



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Oceanografia

Laura Camila Moreno Tarquino

**Distribuição química elementar em anéis de crescimento de  
*Rhizophora mangle* L. através de análise dendroquímica**

Rio de Janeiro

2018

Laura Camila Moreno Tarquino

**Distribuição química elementar em anéis de crescimento de *Rhizophora mangle* L. através de análise dendroquímica**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Caracterização, Diagnóstico e Evolução de Ambientes Marinhos

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Calderucio Duque Estrada

Coorientador: Prof. Dr. Mário Luiz Gomes Soares

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/C

T191 Tarquino, Laura Camila Moreno.  
Distribuição química elementar em anéis de crescimento de  
*Rhizophora mangle* L. através de análise dendroquímica / Laura Camila  
Moreno Tarquino. – 2018.  
101 f. : il.

Orientador: Gustavo Calderucio Duque Estrada.  
Coorientador : Mario Luiz Gomes Soares  
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro, Faculdade de Oceanografia.

1. Madeira – Rio de Janeiro (RJ) – Teses. 2. Madeira – Anatomia –  
Teses. 3. Manguezais – Rio de Janeiro (RJ) – Teses. 4.  
Dendrocronologia – Rio de Janeiro (RJ) – Teses. 5. Reserva Biológica  
Estadual de Guaratiba (Rio de Janeiro, RJ) – Teses. 6. *Rizoforacea* –  
Teses. I. Estrada, Gustavo Calderucio Duque. II. Soares, Mario Luiz  
Gomes. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de  
Oceanografia. IV. Título.

CDU 551.435.33(815.3)

Bibliotecária responsável: Fernanda Lobo / CRB-7: 5265

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou  
parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Laura Camila Moreno Tarquino

**Distribuição química elementar em anéis de crescimento de *Rhizophora mangle* L. através de análise dendroquímica**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Oceanografia, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Caracterização, Diagnóstico e Evolução de Ambientes Marinhos

Aprovada em 28 de setembro de 2018.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Calderucio Duque Estrada

Faculdade de Oceanografia - UERJ

Coorientador: Prof. Dr. Mário Luiz Gomes Soares

Faculdade de Oceanografia – UERJ

Banca Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>.Cássia de Oliveira Farias

Faculdade de Oceanografia – UERJ

---

Prof. Dr. Arno Fritz Das Neves Brandes

Universidade Federal Fluminense

Rio de Janeiro

2018

## DEDICATÓRIA

A minha amada família, a UERJ alma mater, a NEMA.

## AGRADECIMENTOS

A maior gratidão para minha família, por ser o suporte dos meus sonhos, por incentivar-me a ser melhor pessoa, por me dar força a cada dia e por ter criado um vínculo baseado no amor, solidariedade, honestidade e companheirismo. Ao sair de casa e me aventurar pelo mundo entendi o significado de tudo aquilo e me acompanha a onde for como meu maior tesouro. Los amo infinitamente!

A Brunna Tomaino de Souza, colega em tão colossal batalha (heh), obrigada por assumir responsabilidade de me orientar, acompanhar, aconselhar e sobre tudo trabalhar tanto quanto eu na elaboração desta dissertação, ou seja, a nossa dissertação. Obrigada Brunna! É nois!

Ao meu orientador Gustavo Duque Estrada, a primeira pessoa que de fato abriu-me as portas do Brasil. Embora por circunstâncias diversas o nosso relacionamento orientador – orientanda tenha sido atravessado pela distância, lhe agradeço por cada palavra, cada orientação e pelo apoio oferecido. Eu o admiro pelo seu profissionalismo. Obrigada!

Ao Mario Soares, por ser uma luz guia, pela bondade e generosidade. Obrigada por abrir-me espaços tão importantes para a minha formação como profissional e ser humano.

Ao Filipe Chaves, por ouvir meus desabafos sem julgar-me, pelas risadas e todos os ensinamentos.

Aos meus colegas do projeto Costa Norte, Alex, Lucas, Rita por me apoiar e cobrir nesta fase final da dissertação (que quase acaba comigo) e em especial a Carlinha que entendeu as circunstâncias e necessidades de este último tempo, obrigada pela generosidade e por cuidar de mim. Obrigada equipe, se que tem tido muito trabalho para dar conta de todas as tarefas, mas já quase estou de novo com vocês.

A todos meus colegas do NEMA, pela paciência, ensinamentos, risadas, abraços, pelos papos sérios e não tão sérios e apoio dado em qualquer coisa que eu precisasse. Obrigada

Ao Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA), especialmente ao professor Marcelino dos Anjos e ao Ramon Santos, pela parceria, apoio, pela amizade, carinho e todas as risadas!

Ao Programa de pós-graduação em Oceanografia, que me acolheu e forneceu-me experiências acadêmicas que transformaram a minha relação com o mundo e com o mar! Nestes dois anos gestou-se uma paixão profunda pelo oceano. Obrigada!

Ao André Wanderley Fillipe por ajudar-me e orientar-me em todos os procedimentos quanto a documentos, formulários, regras e deliberações do PPG-OCN.

À Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ/USP) e aos professores Dr Mário Tomazello Filho e Dr Fidel Roig, por tão proveitosa experiência no curso de dendrocronologia.

A Vinci e Claudia, as engenheiras florestais que nunca duvidaram em ajudar-me com questões dendrocronológicas.

Aos meus lindas e lindos amigos. A Raíssa por se uma mulher incrível, generosa, bondosa, inteligentíssima, por cuidar de mim e abrir as portas da casa cultural laBohème, para finalmente, achar meu lar no Rio de Janeiro. Ao Renan pelas inúmeras risadas, por abrir-me as portas da sua casa nos momentos difíceis e nos momentos de festejo. Ao Leonardo, somos a dupla nerd da oceano (haha) e ao Lucas pelo carinho e grande coração. Obrigada amigos sem dúvida vocês são um presente maravilhoso na minha vida, obrigada por fazer a minha experiência no Brasil mais rica e feliz.

A Katheryn Zulay Peraza por seu amor incondicional a pesar da distância.

Ao meu menino Fabio Burani, por ter chegado e ficado no momento menos esperado. Obrigada pelos cuidados, pelo carinho e a felicidade! Grazie mio bello ragazzo!

A professora Cássia Farias e ao professor Arno Brandes por aceitarem gentilmente ser a minha banca examinadora e por acolher a leitura desta dissertação uma semana antes da defesa.

À CAPES pelo fomento da bolsa de mestrado.

## **¡PIU AVANTI!**

No te des por vencido, ni aun vencido,  
no te sientas esclavo, ni aun esclavo;  
trémulo de pavor, piénsate bravo,  
y arremete feroz, ya mal herido.

Ten el tesón del clavo enmohecido  
que ya viejo y ruin, vuelve a ser clavo;  
no la cobarde estupidez del pavo  
que amaina su plumaje al primer ruido.

Procede como Dios que nunca llora;  
o como Lucifer, que nunca reza;  
o como el roble, cuya grandeza  
necesita del agua y no la implora...  
Que muerda y vocifere vengadora,  
ya rodando en el polvo, tu cabeza!

*Almafuerte*



## RESUMO

TARQUINO, Laura Camila Moreno. *Distribuição química elementar em anéis de crescimento de *Rhizophora mangle* L. através de análise dendroquímica*. 2018. 101f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Essa dissertação apresenta um estudo para avaliar o potencial dendroquímico na espécie *Rhizophora mangle*, através da técnica não destrutiva de micro-fluorescência de raios X. Para tal propósito, foram coletadas oito amostras transversais de árvores de *R. mangle*, correspondentes ao tipo fisiográfico de franja na floresta de manguezal adjacente ao rio Piracão na Reserva Biológica Estadual de Guaratiba, Rio de Janeiro. Posteriormente fizeram-se análise dendrocronológica e dendroquímica. Foram detectados os elementos S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe e Sr. No entanto, cálcio (Ca) e potássio (K) foram os elementos escolhidos para a análise dendroquímica, em razão das concentrações encontradas nas amostras, a presença de tendências de variação temporal e a sua função ecofisiológica. Os resultados corroboraram a ocorrência de anéis de crescimento anuais para a espécie, porém, o baixo número amostral dificultou a plena caracterização dendrocronológica. Com relação a análise elementar, tendências de diminuição na concentração ao longo do tempo foram observadas para o Ca e tendências de aumento na concentração elementar de K foram constatados. Ca apresentou correlação significativa na diferença de concentrações no cerne e alburno, sendo maiores as concentrações no cerne, isto, se deve a processos fisiológicos relacionados com a translocação elementar e a diferenciação cerne - alburno. Conclui-se que *R. mangle* apresenta potencial para pesquisas dendroquímicas. A técnica de micro fluorescência de raios X é uma ferramenta apropriada para este tipo de estudos aplicados a espécies de mangue, contudo, a coleta das amostras e os limites de detecção podem influenciar na identificação integral dos elementos nas mesmas.

Palavra-chaves: Manguezal. Distribuição química. Anéis de crescimento. Dendrocronologia e dendroquímica.

