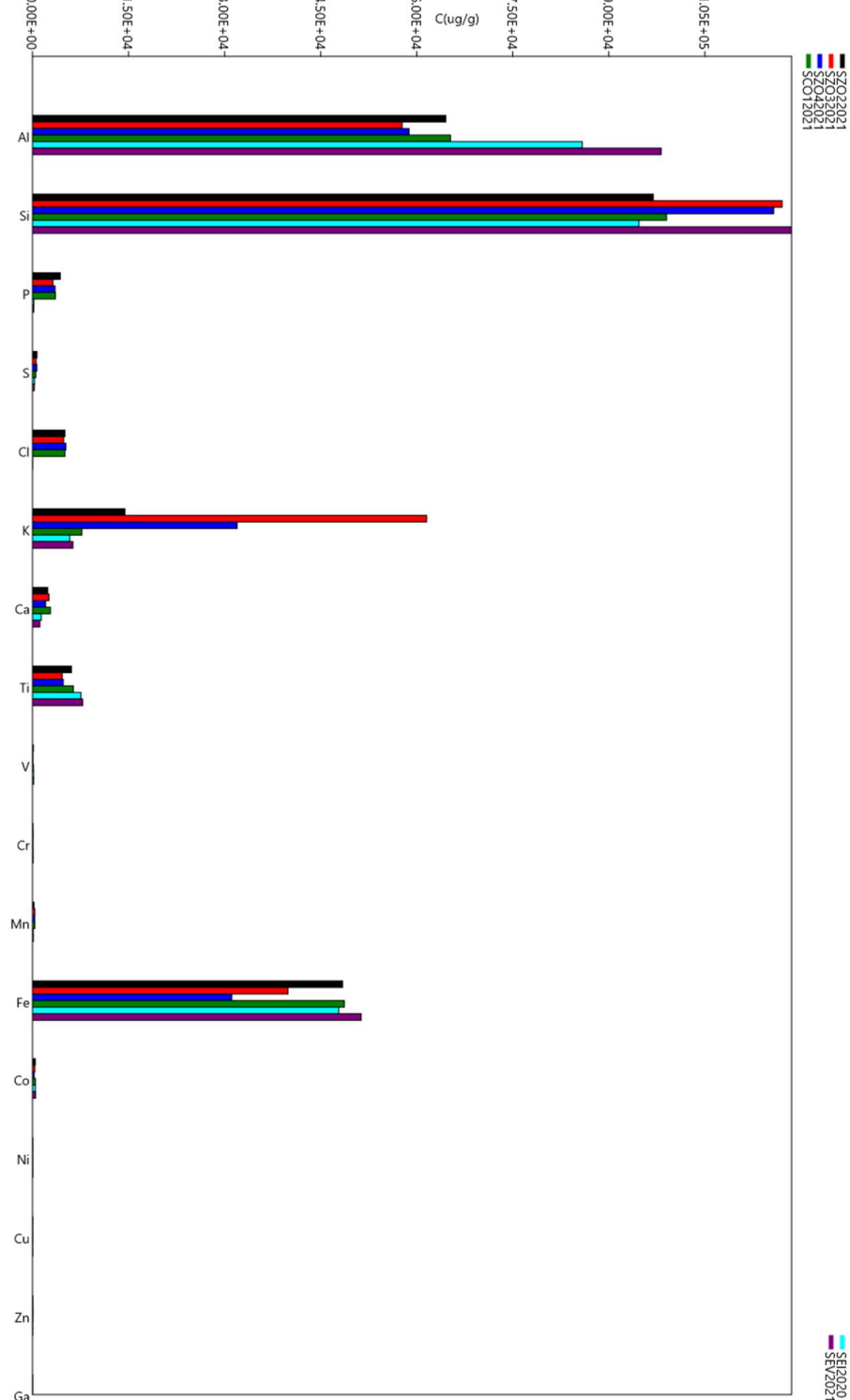
Figura 55 – Análise por Agrupamento para as amostras de solos do Centro, Éden e zoológico



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

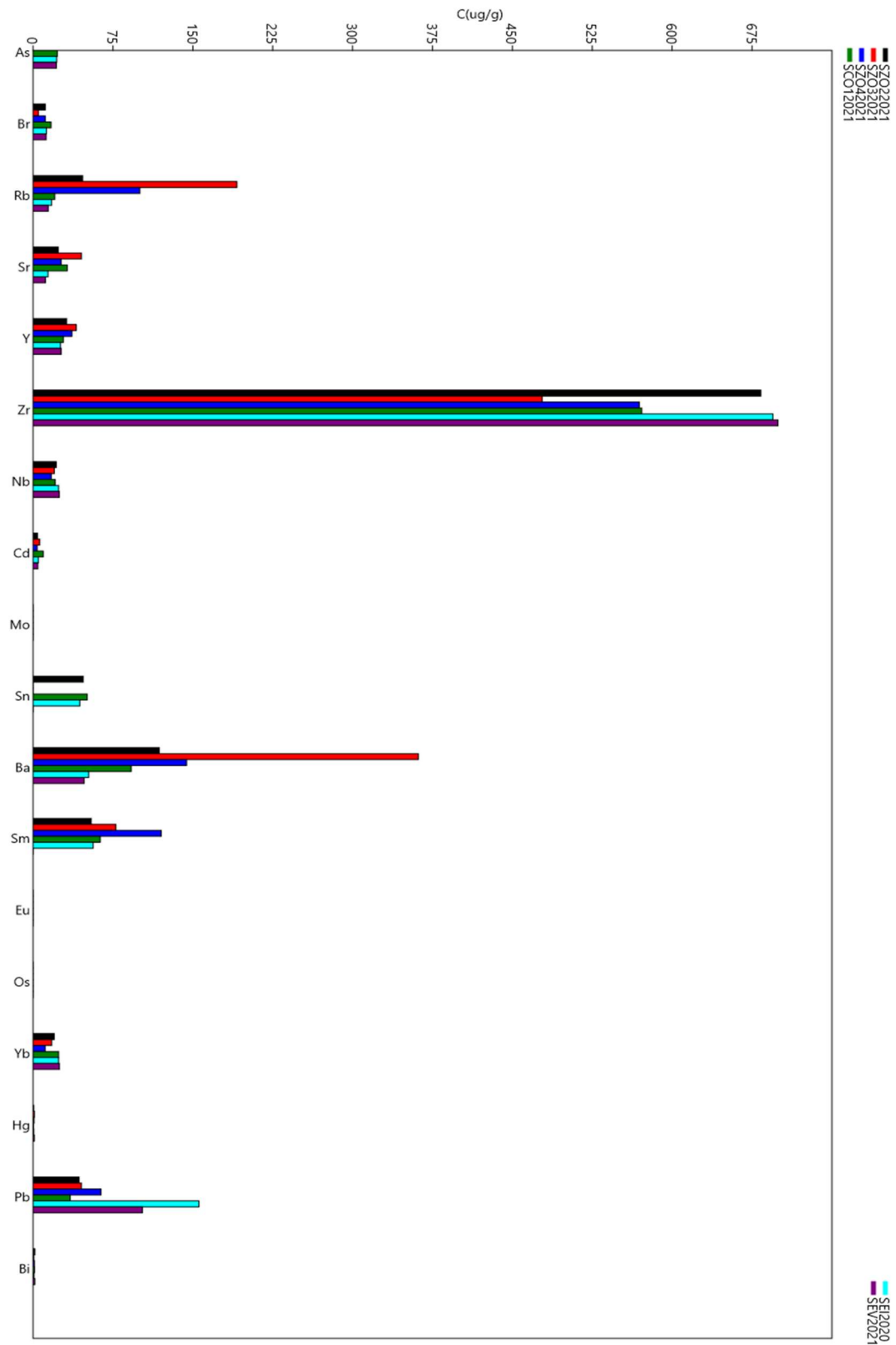
As Figuras 56 e 57 mostram a concentração dos diferentes elementos químicos presentes nestes solos, sendo que na Figura 56 mostramos a concentração dos elementos Al até o Ga e na Figura 57 a concentração dos elementos químicos As até o Bi.

Figura 56 – Concentração dos elementos químicos encontrados nos solos de Al até Ga



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Figura 57 – Concentração dos elementos químicos encontrados nos solos de As até Bi



Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Analisando-se as Figuras 56 e 57 verifica-se que os solos que formam o grupo 1 (SEI2020 e SEV2021) realmente possuem maiores concentrações dos elementos

Pois, as relações entre as plantas e os solos aparentemente está mais associada ao comportamento dos espécimes, do que a disponibilidade dos químicos nos solos. Segundo Maisto *et al.* (2004) em concentrações muito altas de metais nos solos, algumas plantas pode ter baixa absorção (excludentes), outras podem ter mais metais do que nos solos (acumuladoras) e outras podem ter as mesmas concentrações de metais dos solos (indicadoras).