## ABSTRACT

TARQUINO, Laura Camila Moreno. *Elemental distribution in Rhizophora Mangle L. growth rings through dendrochemical analysis*. 2018. 101f. Dissertação (Mestrado em Oceanografia) – Faculdade de Oceanografia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

The present study evaluates the dendrochemical potential of the *Rhizophora mangle* species through the non-destructive technique of X-ray micro-fluorescence. For this purpose, eight transverse samples of *R. mangle* trees were collected, corresponding to the physiographic type of fringe in the mangrove forest adjacent to the Piracão River in the State Biological Reserve of Guaratiba, Rio de Janeiro. Later, dendrochronological and dendrochemical analysis were performed. The elements S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe and Sr were detected. However, calcium (Ca) and potassium (K) were the elements chosen for the dendrochemical analysis, due to the concentrations found in the samples, the presence of temporal variation tendencies and their ecophysiological function. The results corroborated the occurrence of annual growth rings for the species. However, the low sample size hampered the dendrochronological characterization. According to the elemental analysis, trends of decrease in concentration over time were observed for Ca and tendencies of increase in the elementary concentration of K were verified. Ca presented a significant difference between the elemental concentrations of Heartwood and Sapwood, being higher in the former. This is due to physiological processes related to elemental translocation and heartwood - sapwood differentiation. It is concluded that *R. mangle* presents potential for dendrochemical research. The X-ray micro fluorescence technique is an appropriate tool for this type of studies applied to mangrove species. However, sample collection and detection limits may influence the full identification of the elements in the samples.

Keyword: Mangrove. Chemical distribution. Growth rings. Dendrochronology and dendrochemistry.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Tabela 1 –  | Elementos essenciais e não essenciais, níveis adequados dos elementos que podem ser requeridos pelas plantas, sua mobilidade e tendência de translocação dentro da planta..... | 20 |
| Figura 1 –  | Esquema de fluorescência de raios X.....   | 24 |
| Figura 2 –  | Esquema simplificado da análise por $\mu$ XRF.....   | 25 |
| Figura 3 –  | Esquema de obtenção de uma imagem usando $\mu$ XRF.....  | 26 |
| Figura 4 –  | Mapa da área de estudo.....  | 29 |
| Figura 5 –  | Coleta não destrutiva de amostras do caule de <i>Rhizophora mangle</i> para análises dendrocronológicas e dendroquímicas.  | 31 |
| Figura 6 –  | Radio extraído de um indivíduo com trado motorizado.....   | 31 |
| Figura 7 –  | Amostras transversais de madeira de <i>R.mangle</i> escaneadas.  | 32 |
| Tabela 2 –  | Configurações utilizadas nas análises realizadas no presente estudo.....   | 33 |
| Figura 8 –  | Sistema integrado do equipamento M4Tornado .....   | 34 |
| Tabela 3 –  | Intercorrelação entre a sensibilidade média dos indivíduos estudados.....  | 36 |
| Tabela 4–   | Indivíduos analisados, com valores de dap e idade estimada.....  | 37 |
| Figura 9 –  | Curvas de variação das larguras dos anéis de crescimento de cada indivíduo estudado.....   | 38 |
| Figura 10 – | Cronologia máster dos indivíduos estudados.....  | 38 |
| Figura 11 – | Espectro de $\mu$ -XRF indicando os picos dos elementos encontrados nas amostras de madeira <i>R. mangle</i> .....   | 39 |
| Tabela 5 –  | Comparação entre os resultados experimentais e o material de referência IAEA-V-10 (n = 9).....   | 40 |
| Figura 12 – | Amostra 1 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de <i>R.mangle</i> .....   | 41 |
| Figura 13 – | Amostra 2 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de <i>R. mangle</i> .....  | 42 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figura 14 – | Amostra 3 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de <i>R. mangle</i> .....  | 43 |
| Figura 15 – | Amostra 4 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de <i>R. mangle</i> .....  | 44 |
| Figura 16 – | Amostra 6 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de <i>R. mangle</i> .....  | 45 |
| Figura 17 – | Amostra 8 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de <i>R. mangle</i> .....  | 46 |
| Figura 18 – | Amostra 9 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de <i>R. mangle</i> .....  | 47 |
| Figura 19 – | Amostra 10 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de <i>R. mangle</i> ..... | 48 |
| Figura 20 – | Comparação entre a cronologia máster e as médias totais do Ca.....   | 50 |
| Figura 21 – | Comparação entre a cronologia máster e o os Médias totais do K.....  | 51 |
| Tabela 6 –  | Coeficientes de correlação entre as concentrações médias de Ca e K.....  | 52 |
| Figura 22 – | Regressão linear da concentração média de Ca ao longo do tempo no indivíduo 1.....                                       | 53 |
| Figura 23 – | Regressão linear da concentração média de potássio ao longo do tempo no indivíduo 1.....                                 | 53 |
| Figura 24 – | Regressão linear da concentração média de cálcio ao longo do tempo no indivíduo 2.....                                   | 54 |
| Figura 25 – | Regressão linear da concentração média de potássio ao longo do tempo no indivíduo 2.....                                 | 54 |
| Figura 26 – | Regressão linear da concentração média de potássio ao longo do tempo no indivíduo 3.....                                 | 55 |
| Figura 27 – | Regressão linear da concentração média de cálcio ao longo do tempo no indivíduo 4.....                                   | 55 |
| Figura 28 – | Regressão linear apontando o aumento da concentração média de K ao longo do tempo no indivíduo 4.....                    | 56 |
| Figura 29 – | Regressão linear com tendência de diminuição da  |    |

|             |   |    |
|-------------|---|----|
|             | concentração média de cálcio ao longo do tempo no indivíduo 8.....  | 56 |
| Figura 30 – | Regressão linear de aumento da concentração média de cálcio ao longo do tempo no indivíduo 9.....                     | 57 |
| Figura 31 – | Regressão linear da concentração média de potássio ao longo do tempo no indivíduo 9.....                              | 57 |
| Figura 32 – | Regressão linear da concentração média de Ca ao 10.....   | 58 |
| Figura 33 – | Regressão linear da concentração média de potássio ao longo do tempo no indivíduo 10.....                             | 58 |
| Figura 34 – | Regressão linear da concentração média de cálcio ao longo do tempo em todos os indivíduos.....                        | 59 |
| Figura 35 – | Regressão linear da concentração média de potássio ao longo do tempo em todos os indivíduos.....                      | 59 |
| Figura 36 – | ANOVA da concentração média de Ca nos indivíduos de <i>R mangle</i> .....   | 60 |
| Figura 37 – | ANOVA da concentração média de K nos indivíduos de <i>R mangle</i> .....  | 60 |
| Figura 38 – | Gráfico Boxplot resultante do teste Mann-Whitney com diferença da concentração média de Ca entre cerne e alburno..... | 61 |
| Figura 39 – | Gráficos boxplot com as distribuições temporais do potássio (Ca) individualmente.....                                 | 62 |
| Figura 40 – | Gráficos boxplot com as distribuições temporais do potássio individualmente.....                                      | 63 |
| Figura 41 – | Gráficos boxplot com as distribuições temporais das médias totais do cálcio e potássio .....                          | 65 |
| Tabela 7 –  | Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 1   | 86 |
| Tabela 8 –  | Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 2   | 88 |
| Tabela 9 –  | Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 3   | 90 |
| Tabela 10 – | Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 4   | 92 |
| Tabela 11 – | Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 6   | 94 |
| Tabela 12 – | Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 8   | 96 |
| Tabela 13 – | Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 9   | 98 |

|             |   |     |
|-------------|---|-----|
| Tabela 14 – | Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo |     |
| 10.....     |   | 100 |

## SUMÁRIO

|     |  |    |
|-----|--|----|
|     | <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | 14 |
| 1   | <b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....   | 16 |
| 1.1 | <b>O manguezal</b> .....   | 16 |
| 1.2 | <b>Vias de absorção de nutrientes em plantas</b> .....                                 | 18 |
| 1.3 | <b>Dendrocronologia</b> .....  | 20 |
| 1.4 | <b>Dendroquímica</b> .....   | 21 |
| 1.5 | <b>Fluorescência de raios X e micro fluorescência de raios X</b> .....                 | 23 |
| 2   | <b>OBJETIVOS</b> .....   | 27 |
| 3   | <b>METODOS</b> .....   | 28 |
| 3.1 | <b>Área de estudo</b> .....  | 28 |
| 3.2 | <b>Dendrocronologia</b> .....  | 30 |
| 3.3 | <b>Análise química elementar dos anéis de crescimento</b> .....                        | 32 |
| 3.4 | <b>Análises estatísticas</b> .....   | 34 |
| 4   | <b>RESULTADOS</b> .....  | 36 |
| 4.1 | <b>Dendrocronologia</b> .....  | 36 |
| 4.2 | <b>Análise dendroquímica</b> .....   | 39 |
| 4.3 | <b>Análise estatística</b> .....   | 52 |
| 5   | <b>DISCUSSÃO</b> .....   | 68 |
| 5.1 | <b>Dendrocronologia</b> .....  | 68 |
| 5.2 | <b>Dendroquímica</b> .....   | 69 |
| 5.3 | <b>Tendências elementares ao longo do tempo</b> .....                                  | 71 |
|     | <b>CONCLUSÕES</b> .....  | 76 |
|     | <b>REFERENCIAS</b> .....   | 77 |
|     | <b>APÊNDICE</b> – Valores médios de Ca e K dentro de cada anel, em cada indivíduo..... | 86 |

## INTRODUÇÃO

Os manguezais são ecossistemas de transição entre o ambiente marinho e terrestre, são compostos de árvores e arbustos, floristicamente diversos que compartilham adaptações e características fisiológicas especiais que lhes permitem crescer em substratos pouco consolidados, pouco oxigenado e em presença constante de água salobra. Ocorrem em áreas abrigadas do litoral tropical e subtropical, ocupando regiões inundadas pelas marés como estuários, lagoas costeiras, baías e deltas. (SOARES, 1997; SCHAEFFER-NOVELLI *et al.*, 2000). São mundialmente reconhecidos como de extrema importância ecológica, econômica, social e cultural devido à variedade de bens e serviços que fornecem.