5.2.4 Análise via PCA e Agrupamento para os Locais de Coletas

Para análise das localidades, primeiro calculamos a média e desvio padrão da concentração de todos os elementos químicos nos três locais de coleta, ou seja: Jardim Zoológico, Bairro Central e Éden, conforme mostra a Tabela 15. A partir destes dados foram feitas as análises via PCA e Agrupamento. Na análise via PCA obtivemos um PC1 carregando 84,50% das variâncias e um PC2 carregando 15,47% das variâncias, totalizando 99,97% de toda a variância apresentada pelos dados. O PC1 apresentou como principais elementos o Ca, Ni, Br, Y, Sm e o PC2 os elementos Si, K, Sr, conforme Tabela 16.

Novamente, verifica-se na Tabela 15 a alta concentração de Pb no Bairro do Éden, de Al, Si, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, Zr, Sn e Ba no Centro e o Zoológico apresentando concentrações medias, que diferem das encontradas no Centro e no Éden, ficando numa zona intermediária.

Tabela 15 – A tabela mostra as concentrações médias dos elementos em $\mu\text{g/g}$, com os respectivos desvios padrão para os Bairros durante o experimento

	Zoológico	Centro	Éden
Al	1977 $\pm$ 2541	3330 $\pm$ 3768	2125 $\pm$ 1946
Si	4658 $\pm$ 4066	10539 $\pm$ 10251	5760 $\pm$ 3772
P	1103 $\pm$ 825	1150 $\pm$ 705	324 $\pm$ 97
S	1245 $\pm$ 303	1666 $\pm$ 600	1383 $\pm$ 484
Cl	249 $\pm$ 289	197 $\pm$ 169	225 $\pm$ 119
K	12871 $\pm$ 11641	12604 $\pm$ 6690	5214 $\pm$ 2604
Ca	39009 $\pm$ 21736	44790 $\pm$ 14502	33438 $\pm$ 16484
Ti	267 $\pm$ 256	552 $\pm$ 534	259 $\pm$ 159
V	3 $\pm$ 4	6 $\pm$ 8	2 $\pm$ 2
Cr	6 $\pm$ 4	18 $\pm$ 15	12 $\pm$ 6
Mn	190 $\pm$ 174	392 $\pm$ 286	184 $\pm$ 173
Fe	1913 $\pm$ 1682	3776 $\pm$ 3408	1984 $\pm$ 1027
Co	33 $\pm$ 13	46 $\pm$ 25	39 $\pm$ 12
Ni	7 $\pm$ 2	13 $\pm$ 8	12 $\pm$ 4
Cu	24 $\pm$ 7	40 $\pm$ 17	25 $\pm$ 12
Zn	21 $\pm$ 7	120 $\pm$ 96	49 $\pm$ 18
Ga	-	1 $\pm$ 1	0 $\pm$ 1
As	1,0 $\pm$ 0,9	1 $\pm$ 1	3 $\pm$ 2
Br	2 $\pm$ 1	3 $\pm$ 2	2 $\pm$ 1
Rb	7 $\pm$ 2	10 $\pm$ 4	5 $\pm$ 2
Sr	76 $\pm$ 48	85 $\pm$ 28	66 $\pm$ 37
Y	1 $\pm$ 1	3 $\pm$ 3	1 $\pm$ 1
Zr	24 $\pm$ 25	61 $\pm$ 70	27 $\pm$ 22
Cd	4 $\pm$ 0	1 $\pm$ 1	2 $\pm$ 2
Mo	-	1,9 $\pm$ 2,0	2 $\pm$ 2
Sn	9 $\pm$ 6	12 $\pm$ 6	8 $\pm$ 7
Ba	34 $\pm$ 17	51 $\pm$ 27	30 $\pm$ 9
Sm	0,9 $\pm$ 2,3	0 $\pm$ 1	1 $\pm$ 2
Eu	2 $\pm$ 4	1 $\pm$ 2	0,8 $\pm$ 1,2
Os	1 $\pm$ 4	0 $\pm$ 0	0,5 $\pm$ 0,5
Pb	1 $\pm$ 0	9 $\pm$ 8	65 $\pm$ 54
Bi	0,5 $\pm$ 0,1	0,5 $\pm$ 0,2	0,3 $\pm$ 0,2

Fonte: Elaboração Própria, com o software Past 4.0

Tabela 16 – Análise dos componentes principais, em análise de variância-covariância, para as localidades Centro, Éden e Zoológico, com os elementos e as porcentagens de variância e acumuladas.

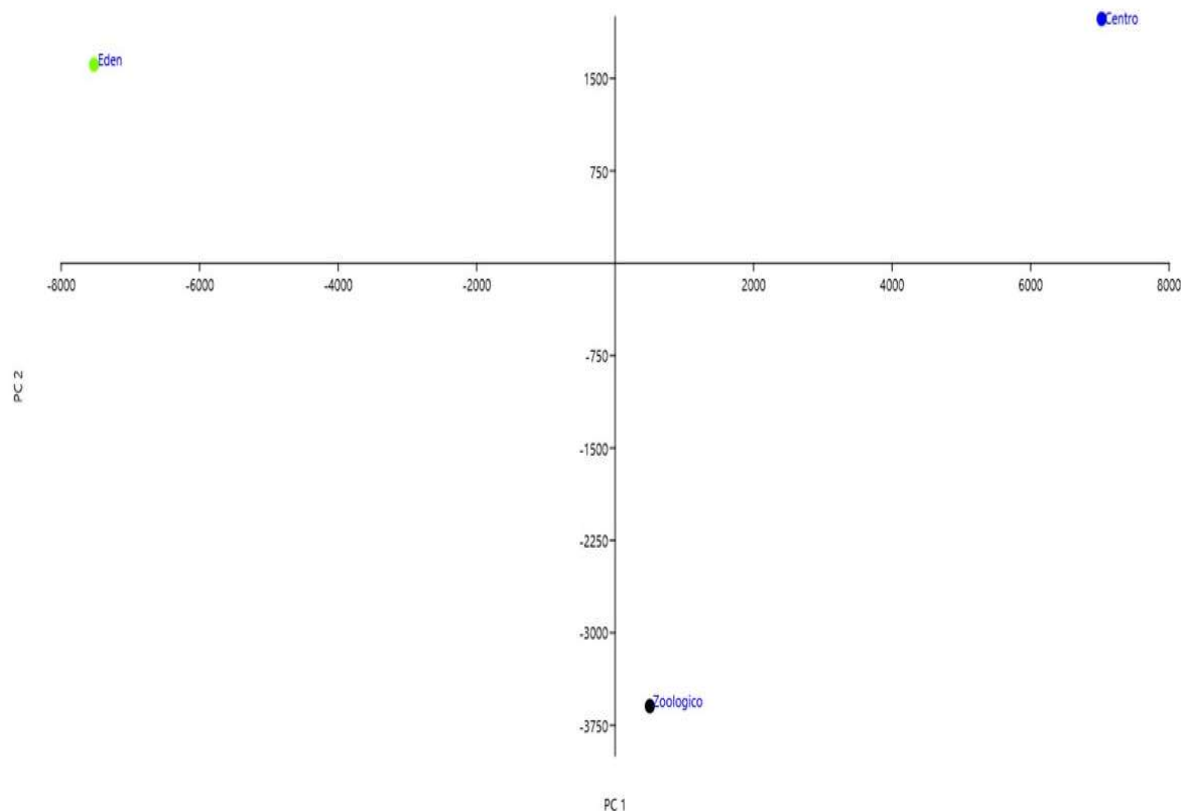
	PC 1	PC 2
Al	0,079	0,150
Si	0,311	0,691
P	0,058	-0,060
S	0,018	0,054
Cl	-0,002	-0,007
K	0,525	-0,662
Ca	0,777	0,128
Ti	0,019	0,028
V	0,000	0,000
Cr	0,000	0,002
Mn	0,014	0,020
Fe	0,118	0,196
Co	0,000	0,002
Ni	0,631	0,001
Cu	0,001	0,002
Zn	0,005	0,012
Ga	0,223	0,000
As	0,000	0,000
Se	0,015	-0,035
Br	0,740	0,000
Rb	0,000	0,000
Sr	0,001	0,846
Y	0,971	0,000
Zr	0,002	0,004
Nb	0,000	0,000
Cd	-0,309	0,000
Mo	-0,364	0,000
Sn	0,000	0,000
Ba	0,001	0,001
Sm	-0,520	-0,341
Eu	0,470	0,000
Os	-0,199	0,000
Yb	0,000	-0,018
Hg	0,000	-0,129
Pb	-0,004	0,006
% Variância	84,50	15,47
% Acumulada	84,50	100,07

Fonte: Elaboração Própria, utilizando o software Past 4.0

Na Figura 59 pode-se observar que os três Bairros analisados aparecem em posições distintas no gráfico, ocupando cada bairro um quadrante diferente, indicando que a análise via PCA consegue separá-los perfeitamente. Este resultado corrobora o que já tínhamos observado anteriormente, ou seja, o Éden apresenta altas concentrações de Pb, caracterizando este bairro e separando-o dos demais. O Centro apresenta concentrações altas de diversos elementos químicos, identificados como oriundos da poluição urbana produzida por diversas fontes, e o Zoológico está numa zona de transição, apresentando concentrações dos diferentes elementos químicos distintas do Centro e do Éden, podendo ser caracterizada como uma zona com pouca

poluição ambiental, mas com características mais próximas daquelas encontradas no Centro do que no Éden.

Figura 59 – Análise Via PCA, da separação das áreas de coleta: Centro, Éden e Zoológico



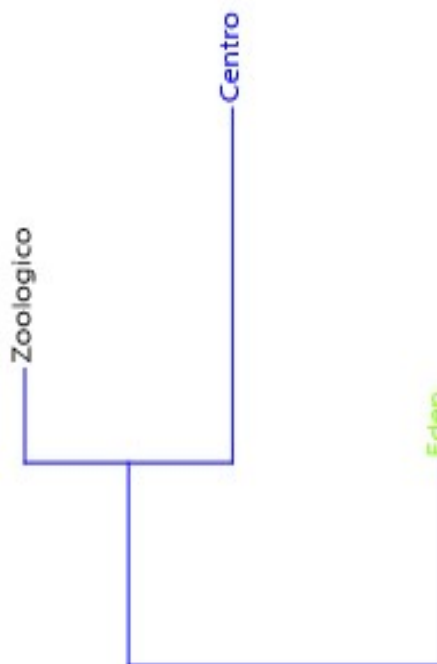
Fonte: Elaboração Própria, utilizando o software Past 4.0

A Figura 60 mostra o resultado da análise por Agrupamentos para estas três áreas. Nesta figura fica claro a semelhança existente entre as áreas do Zoológico e do Centro, quando comparadas com o Éden. Fizemos um teste retirando o elemento Pb da análise por Agrupamento, a fim de verificar se haveria alguma alteração na distribuição das três áreas mostradas na Figura 60.

O resultado mostrou distribuição semelhante, porque além do elemento Pb, o Bairro do Éden também apresentou concentrações mais elevadas para os elementos Bi e S, sendo estes os elementos responsáveis pela separação, nesta nova situação. O elemento S, como já discutido anteriormente, está associado a produção de baterias automotivas devido ao uso de Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) e o Bi é um contaminante que geralmente aparece junto com o elemento Pb, além de ser usado em vários processos industriais, como a produção de ligas mais maleáveis, produção de ímãs e em soldas.

A região do Éden além de abrigar a antiga fábrica de baterias da Saturnia, mantém atualmente outra planta para produção de baterias automotivas, ao lado do terreno da antiga Saturnia, pertencente ao grupo Johnson Controls. Além do mais, esta região é altamente industrializada, o que pode explicar a presença dos elementos S e o Bi encontrados em níveis mais alto, nesta região.

Figura 60 – Análise por agrupamento para os Bairros: Centro, Éden e Zoológico



Fonte: Elaboração Própria, utilizando o software Past 4.0

Uma análise via PCA mais detalhada dos espécimes usados neste trabalho fornece para as plantas do Zoológico, uma variância de 86% para PC1 e 10% para PC2, sendo os elementos mais representativos para a variável PC1: Ca, V, Sn e para PC2: K, Rb e Ba. Os espécimes do Centro apresentam uma variância de 61% para PC1 e 34% de variâncias para PC2, sendo os elementos mais representativos para o PC1: Ca, Cr e Co e para PC2 o Si. No caso dos espécimes coletados no Éden a variância foi de 95% para PC1 e 3% para PC2, sendo os elementos mais representativos para o PC1: Ca, Y e Sm e o mais representativo para o PC2 foi o Si.

Nesta análise o único elemento que aparece na componente PC1 dos espécimes coletados nas três regiões analisadas é o Ca, o Si aparece no PC2 do Centro e do Éden e os demais elementos são distintos, indicando porque a análise via PCA ou Agrupamento consegue separar os espécimes coletados nestas três regiões.

Finalmente, ao compararmos os espécimes coletados no Centro e no Éden esperávamos encontrar regiões com grau de contaminação similar, tanto na concentração, bem como no tipo de contaminante, por se tratar de regiões com alta tráfego veicular e, ainda no caso do Éden, por ser uma região industrial. No entanto surpreendentemente o Centro apresentou contaminação oriunda do tráfego de veículos maior que a encontrada no Éden e no Éden por sua vez, encontramos o solo e plantas contaminadas por Pb, o que de certa forma já era esperado.

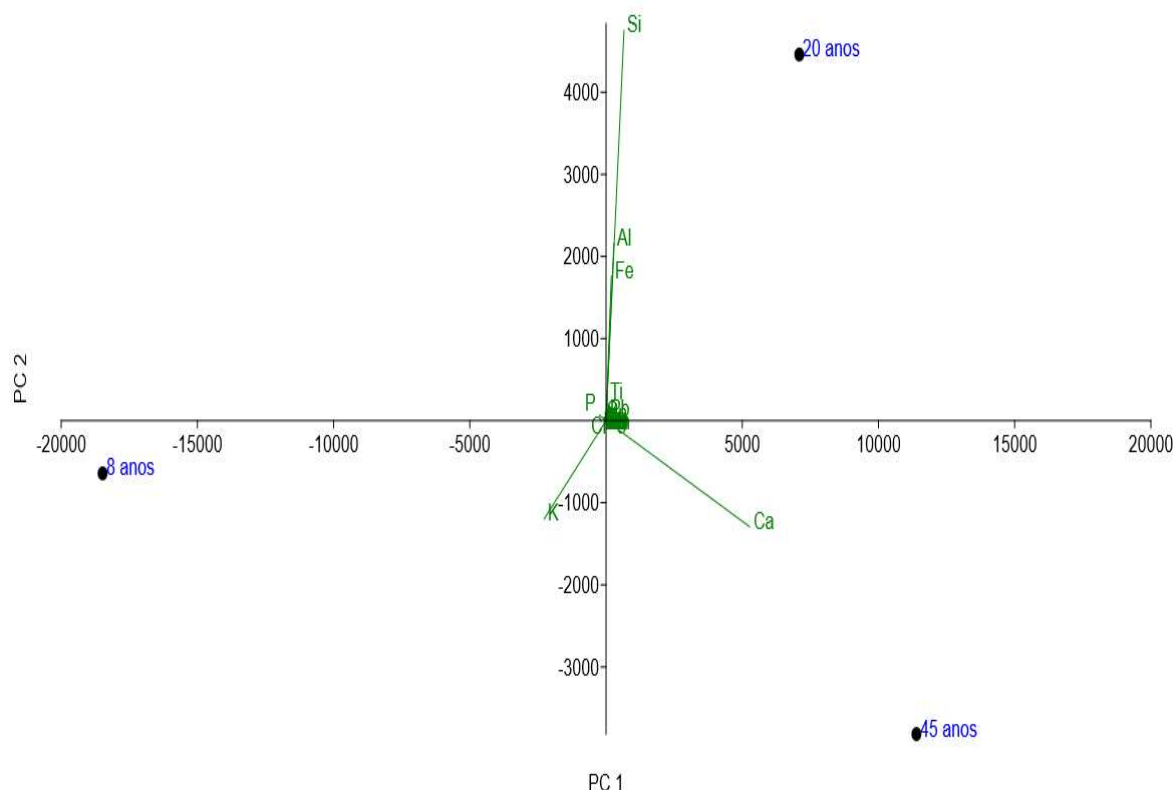
Este resultado pode ser usado pelo poder público, para desencadear ações para a busca de soluções para os problemas apontados neste estudo. Outros estudos corroboram com esse experimento indicando que as maiores concentrações de elementos químicos se encontraram em ambientes urbanos e indústrias, frutos da atividade antropogênica (BERLIZOV *et al.*, 2007, 2008; CHAGAS, 2013; DRAVA *et al.*, 2016; MINGANTI *et al.*, 2016; SCHELLE *et al.*, 2008).