Os manguezais são altamente produtivos, fixando e armazenando quantidades significativas de carbono (DUARTE; CEBRIAN, 1996). Estimativas médias de produtividade primária líquida (NPP) para manguezal variam de 2 a 50 Mg C ha ano (ALONGI, 2009), competindo com algumas das florestas tropicais mais produtivas (CLARK *et al.*, 2001). Embora os ecossistemas manguezais sejam ricos em carbono, eles estão em ambientes muitas vezes pobres em nutrientes. Desse modo, como os manguezais podem sustentar altos níveis de produtividade, apesar da limitação de nutrientes? É o foco de muitos estudos sobre nutrição de manguezais.

As árvores podem constituir testemunhos naturais das condições ambientais locais e globais (BALOUET *et al.*, 2007; 2009). A dendrocronologia é uma ciência multidisciplinar, que viabiliza a reconstrução histórica de mudanças atmosféricas e condições ambientais temporais, registradas nos anéis de crescimento anuais (CUTTER; GUYETTE, 1993; SMITH; SHORTLE, 1996). A dendroquímica, é uma disciplina derivada da dendrocronologia que estuda a relação entre a composição química elementar e o ambiente a através dos anéis anuais das árvores. Baseia-se na hipótese de que as concentrações dos elementos na árvore representam a disponibilidade de elementos no ambiente no qual elas se desenvolvem (HAGEMeyer, 1993; JONSSON *et al.*, 1997). Os resultados do estudo dendroquímico dependem da estrutura da madeira, da natureza dos elementos e das vias de absorção (LEPP, 1975; BAES; MCLAUGHLIN, 1984; CUTTER; GUYETTE, 1993; JONSSON *et al.*, 1997; CARLQUIST, 2001). A análise química dos anéis anuais



permite identificar padrões de respostas das árvores às condições químicas do meio ambiente (CUTTER; GUYETTE, 1993). Embora as concentrações dos elementos minerais entre os anéis de diferentes indivíduos sejam variáveis, padrões semelhantes dos elementos ao longo do tempo, podem indicar uma influência ambiental comum. Alguns estudos demonstram a eficácia do uso dessa ferramenta em espécies de árvores tropicais (SCHARNWEBER *et al.*, 2016; SMITH *et al.*, 2014; WATMOUGH; HUTCHINSON, 1999; VERHEYDEN *et al.*, 2005; MAILLARD *et al.*, 2016), no entanto, o trabalho de YU *et al.* (2007) para *Rhizophora apiculata* (Leizhou, China) é o único existente para espécies de mangue até o momento.

Geralmente, são usados métodos destrutivos nos estudos de dendroquímica, como espectroscopia de massa acoplada indutivamente (ICP-MS) e espectrometria de absorção atômica (AAS), contudo, a análise é demorada, além de limitada em número de amostras e apresenta dificuldades com anéis de árvores extremamente estreitos que são frequentemente formados em espécies de árvores velhas e de crescimento lento que limitam a análise de amostras de madeira usando as técnicas mencionadas (PEARSON *et al.*, 2009b). Assim, a técnica, não destrutiva, de microfluorescência de raios X, oferece uma alternativa comparavelmente mais rápida aos métodos comumente empregados que permitem superar as dificuldades mencionadas (VALKOVIC *et al.*, 1979; INJUK, 1987, VIVES *et al.*, 2006; SCHARNWEBER *et al.*, 2016; HEVIA *et al.*, 2018).

Portanto, considerando-se a escassez de estudos sobre a análise química em anéis de crescimento de espécies de mangue, o objetivo da presente dissertação é caracterizar a distribuição química elementar nos anéis de crescimento de *Rhizophora mangle* através do método não destrutivo de microfluorescência de raios X. Dessa forma, o presente estudo analisa as características químicas na madeira de indivíduos de *Rhizophora mangle* na Reserva Biológica Estadual de Guaratiba, localizada na baía de Sepetiba, de forma a contribuir ao entendimento dos processos ecofisiológicos da espécie.

# 1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 1.1 O manguezal

Manguezais são formações florestais que ocorrem em áreas abrigadas do litoral tropical e subtropical, no ponto de contato entre o continente e o mar, ocupando as regiões tipicamente inundadas pelas marés (SCHAEFFER-NOVELLI *et al.*, 2000; LACERDA, 2006; SOARES *et al.*, 2012; ESTRADA *et al.*, 2015). As espécies de mangue são um grupo floristicamente diverso de árvores tropicais, reconhecidas por compartilhar características fisiológicas e adaptações especiais, que lhes possibilitam crescer em condições ambientais limitantes, por tanto, é natural encontrar florestas com diferentes características estruturais em diferentes zonas geográficas (SCHAEFFER-NOVELLI *et al.*, 1990).

A distribuição geográfica dos manguezais está relacionada a fatores como a temperatura, de modo que estão presentes majoritariamente na zona intertropical entre as latitudes 30°N e 30°S de acordo com a isoterma de 20°. Atingem seu maior desenvolvimento próximo à Linha do Equador, onde as árvores chegam a alturas de até 40 m. Há grandes distinções florísticas e faunísticas entre regiões biogeográficas e a maior diversidade de espécies ocorre na Ásia e na Oceania, na região conhecida como Indo-Pacífico (CHAPMAN, 1977; DUKE, 1998; KATHIRESAN; FAO, 2007).

A ocorrência e estrutura das florestas de mangue são definidas por fatores atuando em diferentes níveis hierárquicos de organização espacial. Considerando uma escala global, a radiação solar e a temperatura atmosférica determinam o potencial máximo de desenvolvimento de uma floresta, dentro de uma dada faixa latitudinal. Numa escala regional, o desenvolvimento da floresta é controlado por fatores climáticos, oceanográficos e geomorfológicos. (CINTRON *et al.*, 1985; SCHAEFFER-NOVELLI *et al.*, 1990; TWILLEY, 1995)

Walsh (1974) refere-se a algumas características básicas para o pleno desenvolvimento dos manguezais, a saber: temperatura média do mês mais frio superior a 20°C e amplitude térmica anual inferior a 5°C; substrato aluvial (lamoso); ambientes costeiros abrigados; presença de água salgada; e grande amplitude de marés.

É importante destacar que tais fatores estão associados a aspectos gerais à ocorrência de florestas de mangue ao longo das regiões costeiras do globo, porém cada ambiente apresenta características estruturais e funcionais distintas, oriundas da atuação específica de forçantes como energia solar incidente, aporte de água doce e de nutrientes, energia das marés e dos ventos, que influenciariam processos como produção primária, respiração e ciclagem de nutrientes. O modelo de “assinatura energética” compreende os processos assim como as forçantes energéticas relacionados às características estruturais e funcionais da floresta de mangue (LUGO; SNEDAKER, 1974; CINTRON; SCHAEFFER-NOVELLI, 1984, 1985; CINTRON *et al.*, 1985; SCHAEFFER-NOVELLI *et al.*, 1990; TWILLEY, 1995).

Portanto, o manguezal ocorre sob influência de vários fatores ambientais que variam em intensidade e periodicidade. Geralmente, as florestas de mangue se desenvolvem melhor numa topografia sujeita a grandes amplitudes de marés (macro e mesomarés), ampla entrada de água, nutrientes e sedimentos. Onde esses fatores estão presentes, o manguezal pode alcançar seu máximo desenvolvimento, porém, em ambientes onde alguns desses fatores podem ser limitantes, a estrutura da floresta será reduzida, sem necessariamente alterar a composição das espécies do local (SCHAEFFER-NOVELLI *et al.*, 1990).

Em escala global, o Brasil possui a segunda maior área de manguezais, com aproximadamente 13.400 km<sup>2</sup>, que correspondem a 9 % dos manguezais mundiais (MAGRIS; BARRETO, 2010; SPALDING *et al.*, 2010). Ao longo da costa brasileira os manguezais se estendem desde a foz do rio Oiapoque no estado de Amapá (4° 30'N) até o limite sul, no município de Laguna no estado de Santa Catarina (28° 30'S) (SOARES *et al.*, 2012; SCHAEFFER-NOVELLI *et al.*, 2000). No estado do Rio de Janeiro, os manguezais apresentam grandes formações na região norte (foz do Rio Paraíba do Sul), na baía de Guanabara, na baía de Sepetiba (Guaratiba) e na região sul fluminense (baía da Ilha Grande)(ALVES, 2001).

São seis as espécies de mangue que ocorrem ao longo da zona costeira brasileira *Rhizophora mangle*, *R. harrisonii*, *R. racemosa*, *Avicennia schaueriana*, *A. germinans* e *Laguncularia racemosa* (TOMLINSON, 1986; MACIEL; SOFFIATI-NETTO, 1998; SCHAEFFER-NOVELLI *et al.*, 1990; MENEZES *et al.*, 2008; SOARES *et al.*, 2012).

O manguezal desempenha funções de grande importância econômica, ecológica, social e cultural devido aos bens e serviços que o ecossistema oferece, dentre os quais destacam-se a proteção da linha de costa da ação erosiva de ventos e ondas, o fornecimento de detritos e matéria orgânica para as regiões costeiras e marinhas adjacentes, constituindo a base da cadeia trófica de diversas espécies de importância econômica e/ou ecológica, área de abrigo, reprodução, desenvolvimento e alimentação de espécies marinhas, estuarinas, dulcícolas e terrestres, manutenção da diversidade biológica da região costeira, fonte de alimentos e produtos associados à subsistência de comunidades tradicionais vizinhas fornecendo áreas de águas calmas, rasas e ricas em alimento. (ALONGI *et al.*, 1989; SOARES, 1997; DITTMAR; LARA, 2001a; ALVES, 2001; JENNERJAHN; DITTMAR *et al.*, 2006; KRISTENSEN *et al.*, 2008).