5.2.5 Análise via PCA e Agrupamento, das amostras das cascas dos espécimes inventariados, através das médias das concentrações obtidas, calculadas por idades aproximadas.

Na busca por entender o comportamento dos espécimes Ipê, Sibipirunas e Pinus, ao decorrer dos anos, foram analisadas via PCA e Agrupamento, as médias das concentrações de elementos químicos presentes nas cascas coletas, segundo a idade aproximada dos espécimes, conforme informações contidas na Tabela 4.1.4.

Nas análises via PCA foi obtida uma variância de 99%, sendo 93% em PC 1 com os elementos químicos Ca, Rb e Eu e 3% em PC 2 com os elementos Si e As, provando ser possível separar as amostras de cascas também pela idade, quanto a concentração de elementos químicos presentes nas cascas, conforme Figura 61.

Figura 61 – Concentrações de elementos químicos presentes nas amostras das cascas dos Ipê, Sibipirunas e Pinus, segundo a idade aproximada dos espécimes coletados e seus elementos mais significativos.

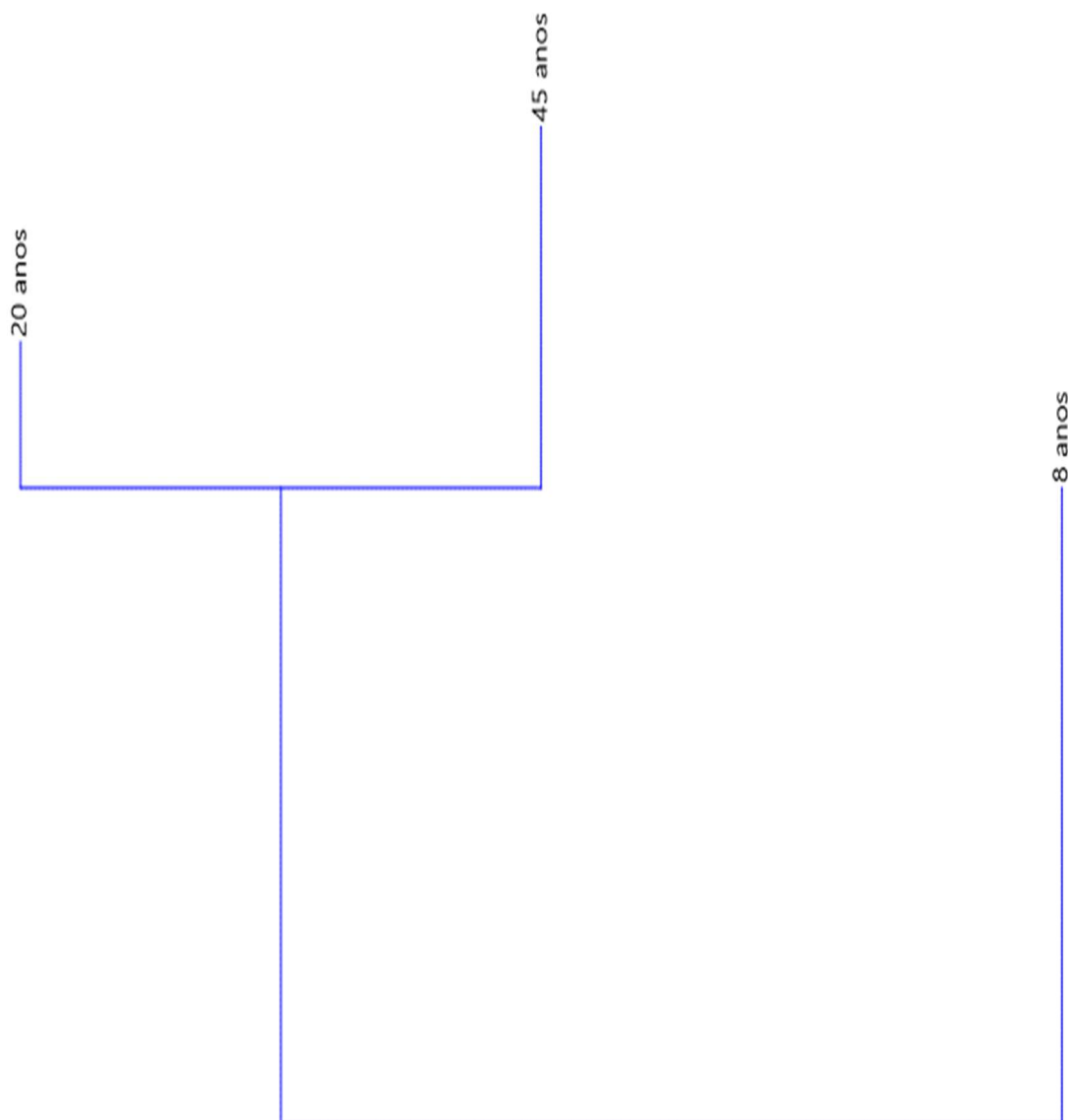


Fonte: Elaboração Própria com uso do software PAST4.0

Desta forma as cascas coletadas nas árvores com 45 anos apresentaram em média maiores concentrações de Ca, as amostras de 20 anos maiores concentrações de Si, Al, Fe e Ti, as amostras mais jovens de 8 anos apresentaram maiores concentrações de K, porém podemos atribuir ao fato das amostras jovens serem dos Ipês e como já discutido anteriormente, os mesmos apresentam as maiores médias desse elemento.

A Análise de Agrupamento Figura 62, corrobora com o PCA e aponta a separação dos elementos conforme as idades dos espécimes, formando dois grupos, um só com as amostras de cascas de espécimes de oito anos e o outro demonstra a maior similaridade entre as amostras de cascas de 20 anos e 45 anos, sendo que as amostras cascas de 45 anos apresentam maiores concentrações de elementos químicos, o pode ser um indicio do efeito acumulativo das espécimes em questão e seu potencial para análise temporal de contaminação antrópica.

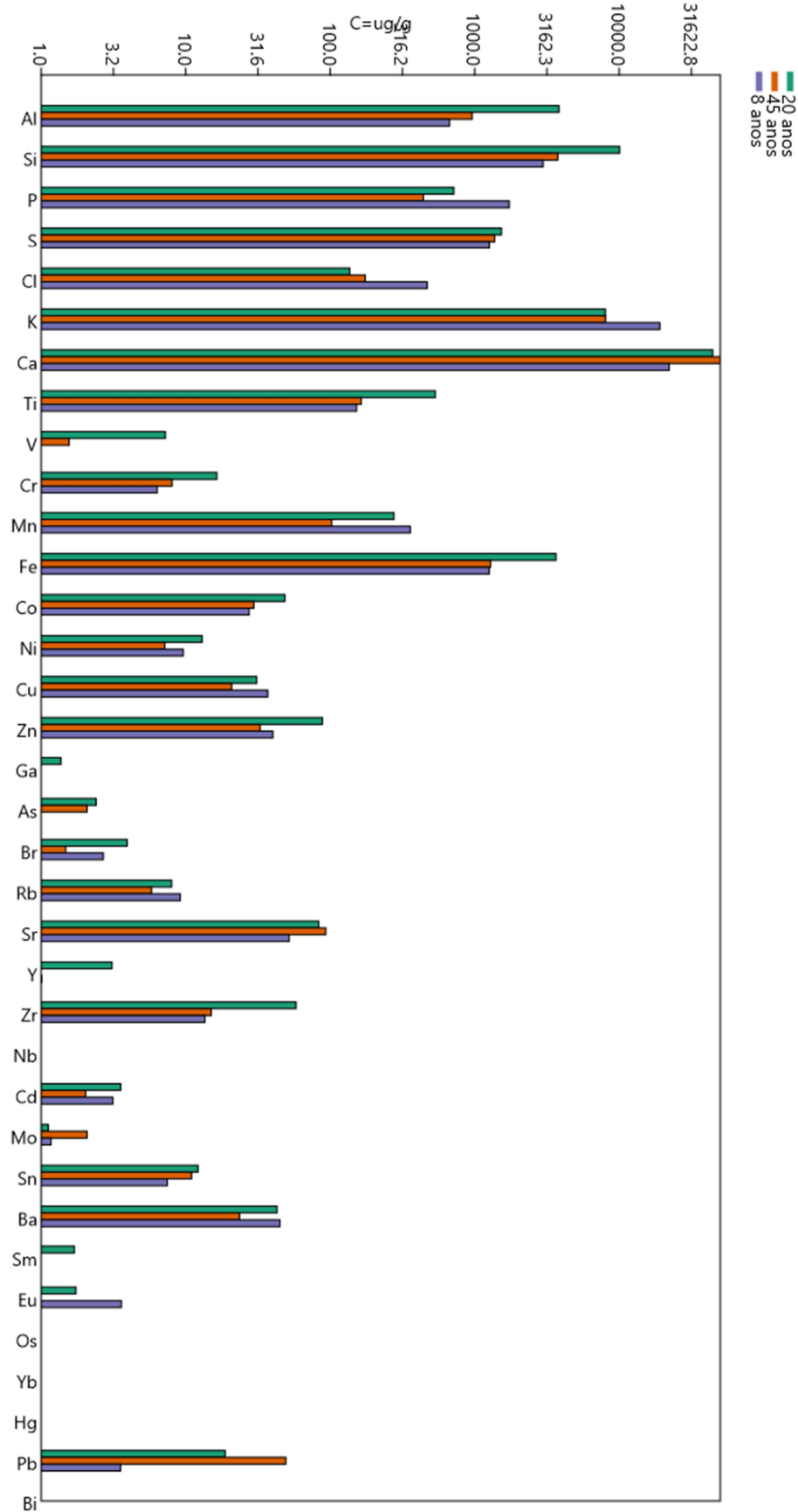
Figura 62 – Concentrações via Análise de Agrupamento, de elementos químicos nas médias das amostras de cascas de Pinus, Ipês e Sibipirunas com relação as idades aproximadas das mesmas.