## 1.2 Vias de absorção de nutrientes em plantas

A transferência de elementos entre o solo e as plantas é um processo complexo que faz parte da ciclagem de elementos químicos na natureza, sendo mediado por fatores geoquímicos, climáticos e biológicos. Dessa forma, a absorção de elementos pelas plantas que se encontram num meio de crescimento específico irá depender de algumas variáveis bióticas e abióticas que controlam a biodisponibilidade e comportamento dos metais no solo (KABATA-PENDIAS, 2004; TAIZ; ZEIGER, 2013).

Os sedimentos constituem-se como as fontes principais de elementos traço para as plantas, tanto como macro e micronutrientes como poluentes. Define-se como elemento essencial aquele cuja ausência no sistema limita o crescimento das plantas ou que possua uma função fisiológica específica impedindo-as, assim, de completar seu ciclo de vida (KABATA-PENDIAS, 2004; TAIZ; ZEIGER, 2013). Porém, elevadas concentrações de elementos essenciais e não-essenciais no sedimento, podem gerar efeitos tóxicos (HALL, 2002). Na tabela 1 são apresentados diferentes elementos que constituem os nutrientes com suas respectivas concentrações requeridas pelas plantas, expressadas em matéria seca e alguns elementos não essenciais, comumente encontrados em sedimentos contaminados.

O suprimento de nutrientes para as plantas acontece principalmente a partir da absorção da fração dissolvida em água na rizosfera (KIRKBY; RÖMHELD, 2007). No interior do sedimento, os nutrientes e poluentes podem deslocar-se em direção à superfície radicular, tanto por fluxo de massa quanto por difusão. Com relação ao fluxo de massa, os nutrientes são transportados pela água que se move através do solo em direção às raízes. O volume de nutrientes e poluentes fornecido às raízes por fluxo de massa depende da taxa de fluxo da água através do sedimento para a planta, a qual depende das taxas de transpiração e das concentrações no sedimento. No que se refere ao processo de difusão, os nutrientes mobilizam-se de um ponto de maior concentração para uma zona de menor concentração (TAIZ; ZEIGER, 2013).

Outro fator importante para entender o comportamento dos nutrientes dentro da planta é a translocação interna ou mobilidade dos mesmos, após entrarem no sistema da planta. Os processos de translocação ou mobilidade dos diferentes elementos e nutrientes desde as raízes para o sistema caulinar se dá principalmente pela corrente transpiratória ou por pressão radicular, através do xilema. Porém, para tecidos em crescimento como frutos, folhas, flores, a taxa de transpiração é baixa, portanto a propagação via floema constitui um importante processo de transporte (KIRKBY; RÖMHELD, 2007). O processo de retranslocação nos manguezais é observado nos mecanismos morfológicos e ecológicos assim como nas características fisiológicas desenvolvidas para adaptar-se às variações e alterações do ambiente lamoso e salino, está intimamente associado ao processo de senescência e a conservação de elementos, e constitui-se como um importante mecanismo de manutenção do crescimento. (HERMS, 2001).

Alguns elementos essenciais são transferidos e reutilizados antes da desfolhagem nas plantas, ao invés dos elementos tóxicos, que são depositados nas folhas mais velhas e posteriormente removidas pela perda das mesmas (ZHENG et al 1997).

POPP (1984) classifica em espécies acumuladoras e espécies excretoras de sal. As espécies acumuladoras de sal armazenam altas concentrações de sais inorgânicos essencialmente sódio e cloro em suas folhas. As espécies excretoras de sal mantêm baixos níveis de sódio e cloro em suas folhas e regulam sua pressão osmótica em parte, através do acúmulo de solutos orgânicos.

Tabela 1- Elementos essenciais e não essenciais, níveis adequados dos elementos que podem ser requeridos pelas plantas, sua mobilidade e tendência de translocação dentro da planta

| Elementos | Essenciais | Concentração (ppm e %) | Moveis | Imóveis |
|-----------|------------|------------------------|--------|---------|
| Potássio  | Sim        | 1,0                    | X      |         |
| Cálcio    | Sim        | 0,5                    |        | x       |
| Magnésio  | Sim        | 0,2                    | X      |         |
| Fosforo   | Sim        | 0,2                    | X      |         |
| Cloro     | Sim        | 100                    | X      |         |
| Ferro     | Sim        | 100                    |        | x       |
| Manganês  | Sim        | 50                     | X      |         |
| Zinco     | Sim        | 20                     | X      |         |
| Cobre     | Sim        | 6                      | X      |         |
| Níquel    | Sim        | 0,1                    |        | x       |
| Sódio     | Sim        | 10                     | X      |         |
| Boro      | Sim        | 20                     |        | x       |
| Arsênio   | Não        | -                      |        |         |
| Cromo     | Não        | -                      |        |         |
| Cobalto   | Não        | -                      |        |         |
| Flúor     | Não        | -                      |        |         |
| Iodo      | Não        | -                      |        |         |
| Chumbo    | Não        | -                      | -      | -       |
| Lítio     | Não        | -                      | -      | -       |
| Selênio   | Não        | -                      | -      | -       |

Fonte: TAIZ; ZEIGER 2013.

### 1.3 Dendrocronologia

A dendrocronologia é uma ciência multidisciplinar empregada em diversos campos de estudo, como ecologia, arqueologia, história da arte e arquitetura (ROIG, 2000; WORBES, 2000; TOMAZELLO FILHO, 2001; PALERMO et al., 2002, WALLENUIS et al., 2002; ECKSTEIN; WROBEL, 2007; BILLAMBOZ, CUFAR, 2007; HANECA et al., 2009; BRIDGE, 2012). Tem sido amplamente usada em pesquisas ambientais e climatológicas, pois a dendrocronologia estuda as variações anuais da madeira, que são principalmente causadas pelas condições climáticas e ecológicas presentes no meio de crescimento das árvores. Sendo assim, os anéis de crescimento constituem um registro anual do ambiente natural e histórico das plantas (FRITTS, 1976; WORBES, 2000; TOMAZELLO FILHO, 2001; GONÇALVES, 2007; ROGI; VILLALVA, 2008; LISI et al., 2008; DOMÍNGUEZ-DELMAS et al., 2015). Os anéis de crescimento são resultado de divisões celulares do meristema, formando tecido secundário do xilema, dividido em lenho inicial ou primaveril e lenho tardio ou outonal (BOTOSSO; MATTOS, 2001, 2002; CHAGAS, 2002). A aplicação da

dendrocronologia ou análise de anéis de crescimento anuais em áreas tropicais e subtropicais tem crescido nas últimas décadas, resultando em uma estabilização e ampliação desta ciência nestas regiões (BOTOSSO *et al.*, 2000; ROGI; VILLALVA, 2008). Nos trópicos, a formação de anéis de crescimento anuais tem sido associada à ocorrência de fatores ambientais, como estações secas bem definidas, períodos de inundação prolongados, fotoperíodo, ciclos solares e eventos climáticos marcados (WORBES, 2002; PRESTES, 2006). Nos últimos anos, a ocorrência de anéis de crescimento tem sido confirmada em algumas espécies de mangue como *Rhizophora mangle* (MENEZES *et al.*, 2003), *Laguncularia racemosa* (ESTRADA *et al.*, 2008), *Lumnitzera racemosa* (ROBERT *et al.*, 2011). SOUZA *et al.* (2016) confirmaram a existência de anéis de crescimento na espécie *Rhizophora mangle* em condições de baixa sazonalidade climática, em manguezais na Reserva Biológica Estadual de Guaratiba, RJ. Nessa pesquisa foram coletadas amostras do lenho de árvores de *R. mangle*. O exame macroscópico revelou anéis de crescimento distintos, que são compostos por uma camada mais escura e mais espessa, caracterizada por vasos de baixa densidade, seguidos por uma camada clara e mais estreita, onde a densidade do vaso é maior. A análise cruzada mostrou um coeficiente de correlação significativo ( $p < 0,01$ ) de 0,94 entre todas as árvores amostradas, confirmando que os anéis de crescimento são formados com periodicidade anual.

#### 1.4 Dendroquímica

A dendroquímica baseia-se no fato que as árvores registram no lenho mudanças na disponibilidade de elementos químicos presentes no meio de crescimento ao longo de sua vida, em grande parte como resposta a mudanças climáticas, mudanças na química dos solos por erupções vulcânicas, alterações do pH nos sedimentos, reconstruções paleoclimatológicas e processos de contaminação (SMITH; SHORTLE, 1996; VERHEYDEN *et al.*, 2005; SHEPPARD *et al.*, 2009; BEAUREGARD *et al.*, 2010; PERES, 2013; VASCONCELLOS *et al.*, 2016).

Desse modo, torna-se uma ferramenta útil para reconstruir e interpretar a composição elementar numa data precisa nos anéis de crescimento anuais da

madeira, assim como para a biomonitorização da contaminação ambiental e a reconstrução de mudanças ao longo prazo nas condições ambientais. A interpretação de padrões dendroquímicos começa com a compreensão da estrutura e função da madeira. Na seção transversal de um tronco pode-se diferenciar dois tipos de estruturas, o albúrnio e o cerne. Toda madeira começa no albúrnio, xilema secundário diferenciado, produzido pela divisão do câmbio vascular. A maioria do volume do albúrnio se compõe de traqueídes e/ou elementos do vaso, os quais carregam água e elementos dissolvidos (SMITH; SHORTLE, 1996; WATMOUGH 1999; FORRES, 2008; SMITH *et al.*, 2014; SCHARNWEBER *et al.*, 2016).