Fonte: Elaboração Própria com uso do software PAST4.0

Corroborando com as observações acima, a Figura 63, apresenta as concentrações dos elementos químicos presentes das cascas por idade estimada.

Figura 63 – Concentrações de elementos químicos nas médias das amostras de cascas de Pinus, Ipês e Sibipirunas com relação as idades aproximadas das mesmas.



Fonte: Elaboração Própria com uso do software PAST4.0

As concentrações de Pb nas espécies de 45 anos e 20 anos corroboram com as observações acima, sobre o efeito acumulativo das cascas coletadas, sendo que as amostras de cascas de 20 anos apresentam em média concentrações maiores de elementos químicos como Al, Si, Ti, Fe, As, Br, Co, Ni, V, Zn e Zr e apenas elas apresentaram Y, Ga e Sm, o que também pode indicar um aumento das poluições antrópicas, nos locais de coleta, nas últimas duas décadas.

As cascas são constituídas por matéria morta, não havendo atividades, por isso a fração de elementos químicos presentes nelas, estão em concentrações inferiores, não interferindo na quantidade de elementos aderidos da poluição atmosférica antrópica, sendo que 1 mm de cascas pode conter acumulados de 1 a 8 anos. (HOFMANN, 2001; STILLE *et al.*, 2006)

Sardans e Peñuelas (2005), estudando folhas de *Pinus* sp observaram o acúmulo de metais nas folhas de um ano para o outro, indicando que a espécie tem potencial para monitoramento de poluição antrópica.

Segundo Catinon *et al.* (2009) e Lahd Geagea *et al.* (2007), o acúmulo de elementos traços nas cascas ao longo dos anos permite rastrear as emissões temporais para as emissões antrópicas.

6 CONCLUSÃO

O uso da técnica de Fluorescência de Raios-X por Dispersão em Energia (EDXRF) mostrou ser altamente eficiente para a avaliação das cascas de árvores e solos, pois permitiu a análise qualitativa e quantitativa simultânea dos principais elementos químicos presentes na amostra, desde os elementos mais leves com número atômico a partir do $Z=13$ (Al) até os elementos mais pesados com $Z=83$ (Bi), em concentrações que variaram de $\mu\text{g/g}$ até 100%.

Para os espécimes (Ipês, Pinus e Sibipirunas) e solos foram preparadas amostras, as quais foram analisadas pela técnica de EDXRF, sendo qualificados e quantificados os seguintes elementos químicos para as cascas das plantas: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Cd, Sn, Ba, Sm, Eu, Os, Hg, Pb, Bi e para os solos: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cd, Sn, Ba, Eu, Yb, Hg, Pb e Bi. Foram feitas análises estatísticas univariada, testes de hipótese e estatística multivariada (PCA e Agrupamento) usando os resultados das concentrações obtidas para os elementos químicos identificados nas plantas e solos. Mostramos baseado nestas análises, que as plantas da região Central apresentam uma série de elementos químicos em concentrações que nos permitem afirmar que há contaminação das mesmas devido a poluição urbana, por ações antrópicas, como aquelas proveniente da queima de combustível fóssil, poluição devido ao revestimento asfáltico, desgaste de pneus de automóveis, desgaste de partes mecânicas, dentre outras.

Na região do Éden comprovamos que tanto o solo, bem como as plantas, principalmente aquelas localizadas próximas a antiga fábrica de baterias da Saturnia, apresentaram altos níveis de contaminação pelo metal pesado Chumbo. Os dados relativos as plantas e ao solo do Jardim Zoológico, indicam que aquela região apresenta características intermediárias entre o que foi encontrado para o Centro e o Éden. Os exemplares coletados na Mata Atlântica na Cidade de Juquitiba apresentaram altas concentrações do elemento Cloro, sendo provavelmente a fonte desta contaminação a brisa marítima vinda do Oceano Atlântico, uma vez que, a Cidade de Juquitiba está relativamente próxima ao Oceano.

As análises estatísticas mostraram que é possível separar claramente os três locais onde os espécimes foram coletados, ou seja: região Central, Éden e Vila

Hortência (Jardim Zoológico), indicando que cada um destes locais possui um conjunto de elementos químicos que os caracteriza.

Não foi possível separar os espécimes quanto às estações do ano e alturas de coleta, nas condições desse experimento, mas foi perfeitamente possível apontar as áreas mais contaminadas pelas concentrações de elementos encontrados nas espécies, uma vez que, as características do meio influenciam na sorção das plantas, ou seja, maior concentração de elementos químicos no solo e atmosfera irá interferir na concentração dos elementos encontrados nas plantas.

Verificou-se que as Sibipirunas absorvem mais o elemento Ca e os Ipês mais o elemento K. Em média, dos elementos medidos neste trabalho, a concentração total destes elementos é maior nas Sibipirunas do que aquela encontrada nos Ipês, indicando que as Sibipirunas seriam as mais indicadas para o uso como biomonitores de poluição ambiental. Ficou demonstrado também que os Pinus absorvem muito mais Chumbo do que as Sibipirunas e Ipês.

Com base nos elementos presentes nos solos foi possível analisar o comportamento dos espécimes em estudo e classificá-los de forma geral como excludentes, o que não os tornam menos importantes para o uso em pesquisas de contaminação ambiental, principalmente se os contaminantes forem de origem atmosférica.

O efeito acumulativo de elementos químicos nas cascas dos espécimes estudados pode ser importante para monitorar o aumento ou redução da poluição antrópica ao longo dos anos, no estudo em questão o acúmulo ao longo dos anos se mostrou expressivo, principalmente nas regiões centrais.

Pode-se afirmar que os espécimes estudados neste trabalho têm potencial de serem usados como bioindicadores e acumuladores de elementos químicos, corroborando com diversos autores, que destacam a importância da arborização para os ambientes urbanos e do uso dos espécimes de plantas encontrados neste ambiente, como mais uma ferramenta de controle da poluição ambiental.

Por fim, os resultados apresentados neste estudo poderão auxiliar o poder público e a sociedade em geral, na tomada de decisões, em questões envolvendo o meio ambiente e a poluição ambiental.