No xilema, dois tipos de transporte ou translocação de elementos podem ser distinguidos: apoplástico e simplástico. A via de condução, que consiste no sistema de parede celular e lumens abertos de células condutoras é denominado apoplásto. A característica mais relevante do albúrnio é a presença de apoplásto e simplásto, sendo este último uma rede de conteúdo de células vivas, contidas principalmente em pequenas células de parênquima. Em espécies com crescimento periódico, à medida que novos anéis de albúrnio são agregados ao perímetro do tronco maduro, o tecido formado anteriormente transforma-se em cerne. A transformação do albúrnio em cerne consiste na retirada do simplásto, incluindo a remoção do nitrogênio citoplasmático, fósforo e potássio, a cessão de condução de água no xilema e frequentemente a deposição de compostos orgânicos, que conferem um grau de resistência à decomposição. As tendências de distribuição de cátions no tronco das árvores vivas, resultam da interação da fisiologia das árvores com o meio externo. (SMITH *et al.*, 2014; SCHARNWEBER *et al.*, 2016; WATMOUGH 1999).

Alguns estudos demonstram a eficácia do uso dessa ferramenta em espécies tropicais (SCHARNWEBER *et al.*, 2016; SMITH *et al.*, 2014; WATMOUGH; HUTCHINSON, 1999; WATMOUGH, 1999; VERHEYDEN *et al.*, 2005; MAILLARD *et al.*, 2016), no entanto, o trabalho de YU *et al.* (2007) é o único existente para espécies de mangue até o momento. Nesse estudo foram analisadas as variações anuais desde 1982 até 1999 de uma ampla gama de metais traço (Li, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb, Tl, e U) e isótopos do Pb através do método de espectrometria de massa por plasma em amostras de lenho de *Rizophora apiculata*, com o propósito de avaliar o potencial da espécie para monitoramento ambiental. Os autores observaram que a maioria dos elementos mostraram uma



tendência de diminuição na concentração, porém, registraram-se picos de aumento, que os pesquisadores relacionaram a eventos específicos de contaminação. Os autores sugerem que a análise das concentrações de elementos traço em anéis de crescimento de espécies de mangue são potencialmente úteis como indicadores históricos de mudanças ambientais em áreas com processos de contaminação.

Desta forma a análise química dos anéis de crescimento, constitui-se como uma potencial ferramenta a favor da contribuição no entendimento não só de processos de contaminação, mas também de processos fisiológicos de grande importância no esclarecimento e interpretação de fenômenos ambientais que influenciam na dinâmica da floresta de mangue, além de ser um método nunca testado com este objetivo em árvores de *R. mangle*

### 1.5 Fluorescência de raios X e micro fluorescência de raios X

A Fluorescência de Raios X (XRF) é uma técnica analítica multielementar usada com o intuito de obter informações qualitativas e quantitativas da composição elementar de vários tipos de amostras: como amostras ambientais (ar, sedimento, água, plantas) amostras de dentes e ossos (KLOCKENKAMPER, 1996). As principais vantagens da técnica de XRF em relação a outras técnicas analíticas são: análise não destrutível, rápida análise qualitativa, pouca interferência entre linhas, simplicidade na preparação de amostras, grande faixa de elementos que podem ser analisados (Al – U) e os limites de detecção (de porcentagem a  $\mu\text{g.g}^{-1}$  podendo alcançar até  $\text{ng.g}^{-1}$ ) (BANUELOS, 1999; ANJOS *et al.*, 2000; MARGUÍ, 2009).

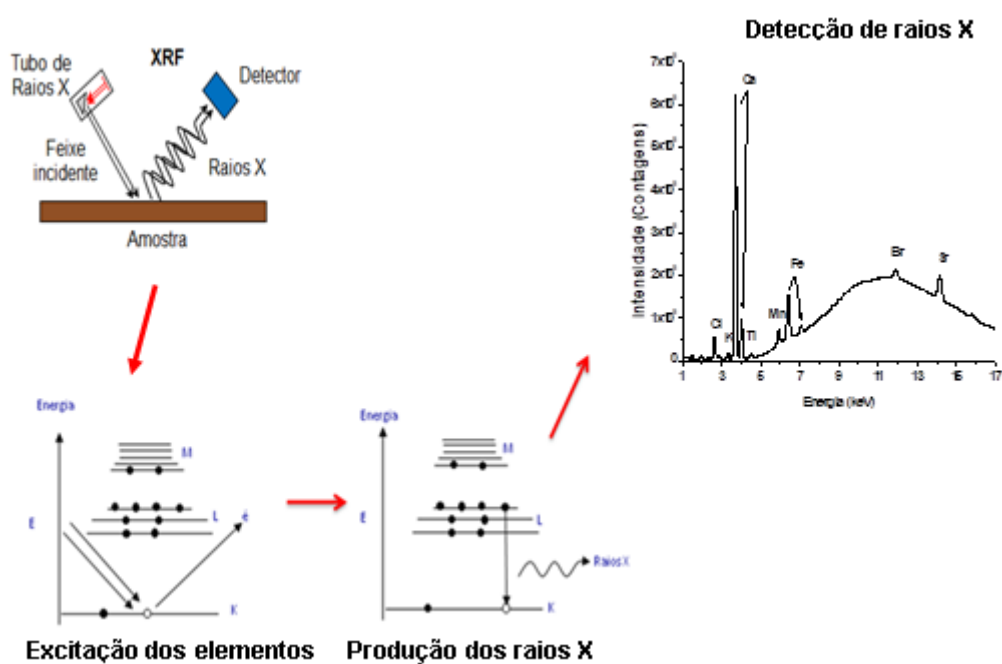
Tal técnica tem como princípio o fato de ao ser excitado com um feixe de raios X, um elemento de uma amostra tende a ejetar os elétrons dos seus orbitais mais internos (orbitais 1s), com isso, elétrons dos níveis “mais afastados” (orbitais p, d e f) realizam um salto quântico para preencher a vacância deixada pelo elétron liberado no orbital s. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de radiação eletromagnética (raios X característicos). Assim, os raios X característicos representam a assinatura do elemento químico na amostra estudada (BOUMANS; KLOCKENKÄMPER, 1989). A

Figura 2 apresenta uma representação esquemática do processo de fluorescência de raios X. A excitação da amostra pode ser feita por partículas carregadas (radionuclídeos e aceleradores) ou por radiação eletromagnética (raios gama, raios X e radiação síncrotron).

De uma forma geral, podemos considerar que a análise por fluorescência de raios X pode ser dividida em três processos:

- Incidência dos raios X na amostra e a excitação dos elementos que constituem a amostra;
- Produção dos raios X característicos emitidos pelos elementos presentes na amostra;
- Deteção dos raios X característicos e obtenção dos espectros de XRF.

Figura 1 - Esquema de fluorescência de raios X.

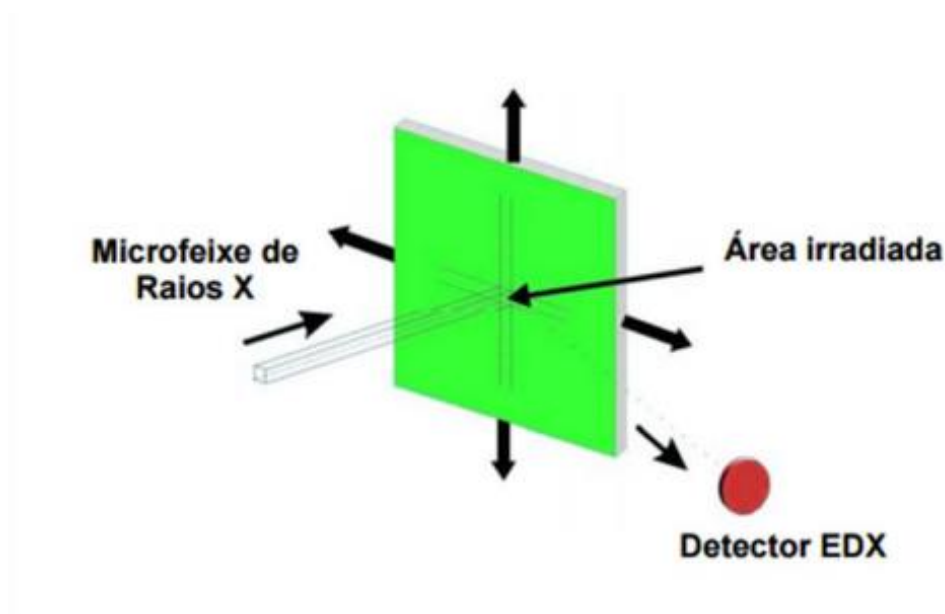


Fonte: LIETA, 2018.

A microfluorescência de raios X ( $\mu$ XRF) é uma variação da técnica de XRF e sua principal característica é a capacidade de análise espacial, produzindo mapas elementares bidimensionais. Além disso, nesta técnica as dimensões do feixe de raios X são bastante reduzidas (da ordem de  $\mu\text{m}$ ) (BERNASCONI *et al.*, 1994).

A Figura 3 mostra um esquema simplificado da análise por  $\mu$ XRF. Nesta análise a superfície da amostra é dividida em pixels (área), onde a dimensão do pixel é determinada pela dimensão do feixe. O feixe de radiação incide em cada pixel e induz a emissão de fótons de fluorescência de raios X que são detectados pelo detector, obtendo informações a respeito da composição química desta área da amostra. A amostra é movida por motores para se obter as mesmas informações dos outros pixels, analisando toda a superfície da amostra (PRINS *et al.*, 1984).