REFERÊNCIAS

- ADACHI, K.; TAINOSHO, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. **Environment International**, v. 30, n. 8, p. 1009–1017, 2004.
- ADELEKE, A. I. *et al.* Spatial biomonitoring of airborne heavy metals emitted from a steel recycling plant. **Management of Environmental Quality**, v. 31, n. 3, p. 548–563, 2019.
- ALAHABADI, A. *et al.* A comparative study on capability of different tree species in accumulating heavy metals from soil and ambient air. **Chemosphere**, v. 172, p. 459–467, 2017.
- ALMENARA, V. DE J. R. **Programa ambiental e de integração social de Sorocaba: uma visão de atores e contextos**. Dissertação (Mestrado em Processos Tecnológicos e Ambientais). Universidade de Sorocaba, Sorocaba. 2022.
- ARAÚJO, D. *et al.* Determining sedimentary material sources in a Brazilian urban lake using Zn stable isotope compositions of bottom sediments: a preliminary study. **Geochimica Brasiliensis**, v. 34, n. 2, p. 130–137, 2020.
- BAKER, A. J. M.; BROOKS, R. R. Terrestrial Higher Plants Which Hyperaccumulate Metallic Elements, A Review of Their Distribution, E Serpentine of Iran View project Metal and Metalloid Hyperaccumulator Plants View project. **Biorecovery**, v. 1, p. 81–126, 1989.
- BARNIAK, J.; KRAPIEC, M. The Tree-Ring Method of Estimation of the Effect of Industrial Pollution on Pine (*Pinus sylvestris* L.) Tree Stands in the Northern Part of the Sandomierz Basin (SE Poland). **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 227, n. 5, 2016.
- BECKHOFF, B. *et al.* **Handbook of practical X-ray fluorescence analysis**. 1º ed. Berlim: Springer-Verlag, 2006.
- BERLIZOV, A. N. *et al.* Testing applicability of black poplar (*Populus nigra* L.) bark to heavy metal air pollution monitoring in urban and industrial regions. **Science of the Total Environment**, v. 372, n. 2–3, p. 693–706, 2007.
- BERLIZOV, A. N. *et al.* Black poplar-tree (*Populus nigra* L.) bark as an alternative indicator of urban air pollution by chemical elements. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 276, n. 1, p. 15–21, 2008.
- BILO, F. *et al.* Elemental analysis of tree leaves by total reflection X-ray fluorescence: New approaches for air quality monitoring. **Chemosphere**, v. 178, p. 504–512, 2017.
- BIONDI, D.; REISSMANN, C. B. Análise da composição química do ipê-amarelo (*Tabebuia chrysotricha* (Mart) Standl) na arborização urbana de Curitiba, PR. **Ciência Florestal**, v. 12, n. 2, p. 153–159, 2002.
- BÖHM, P. *et al.* The use of tree bark for environmental pollution monitoring in the Czech Republic. **Environmental Pollution**, v. 102, n. 2–3, p. 243–250, 1998.
- BOURCIER, D. R.; HINDIN, E.; COOK, J. C. Titanium and tungsten in highway runoff at pullman, washington. **International Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 2, p. 145–149, 1 jan. 1980.
- BRASIL. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/l6938.htm>. Acesso em: 15 maio. 2019.
- BRASIL. **Resolução Conama Nº 005, de 15 de junho de 1989**. no uso das atribuições que lhe confere o inciso VII, do Art. 8º, da Lei nº 6.938 de 31 de agosto

de 1981 e o Art 48, do Decreto nº 88.351 de 01 de junho de 1983. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/MMA/RE0005-050893.PDF>>. Acesso em: 13 jun. 2020.

BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm>. Acesso em: 15 maio. 2010.

BRASIL. **Resolução Conama nº 491, de 19 de novembro de 2018**. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603>. Acesso em: 22 jan. 2021.

BRASIL. **Farmacopéia Brasileira**, volume 1. In: 6ª Ed. ed. Brasília, DF: Agencia Nacional de Vigilância Sanitária, 2022. p. 174.

BROUWER, P. **Theory of XRF**. 3 edition ed. Netherlands: PANanalytical B.V., 2010.

BUENO, L. M. . Reflexões sobre o futuro da sustentabilidade urbana com base em um enfoque socioambiental. **Caderno da Metrópole**, v. 19, n. 1, p. 99–121, 2008.

BUREAU, E.; SCHUMANN, K. Bignoniaceae. **Flora Brasiliensis**, v. 8, n. 2, p. 2–298, 1897.

BURGER, M. B.; RICHTER, H. G. **Anatomia da Madeira**. 1ª ed. São Paulo: NOBEL, 1991.

CALDANA, C. R. G.; FARIA, L. C.; SILVA, D. A. L. Estudo da relação entre arborização urbana e a poluição ambiental. 4º Congresso Pós-Graduação do IFSP. **Anais...**2019

CANETTI, A. **Alteração da floresta urbana, poluição atmosférica e crescimento diamétrico de *Araucaria angustifolia* (bertol.) kuntze em polo industrial**.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal). Universidade Federal do Paraná, 2015.

CATINON, M. *et al.* The anthropogenic atmospheric elements fraction: A new interpretation of elemental deposits on tree barks. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 5, p. 1124–1130, 2009.

CELLI, A. **Evolução Urbana de Sorocaba**. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo). FAU - Universidade de São Paulo, 2012.

CETESB. **Relatorio de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2018** . São Paulo: Relatório da CETESB. 2019.

CETESB. **Relatorio de Qualidade do Ar no Estado de Sao Paulo-2020**. São Paulo: Relatório da CETESB, 2021.

CHAGAS, M. P. **Anéis de crescimento do lenho de árvores como monitores ambientais: avaliação temporal e espacial da poluição atmosférica na cidade de Paulínia, São Paulo**. Tese (Doutorado em Recursos Florestais) ESALQ - USP, 2013.

CHIARANTINI, L. *et al.* Black pine (*Pinus nigra*) barks as biomonitors of airborne mercury pollution. **Science of the Total Environment**, v. 569–570, p. 105–113, 1 nov. 2016.

CHRABASZCZ, M.; MRÓZ, L. **Tree bark, a valuable source of information on air quality** Polish Journal of Environmental Studies HARD Publishing Company, 2017.

CLIMATE-DATE. **Clima de Sorocaba (Brasil)**. Disponível em: <<https://pt.climate->

- data.org/america-do-sul/brasil/sao-paulo/sorocaba-756/>. Acesso em: 20 jan. 2022.
- COMITRE, F. A evolução do uso e ocupação do solo na periferia urbana de Sorocaba-SP: do esquecimento ao despertar dos interesses públicos e privados / The evolution of the use and occupation of land in the urban periphery of Sorocaba-SP: from forgetting to awakening. **Geo UERJ**, v. 1, n. 31, p. 770–799, 30 dez. 2017.
- DAPPER, S. N.; SPOHR, C.; ZANINI, R. R. Poluição do ar como fator de risco para a saúde: Uma revisão sistemática no estado de São Paulo. **Estudos Avancados**, v. 30, n. 86, p. 83–97, 1 jan. 2016.
- DOMINGOS, M. *et al.* Searching for native tree species and respective potential biomarkers for future assessment of pollution effects on the highly diverse Atlantic Forest in SE-Brazil. **Environmental Pollution**, v. 202, p. 85–95, 1 jul. 2015.
- DRAVA, G. *et al.* Urban and industrial contribution to trace elements in the atmosphere as measured in holm oak bark. **Atmospheric Environment**, v. 144, p. 370–375, 1 nov. 2016.
- DRAVA, G. *et al.* The bark of the branches of holm oak (*Quercus ilex* L.) for a retrospective study of trace elements in the atmosphere. **Environmental Research**, v. 154, p. 291–295, 2017a.
- DRAVA, G. *et al.* Branch bark of holm oak (*Quercus ilex* L.) for reconstructing the temporal variations of atmospheric deposition of hexavalent chromium. **Chemosphere**, v. 170, p. 141–145, 1 mar. 2017b.
- DZIERZANOWSKI, K.; GAWRONSKI, S. W. Use of trees for reducing particulate matter pollution in air. **Natural Sciences**, v. 2, p. 69–73, 2011.
- ECHART, C. L.; CAVALLI-MOLINA, S. Aluminum phytotoxicity: effects, tolerance mechanisms and its genetic control. **Ciência Rural**, v. 31, p. 531–541, 2001.
- EVERT, R. F.; EICHHORN, S. E. **Raven Biologia Vegetal**. 8. ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan, 2014. v. 1
- FAGGI, A. M. *et al.* Use of tree bark for comparing environmental pollution in different sites from Buenos Aires and Montevideo. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 178, n. 1–4, p. 237–245, 2011.
- FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Pós-Graduação “Lato Sensu” (Especialização a Distancia em Solos e Meio Ambiente). UFLA, 2005.
- FERREIRA, A. B. **Avaliação do risco humano a poluentes atmosféricos por meio de biomonitoramento passivo: um estudo de caso em São Mateus do Sul, Paraná**. Tese (Doutorado em Fitotecnia). Universidade de São Paulo, 2009.
- FUKUWKI, N.; YANAKA, T.; URUSHIYAMA, Y. EFFECTS OF STUDDED TIRES ON ROADSIDE AIRBORNE DUST POLLUTION IN NIIGATA, JAPAN. **Atmospheric Environment**, v. 20, n. 2, p. 377–386, 1986.
- GENTRY, A. H. Bignoniaceae: part I, tribes crescentieae and tourrentieae. **Flora Neotropica**, v. 25, n. 1, p. 1–130, 1980.
- GOLFIERI, D.; GONÇALVES JR., W. **Caso saturnia: entenda quem foram os últimos donos da área contaminada da antiga Fábrica**. Disponível em: <<https://g1.globo.com/sp/sorocaba-jundiai/noticia/2018/12/05/caso-saturnia-entenda-quem-foram-os-ultimos-donos-da-area-contaminada-da-antiga-fabrica.ghtml>>. Acesso em: 23 maio. 2021.
- GONÇALVES, A.; MENEGUETTI, K. S. Projeto de arborização como patrimônio da cidade. **Ambiente Construído**, v. 15, n. 1, p. 99–118, mar. 2015.
- HAMMER, Ø. **PAleontological STatistics version 4.08**. Oslo: Natural History

Museum. University of Oslo, 2021. v. 4

HOFMANN, F. Luftgüte-Rindenmonitoring. **ECOMED**, p. 1–115, 2001.