Figura 2 - Esquema simplificado da análise por  $\mu$ XRF



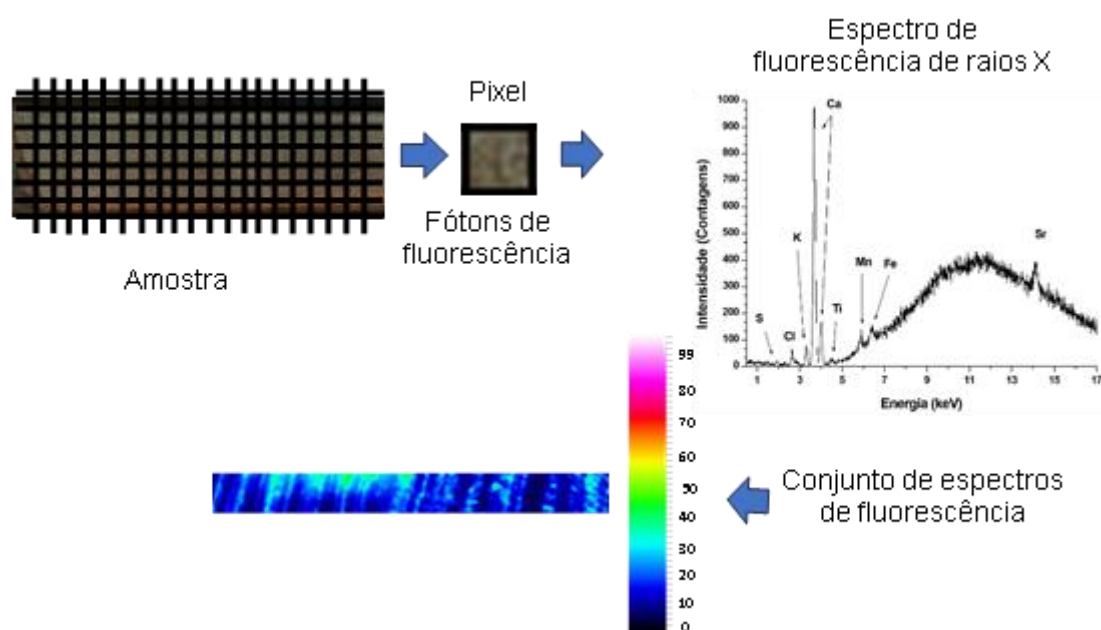
Fonte: MELO JUNIOR, 2007.

Através da aplicação da  $\mu$ XRF pode-se obter três tipos de informações da amostra:

- a) Informação pontual – análise de  $\mu$ XRF em um único ponto da amostra, a vantagem da  $\mu$ XRF em relação a XRF convencional na análise pontual é a análise em uma área micrométrica;
- b) Perfil - análise de  $\mu$ XRF sequencial de vários pixels (áreas) alinhados ou verticalmente ou horizontalmente que fornece informação a respeito da homogeneidade da amostra naquele perfil;
- c) Mapas elementares – análise de  $\mu$ XRF em uma matriz que permite analisar a composição de uma superfície inteira (HAVRILLA, 1997).

O mapeamento elemental é realizado dividindo a superfície da amostra em uma matriz e obtendo o espectro de XRF de cada pixel desta matriz. Assim, analisando os espectros de XRF de cada pixel pode-se construir uma imagem da superfície da amostra com a intensidade (ou concentração) de cada elemento (Figura 4).

Figura 3 - Esquema de obtenção de uma imagem usando  $\mu$ XRF



Fonte: A autora, 2018

## 2 OBJETIVOS

Caracterizar a distribuição química elementar nos anéis de crescimento da espécie *Rhizophora mangle*, por meio de micro fluorescência de raios X.

Para o cumprimento deste objetivo, os seguintes objetivos específicos são propostos:

- a) Determinar a dendrocronologia de *R. mangle* no manguezal de Guaratiba-RJ.
- b) Avaliar a acurácia do método de micro fluorescência de raios X em relação a amostras padrão dos elementos analisados.
- c) Analisar as tendências de variação temporal de concentração elementar em anéis de crescimento de amostras de *R. mangle*.
- d) Verificar a existência de diferenças de concentração elementar entre cerne e alburno em amostras de *R. mangle*.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Área de estudo

A Baía de Sepetiba é um estuário semiaberto com 447 Km<sup>2</sup> de área, localizada aproximadamente a 70 Km a oeste do centro da cidade do Rio de Janeiro. A baía é limitada ao norte pela Serra do Mar e pela Planície de Guaratiba-Sepetiba, a leste pelo Maciço da Pedra Branca e a sul pela restinga da Marambaia (SOARES, 1997). É constituída por 3 sub-bacias: do rio Guandu, Guandu Mirim e da Guarda, as quais fazem parte dos territórios dos municípios do Rio de Janeiro, Itaguaí, Seropédica, Queimados, Vassouras, Piraí, Paracambi, Rio Claro, Nova Iguaçu, Miguel Pereira, Paulo de Frontin e Japeri (INEA, 2012).

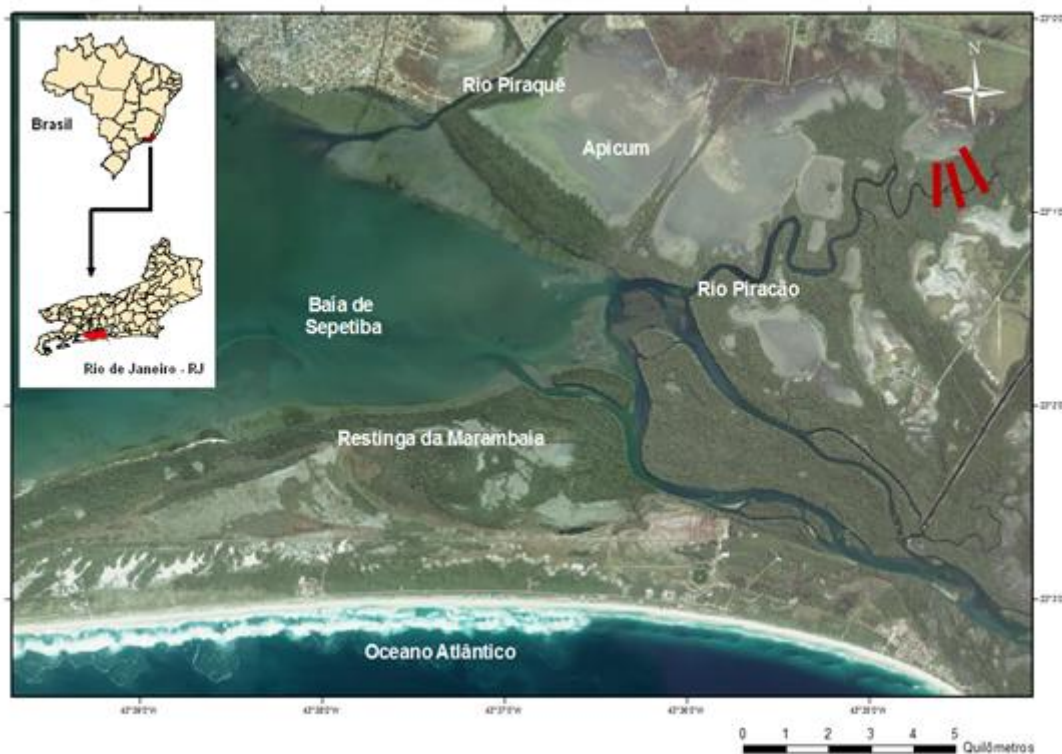
A área de estudo se encontra inserida na Reserva Biológica Estadual de Guaratiba. O manguezal de Guaratiba apresenta uma área total de 40 km<sup>2</sup> (ALMEIDA, 2015), localizado na região oeste da baía de Sepetiba. Este ecossistema encontra-se dominado por três espécies típicas de mangue *Avicennia schaueriana* Stapf and Leechm. ExMoldenke, *Laguncularia racemosa* (L.) C.F. Gaertn. e *Rhizophora mangle* L (ESTRADA *et al.*, 2008).

Os dois fatores mais importantes para determinar a estrutura das florestas de mangue em Guaratiba são: frequência de inundação pelas marés e posição relativa às fontes de escoamento continental (fluviais e subterrâneas). De acordo com isto, Estrada *et al* (2013) classificou a floresta, tomando como referência a frequência de inundação pelas marés, em três tipos fisiográficos: florestas de franja (alta frequência de inundação pelas marés), florestas de bacia (frequência de inundação intermediária) e florestas de transição (baixa frequência de inundação pelas marés). Nas regiões mais internas das zonas entremarés, encontram-se planícies hipersalinas que são atingidas apenas pela maré de sizígia. A estrutura vegetal e as características edáficas do manguezal de Guaratiba se caracterizam por um gradiente de diminuição do desenvolvimento estrutural desde as florestas de franja até as florestas de transição, cabe salientar a tendência de elevação da salinidade no sentido franja-transição. (ESTRADA, 2009; ESTRADA *et al.*, 2013; SOARES *et al* 2017).

Quanto ao regime climático de Guaratiba indica-se uma temperatura média anual de 23.5 °C, precipitação média anual de 1067 mm, sendo janeiro e março os meses mais úmidos e junho e agosto os meses mais secos (ESTRADA *et al.*, 2008). O regime de marés é de micromarés, com amplitude inferior a dois metros.