IBGE. **IBGE CIDADES**. Disponível em:

<<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sorocaba/panorama>>. Acesso em: 14 out. 2020.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Manual Técnico da Vegetação Brasileira**. Rio de J: IBGE, 1992.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace Elements from Soil to Human**. 2ª Edition ed. Berlim: Springer Verlag, 2009.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Biogeochemistry of trace elements. In: KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. (Eds.). **Trace Elements in Soils and Plants**. Third Edit ed. London: CRC Press, 2001a. v. 2ndp. 881.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. CRC Press ed. London: CRC Press, 2001b.

KLINK, A. *et al.* A Comparative Study on Macro- and Microelement Bioaccumulation Properties of Leaves and Bark of *Quercus petraea* and *Pinus sylvestris*. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 74, n. 1, p. 71–79, 1 jan. 2018.

KLUMPP, A. *et al.* Um novo conceito de monitoramento e comunicação ambiental: a rede europeia para a avaliação da qualidade do ar usando plantas bioindicadoras (EuroBionet). **Revista Brasileira de Botânica**, v. 24, n. 4, 2001.

KLUMPP, G. *et al.* Response of stress indicators and growth parameters of *Tibouchina pulchra* Cogn. exposed to air and soil pollution near the industrial complex of Cubatao, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 246, n. 1, p. 79–91, 2000.

KOTTEK, M. *et al.* World map of the Köppen-Geiger climate classification updated. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 15, n. 3, p. 259–263, jun. 2006.

KWAK, J. H. *et al.* Temperature and air pollution affected tree ring $\delta^{13}\text{C}$ and water-use efficiency of pine and oak trees under rising CO_2 in a humid temperate forest. **Chemical Geology**, v. 420, p. 127–138, 20 jan. 2016.

LAHD GEAGEA, M. *et al.* REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. **Science of the Total Environment**, v. 373, n. 1, p. 404–419, 2007.

LEITE, E. C. *et al.* Composição Florística Da Arborização Urbana De Sorocaba/Sp, Brasil. **Revista da Sociedade Brasileira de Arborização Urbana**, v. 9, n. 1, p. 133–150, 2014.

LEVINE, D. M.; BERENSON, M. L. STEPHAN, D. **Estatística: Teoria e Aplicações, usando o Microsoft excel em português**. 1ª ed. São Paulo: Editora LTC- Livros Técnicos e Científicos, 2000.

LIPPO, H.; POIKOLAINEN, J.; KUBIN, E. Samples of the moss species *Hylocomium splendens* and *Pleurozium schreberi* were collected and analysed according to the guidelines for the international survey (Nihlgård. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 85, p. 2241–2246, 1995.

LOMBARDO, M.; MELATI, R. M.; ORECCHIO, S. Assessment of the quality of the air in the city of Palermo through chemical and cell analyses on *Pinus* needles. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 36, p. 6435–6445, 2001.

LORENZI, H. Árvores brasileiras. **Editora Plantarium**, v. 1, p. 380, 1992.

LORENZI, H. et al. **Arvores exóticas no Brasil madeireiras, ornamentais e aromáticas**. 1ª Edição ed. Nova Odessa: Editora Plantarum, 2003.

M. DA C. M. DE SOROCABA. **Histórico de Sorocaba**. Disponível em: <<http://www.memorialsorocaba.com.br/historia-de-sorocaba>>. Acesso em: 16 out. 2020.

MAISTO, G. et al. Trace metals in the soil and in *Quercus ilex* L. leaves at anthropic and remote sites of the Campania Region of Italy. **Geoderma**, v. 122, n. 2- 4 SPEC. IIS., p. 269–279, out. 2004.

MALVERN PANALYTICAL. **Epsilon 1- Analisador de FRX pequeno, portátil e eficaz**. Disponível em: <<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/product-range/epsilon-range/epsilon1?campaignid=1718014478&adgroupid=69992623120&creative=335178421643&keyword=%2Bepsilon1&matchtype=b&network=g&device=c&gclid=Cj0KCQjw5-WRBhCKARIsAAId9Fk5iugcgpFylebR8KXu-3b>>. Acesso em: 21 maio. 2021.

MANDIWANA, K. L. et al. The application of tree bark as bio-indicator for the assessment of Cr(VI) in air pollution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p. 1241–1245, 2006.

MANFREDINI, F. N.; GUANDIQUE, M. E. G.; ROSA, A. H. **A história ambiental de Sorocaba**. 1. ed. Sorocaba: UNESP, 2015.

MANLY, B. F. J. **Métodos Estatísticos Multivariados. Uma introdução**. 3ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; HIDALGO, M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 362–372, mar. 2009.

MARTINS, A. P. G. **Cascas de árvores como biomonitorios da poluição atmosférica de origem veicular em parques urbanos da cidade de São Paulo**. Tese (Doutorado em Ciências) Faculdade de Medicina - USP, 2009.

MARTINS, A. P. G. et al. Infraestrutura verde para monitorar e minimizar os impactos da poluição atmosférica. **Estudos Avancados**, v. 35, n. 102, p. 31–57, 2021.

MASSA, N. et al. Screening for heavy metal accumulators amongst autochthonous plants in a polluted site in Italy. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, n. 8, p. 1988–1997, 2010.

MELO, R. R. DE; FILHO, J. A. D. L.; JÚNIOR, F. R. Diagnóstico qualitativo e quantitativo da Arborização Urbana no Bairro Bivar Olinto, Patos, Paraíba. **Revista da sociedade brasileira de arborização urbana**, v. 2, n. 1, p. 64–80, 2007. Disponível em: <https://revistas.ufpr.br/revsbau/article/view/66241/38118>. Acesso em: 1/04/2021.

MILLER, G. T.; SPOOLMAN, S. E. **Ciência Ambiental**. 14ª ed. São Paulo: CENGAGE LEARNING, 2015.

MINGANTI, V. et al. Human contribution to trace elements in urban areas as measured in holm oak (*Quercus ilex* L.) bark. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 12, p. 12467–12473, 1 jun. 2016.

MINGANTI, V.; DRAVA, G. Tree bark as a bioindicator of the presence of scandium, yttrium and lanthanum in urban environments. **Chemosphere**, v. 193, p. 847–851, 1 fev. 2018.

MOREIRA, T. C. L. **Interação da vegetação arbórea e poluição atmosférica na**

cidade de São Paulo. Dissertação (Mestrado em Ciencias Florestais). Depto. de Recursos Florestais - ESALQ - USP, 2010.

MOREIRA, T. C. L. **Biomonitoramento intra-urbano da poluição de origem veicular: utilização da casca de árvore na identificação de fontes de poluição atmosférica.** Dissertação (Mestrado em Patologia). Faculdade de Medicina - USP, 2015.

MOTA-JUNIOR, V. D. DA *et al.* Proteção da biodiversidade , legislação e políticas públicas na região metropolitana de Sorocaba- SP , Brasil , entre 2010 e 2019. **TraHs**, v. 1, n. 1997, p. 79–89, 2020.

ODUM, E. P. **Fundamentos da Ecologia.** 1ª Edição ed. São Paulo: Editora Guanabara Koogan, 1988.

OLIVEIRA, J. B. DE *et al.* **Mapa pedológico do Estado de São Paulo: legenda expandida (in Portuguese).** 1ª Edição ed. São Paulo: Instituto Florestal, 1999.

OMS. **Novas Diretrizes Globais de Qualidade do Ar da OMS visam salvar milhões de vidas da poluição atmosférica.** Disponível em:

<<https://www.paho.org/pt/noticias/22-9-2021-novas-diretrizes-globais-qualidade-do-ar-da-oms-visam-salvar-milhoes-vidas-da>>. Acesso em: 15 maio. 2022.

ONU. **ONU prevê que cidades abriguem 70% da população mundial até 2050 BR.** Disponível em: <<https://news.un.org/pt/story/2019/02/1660701#:~:text=Segundo a ONU%2C atualmente 55,aumente para 70%25 até 2050.>>>. Acesso em: 20 jan. 2022.

OTS, K. *et al.* Changes in the canopies of *Pinus sylvestris* and *Picea abies* under alkaline dust impact in the industrial region of Northeast Estonia. **Forest Ecology and Management**, v. 262, n. 2, p. 82–87, 2011.