O Núcleo de Estudos em Manguezais, NEMA, UERJ, monitora anualmente desde 2003, 30 parcelas permanentes distribuídas entre os subsistemas do rio Piraquê e do rio Piracão. Em cada parcela, todos os indivíduos são identificados em termos de espécie e medidos quanto à altura e diâmetro dos troncos à altura do peito (DAP), além de ser descrita a condição de vivo ou morto. Na figura 4 observa-se a localização de três transversais associadas ao rio Piracão, a área de amostragem foi nas parcelas correspondentes a fisionomia de franja em cada uma das três transversais.

Figura 4 - Mapa da área de estudo com a posição das transversais de monitoramento permanente associadas ao rio Piracão do NEMA-UERJ. As amostragens para o presente projeto serão realizadas nas parcelas correspondentes a fisionomia de franja.



Fonte: NEMA, 2014.

### 3.2 Dendrocronologia

As amostragens foram realizadas nas florestas de franja do rio Piracão, um dos locais onde estudos prévios indicam a ocorrência de árvores de *R. mangle* com tamanho máximo em Guaratiba, ou seja, com maior idade potencial. (Estrada *et al.*, 2013). Foram coletadas amostras do lenho de 8 árvores selecionadas, com DAP entre 16 cm e 21,4 cm com auxílio de uma broca de 1 cm de diâmetro acoplada a um perfurador motorizado Stihl BT-45. Foram coletadas duas amostras cilíndricas por árvore, obtidas a partir da perfuração transversal da casca até o cerne. Para garantir que o lenho do tronco, e não de rizóforos, fosse amostrado, as perfurações foram realizadas necessariamente acima do rizóforo mais alto (Figura 5 e 6). Depois, as amostras foram secas a temperatura ambiente e polidas com lixas de granulometria sucessivamente menores (desde 80 grãos/cm<sup>2</sup> até 600 grãos/cm<sup>2</sup>), acopladas a uma lixadeira elétrica orbital. As amostras polidas foram digitalizadas em scanner de alta resolução (Figura 7), para posterior identificação e quantificação da largura dos anéis através do programa Image Pro Plus 4.5 (precisão de 0,01 mm). Para a contagem dos anéis e a determinação da idade das árvores, utilizou-se a técnica de datação cruzada entre os indivíduos amostrados, usando o programa COFECHA que se baseia na comparação entre as curvas de crescimento para minimizar a interferência de falsos anéis (KAENNEL; AMP; SCHWEINGRUBER, 1995; WORBES, 1995).

As séries datadas de cada árvore foram empregadas para a construção da cronologia, a partir do software ARSTAN. Para diminuir tendências de baixa frequência de auto-correlação e ressaltar melhor a variabilidade entre as larguras das camadas de crescimento em todos os anos.



Figura 5 - Coleta não destrutiva de amostras do caule de *Rhizophora mangle* para análises dendrocronológicas e dendroquímicas



Fonte: NEMA 2017

Figura 6 - Radio extraído de um indivíduo, com trado motorizado



Fonte: NEMA 2017

Figura 7 - Amostras transversais de madeira de *R.mangle* escaneadas



Fonte: NEMA 2017

### 3.3 Análise química elementar dos anéis de crescimento

Para a determinação das concentrações elementares foi utilizada a Micro Fluorescência de Raios X ( $\mu$ -XRF), técnica não destrutiva frequentemente utilizada para obter informações sobre a distribuição elementar em diferentes tipos de amostras: amostras geológicas (PESSANHA *et al.*, 2016; MANSO *et al.*, 2015), amostras de dentes e ossos e amostras ambientais (DIAS *et al.*, 2015; PESSAÑA *et al.*, 2016; SILVIERA *et al.*, 2015).

Para o mapeamento da distribuição elementar nas amostras de madeiras de *R.mangle* através da técnica de  $\mu$ -XRF foi utilizado o equipamento M4 Tornado® (Bruker, Alemanha) (Figura 8). O estudo foi realizado no Laboratório de Instrumentação Eletrônica e Técnicas Analíticas (LIETA), do Instituto de Física Armando Dias Tavares, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. O M4 Tornado possui um tubo de raios X com anodo de Ródio (Rh), um poli-capilar para um tamanho de spot de 25  $\mu$ m (espessura do feixe de raios X) e um detector SDD (SiliconDrift Detector) com resolução de energia de 142 eV para Mn-K $\alpha$ . A Tabela 2 mostra as

configurações experimentais utilizadas na análise das amostras, definidas a partir da faixa de elementos a ser estudada.

Tabela 2 - Configurações utilizadas nas análises realizadas no presente estudo

| Parâmetros de aquisição |                   |
|-------------------------|-------------------|
| Anodo                   | Rh                |
| Voltagem                | 40 kV             |
| Corrente                | 600 $\mu$ A       |
| Filtro                  | Al (12,5 $\mu$ m) |
| Tempo de aquisição      | 90 ms/pixel       |
| Câmara                  | Vácuo (20 mbar)   |

Fonte: LIETA, 2018.

Os espectros obtidos da análise das amostras através do M4 Tornado foram analisados através do software Analysisof X-raySpectraby Iterative LeastSquaresFitting (AXIL). Axil é um dos programas em espectrometria de raios X para ajuste e análise de espectros (VAN ESPEN, 1977; VEKEMANS, 1994).

As concentrações elementares podem ser calculadas através da equação 1:

$$W_i = \frac{I_i}{S_i} \cdot \frac{1}{A(E_0, E_i)} \quad (1)$$

Onde:

$W_i$  = concentração de um elemento  $i$  na amostra;

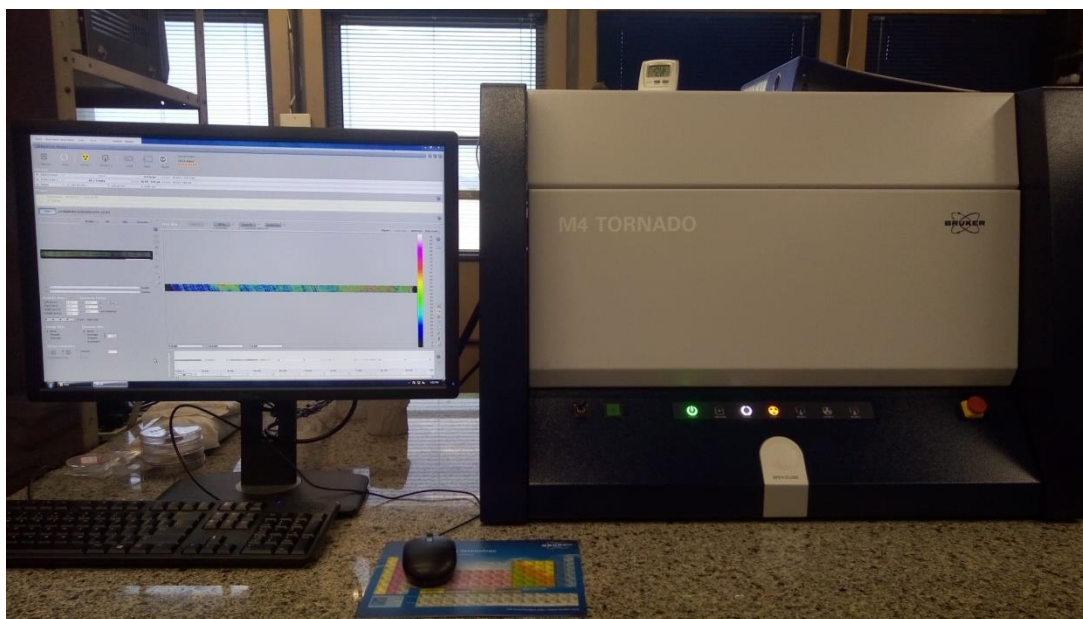
$I_i$  = intensidade da radiação fluorescente de um elemento  $i$  na amostra;

$S_i$  = sensibilidade do sistema;

$A(E_0, E_i)$  = absorção da radiação na amostra.

Portanto, a concentração de um elemento  $i$  na amostra,  $W_i$ , pode ser determinada medindo-se experimentalmente a intensidade da radiação fluorescente ( $I_i$ ) na amostra, determinando-se a curva de sensibilidade do sistema ( $S_i$ ), a partir de padrões, e conhecendo a absorção da radiação na amostra  $A(E_0, E_i)$ .

Figura 8 - Sistema integrado do equipamento M4 Tornado



Nota: A esquerda observa-se o computador que controla o processo de leitura, a direita observa-se o M4 Tornado

Fonte: A autora, 2018.

Após feitas as análises elementares, verificou-se a exatidão do somatório das larguras dos anéis de cada amostra com a largura da leitura feita pelos raios X. Tomaram-se, os valores da largura dos anéis por cada radio medido no programa Image pro, numa planilha de EXCEL, verificando se o somatório das larguras dos anéis de cada radio correspondiam com o tamanho da análise química, isto foi de grande importância para determinar o número de pontos feitos no M4 tornado, dentro de cada anel. Depois, foram estabelecidas as concentrações médias de Ca e K em cada anel de crescimento de cada radio por cada indivíduo, considerando a relação da largura dos anéis e a distância de cada ponto de leitura de raios X.

### 3.4 Análises estatísticas

O software Statistica 7.0<sup>®</sup>, foi empregado para calcular a estatística dos dados. Todas as análises foram realizadas com o nível de significância de  $p < 0,05$ .

Foi feita análise de regressão linear simples para testar uma possível relação entre a concentração elementar e o tempo. Para avaliar a qualidade da regressão, foi

calculado o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) (ZAR,2010). O coeficiente de determinação irá informar a proporção da variação em Y (concentração elementar) que pode ser atribuída à variação de X (tempo) (GOTELLI, 2010).