P. M. DE SOROCABA. **Turismo de Sorocaba.** Disponível em:

<<http://turismo.sorocaba.sp.gov.br/visite/historia-de-sorocaba>>. Acesso em: 16 out. 2020.

PAJAŁ, M.; HALECKI, W.; GAŚIOREK, M. Accumulative response of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and silver birch (*Betula pendula* Roth) to heavy metals enhanced by Pb-Zn ore mining and processing plants: Explicitly spatial considerations of ordinary kriging based on a GIS approach. **Chemosphere**, v. 168, p. 851–859, 2017.

PAULA-FILHO, J. F. DE; SANCHES, P. M. Cobertura arbórea da mancha urbana de Sorocaba - SP. In: UNIVERSIDADE PAULISTA, G. DE P. E. E. F. DE E. (Ed.). .

BIODIVERSIDADE DO MUNICÍPIO DE SOROCABA: ATUALIZAÇÃO E SUBSÍDIOS PARA A SUA CONSERVAÇÃO. 1. ed. Sorocaba: Universidade Paulista Ciências Biológicas/Sorocaba Grupo de Pesquisa: Ecologia Estrutural e Funcional de Ecossistemas Secretaria de Meio Ambiente e Sustentabilidade/Sorocaba, 2020. p. 32–44.

PEDRON, F. DE A. *et al.* Solos urbanos. **Ciência Rural**, v. 34, n. 5, p. 1647–1653, 2004.

PRIYANKA, C.; DIBYENDU, B. Biomonitoring of air quality in the industrial town of asansol using the Air Pollution Tolerance Index approach. **Research Journal of Chemistry and Environment**, v. 13, n. 1, p. 46–51, 2009.

REIS, A. F. **Análise da dispersão de poluentes de origem veicular na br-153 e sua relação com o uso do solo em área urbana do município de Goiânia.**

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Meio Ambiente). Universidade Federal de Goiás, 2014.

- RIBEIRO, A. P. *et al.* Diagnóstico da poluição atmosférica em regiões sem redes convencionais de monitoramento da qualidade do ar: estudo em uma pequena cidade do Paraná, Brasil. **Interciencia**, v. 42, n. 11, p. 767–773, 2017.
- ROENTGEN, W. C. On a new kind. **Nature** **LIII**, v. 1, n. 1, p. 274–276, 1896.
- ROSSI, M. **Mapa pedológico do Estado de São Paulo: revisado e ampliado**. 1ª Edição ed. São Paulo: Instituto Florestal, 2017.
- SANTOS, E. C. dos. **Estudo da poluição aérea de elementos químicos pelas análises de cascas de árvore**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear). IPEN - USP, 2017.
- SÃO PAULO. **Lei nº 12.300, de 16 de março de 2006**. Institui a Política Estadual de Resíduos Sólidos e define princípios e diretrizes. Disponível em: <<https://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/lei/2006/lei-12300-16.03.2006.html>>. Acesso em: 15 maio. 2019.
- SARDANS, J.; PEÑUELAS, J. Trace element accumulation in the moss *Hypnum cupressiforme* Hedw. and the trees *Quercus ilex* L. and *Pinus halepensis* Mill. in Catalonia. **Chemosphere**, v. 60, n. 9, p. 1293–1307, 2005.
- SAUERESSIG, D. **Manual de Dendrologia**. 1. ed. Belo Horizonte: Editora Plantas do Brasil, 2017.
- SHELLE, E. *et al.* Mapping aerial metal deposition in metropolitan areas from tree bark: A case study in Sheffield, England. **Environmental Pollution**, v. 155, n. 1, p. 164–173, 2008.
- SEADE. **SEADE. Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados**. Disponível em: <<https://www.seade.gov.br/pib-da-regiao-de-sorocaba-cresce-38-no-terceiro-trimestre-de-2019>>. Acesso em: 15 out. 2020.
- SEMA. **Plano Diretor Ambiental de Sorocaba V1** Sorocaba Prefeitura Municipal de Sorocaba, 2011a.
- SEMA. **Plano Diretor Ambiental de Sorocaba V2** (C. A. de F. – C. S. de M. A.- SEMA, Ed.) Sorocaba. Prefeitura Municipal de Sorocaba, 2011b.
- SENSUŁA, B.; WILCZYŃSKI, S.; OPAŁA, M. Tree Growth and Climate Relationship: Dynamics of Scots Pine (*Pinus Sylvestris* L.) Growing in the Near-Source Region of the Combined Heat and Power Plant During the Development of the Pro-Ecological Strategy in Poland. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 7, 23 jun. 2015.
- SILVA, A. L.; SILVA, E. N. Aspectos Do Campo Higrotérmico E a Formação Da Ilha De Calor Urbana No Município De Sorocaba-Sp, Brasil. **Geography Department University of Sao Paulo**, n. spe, p. 39, 2016.
- SILVA, L. F. DA. **Interceptação da chuva nas espécies de Sibipiruna (Caesalpinia pluviosa DC.) e Tipuana (Tipuana tipu O. kuntze)**. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia). USP - ESALQ, 2008.
- SILVA FILHO, D. F. *et al.* Banco De Dados Relacional Para Cadastro, Avaliação E Manejo Da Arborização Em Vias Públicas. **Revista Árvore**, v. 26, n. 5, p. 629–642, 2002.
- SILVA FILHO, D. F. DA; BORTOLETO, S. Uso de indicadores de diversidade na adefinição de plano de manejo de aborização viária de águas de São Pedro - SP. **Revista Árvore**, v. 29, n. 6, p. 973–981, 2005.
- SINGH, V. K.; SHARMA, N.; SINGH, V. K. Application of X-ray fluorescence spectrometry in plant science: Solutions, threats, and opportunities. **X-Ray Spectrometry**, n. November 2020, p. 1–24, 2021.

SOUSA-SOUTO, L.; SOUSA-SOUTO, E. **Análise de Dados Ecológicos: um guia simplificado de bioestatísticas para estudantes e profissionais da área ambiental**. 1ª ed. Brasília: EDITORA DOS AUTORES, 2020.

SOUSA E SILVA, L. ; TRAVASSOS, L. Problemas ambientais urbanos: desafios para a elaboração de políticas públicas integradas. **Cadernos da Metrópole**, v. 19, n. 1, p. 27–47, 2008. Disponível em: <https://revistas.pucsp.br/index.php/metropole/article/view/8708/6459>. Acesso em: 12/08/2021.

SOUTO-OLIVEIRA, C. E. *et al.* Multi-isotope approach of Pb, Cu and Zn in urban aerosols and anthropogenic sources improves tracing of the atmospheric pollutant sources in megacities. **Atmospheric Environment**, v. 198, n. June 2018, p. 427–437, 2019.

STILLE, P. *et al.* The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case). **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 13, p. 3217–3230, 2006.

TAUSZ, M. *et al.* Accumulating pollutants in conifer needles on an Atlantic island - A case study with *Pinus canariensis* on Tenerife, Canary Islands. **Environmental Pollution**, v. 136, n. 3, p. 397–407, 2005.

VELOSO, H. P. Sistema fitogeográfico. *In*: 1 (Ed.). **Manual técnico da vegetação brasileira**. 1ª ed. Rio de Janeiro: IBGE, 1992. p. 8–38.

VIVES, A. E. S. *et al.* Accumulation of elements in annual tree rings measured by synchrotron x-ray fluorescence analysis. **X-Ray Spectrometry**, v. 34, n. 5, p. 411–416, 2005.

VIVES, A. E. S. *et al.* Monitoring of the environmental pollution by trace element analysis in tree-rings using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 10- 11 SPEC. ISS., p. 1170–1174, 2006.

VIVES, A. E. S. *et al.* Species arboreal as a bioindicator of the environmental pollution: Analysis by SR-TXRF. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 579, n. 1, p. 494–498, 2007.

WASTOWSKI, A. D. *et al.* Caracterização dos níveis de elementos químicos em solo, submetido a diferentes sistemas de uso e manejo, utilizando espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDXRF). **Química Nova**, v. 33, n. 7, p. 1449–1452, 2010.

ZANETTINI, F. L. **Cidade de Sorocaba: Mobilidade Urbana e Sistema de Ciclovias**. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas Ambientais e Tecnológicas). PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DE CAMPINAS, 2018.

ZEA-CAMAÑO, J. D. *et al.* Acúmulo de particulados atmosféricos e sua influência nos pigmentos fotossintéticos de duas espécies arbóreas na Cidade de Patos, Pb, Brasil. **Floresta**, v. 47, n. 4, p. 365–374, 2017.