Foi feita também análise de variância para verificar se existem diferenças significativas entre as médias dos valores das concentrações de Ca e K por indivíduo.

Os gráficos Box plot foram feitos a partir da média das concentrações de Ca entre o cerne e o alburno de cada indivíduo para determinar a diferença entre os valores das concentrações entre esses dois tecidos.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Dendrocronologia

A datação cruzada realizada com auxílio do software Cofecha apresentou, para todas as amostras, um coeficiente de correlação de Pearson ( $r$ ) superior ao limiar de 0,36, considerando  $p < 0,01$ , apresentando, assim, correlação significativa (Tabela 3). Na análise com todos os indivíduos a correlação foi  $r = 0,49$ .

Na figura 9, observa-se as curvas de variação das larguras dos anéis de crescimento das amostras analisadas, constatando uma tendência similar de crescimento entre os indivíduos, porém com algumas variações interanuais que posteriormente foram estandarizadas.

As cronologias padronizadas pelo ARSTAN apresentaram comportamento similar, com picos de crescimento nos anos de 1999, 2009 e 2013 e decaimento do anel de crescimento nos períodos de 1997, 2007 e 2014 (Figura 10).

Tabela 3 - Intercorrelação entre a sensibilidade média dos indivíduos estudados.

| Indivíduos | Intercorrelação | Sensibilidade média |
|------------|-----------------|---------------------|
| Ind 1      | 0,49            | 0,203               |
| Ind 2      | 0,43            | 0,208               |
| Ind 3      | 0,47            | 0,185               |
| Ind 4      | 0,49            | 0,206               |
| Ind 6      | 0,44            | 0,206               |
| Ind 8      | 0,59            | 0,184               |
| Ind 9      | 0,48            | 0,241               |
| Ind 10     | 0,50            | 0,183               |
| Total      | 0,49            | 0,199               |

Fonte: A autora, 2018

A partir das cronologias obtidas, as idades das amostras foram determinadas entre 43 e 54 anos com início de formação dos anéis de crescimento entre 1963 e 1975 (Tabela 4). A árvore mais antiga correspondente ao indivíduo 4, cujo dap é de 19,9 cm. As amostras sem medula, registradas nos indivíduos 3 (dap: 20,1 cm) e 9

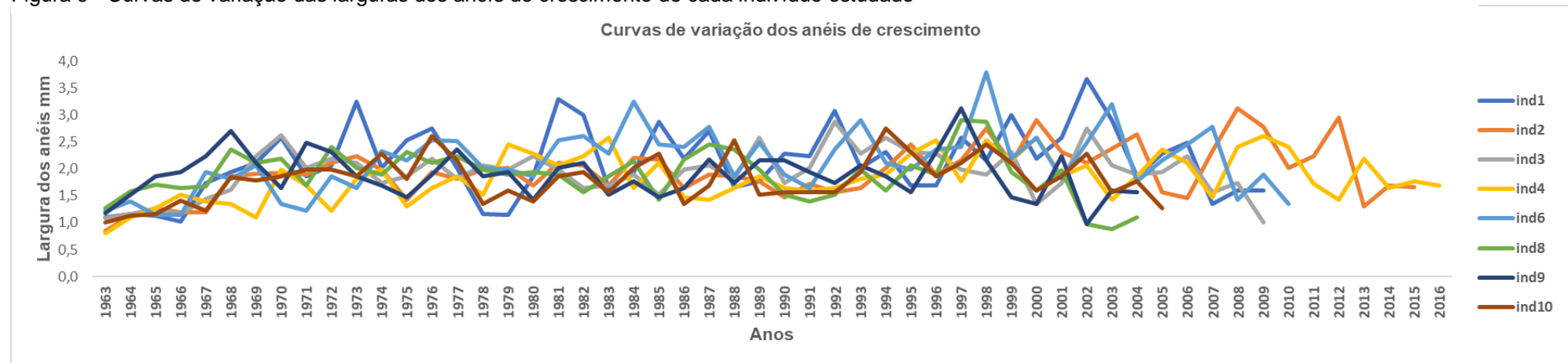
(dap: 18cm), datadas em 46 e 41 anos, respectivamente, podem ainda ter cerca de 10 anos a mais, considerando o dap de ambas.

Tabela 4 - Indivíduos analisados, com valores de dap e idade estimada

| Indivíduo | Dap  | Idade |
|-----------|------|-------|
| 1         | 16   | 47    |
| 2         | 21,3 | 53    |
| 3         | 20,1 | 47    |
| 4         | 19,9 | 54    |
| 6         | 19,7 | 48    |
| 8         | 16,7 | 42    |
| 9         | 18   | 42    |
| 10        | 16,5 | 43    |

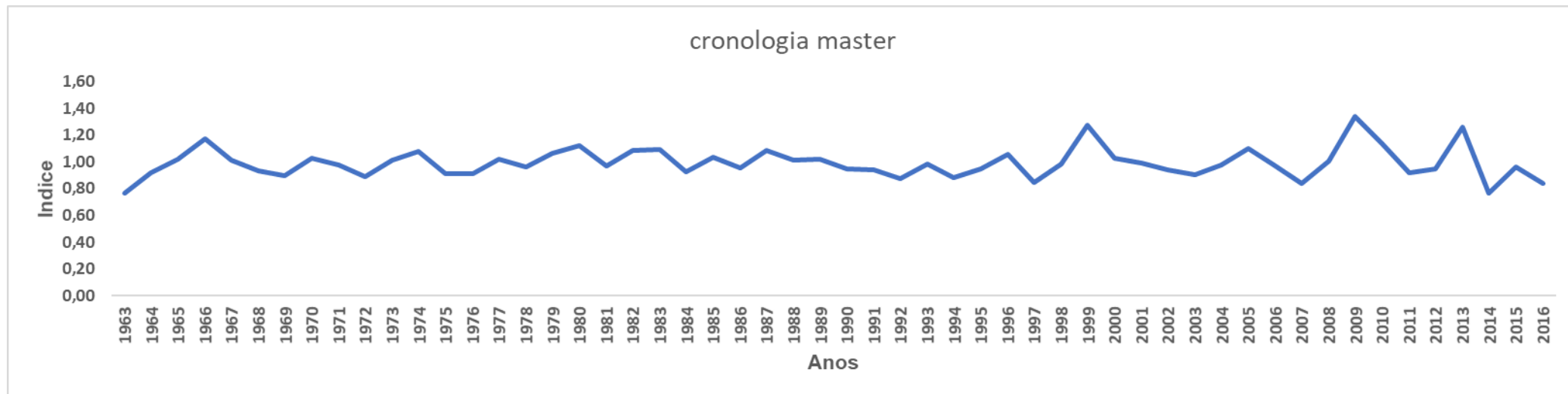
Fonte: A autora 2018

Figura 9 - Curvas de variação das larguras dos anéis de crescimento de cada indivíduo estudado



Fonte: A autora 2018

Figura 10 - Cronologia máster dos indivíduos estudados



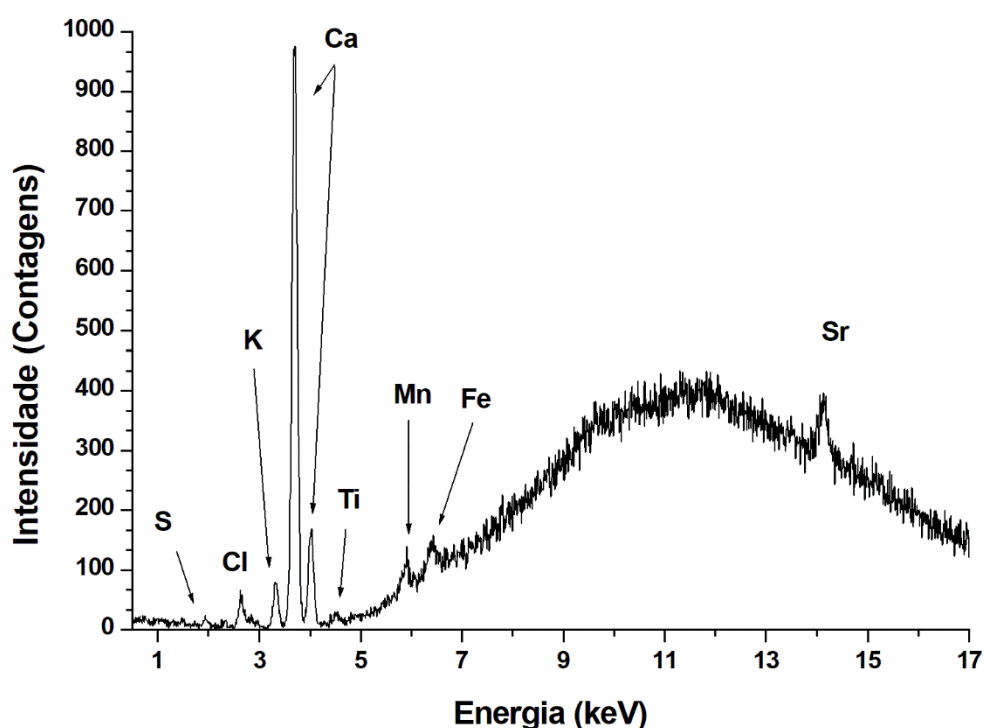
Fonte: A autora, 2018.



## 4.2 Análise dendroquímica

A figura 11 ilustra o espectro de  $\mu$ -XRF de amostras de madeira *R. mangle*. Foi possível detectar, segundo as condições experimentais descritas nos métodos, os elementos S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe e Sr.

Figura 11 - Espectro de  $\mu$ -XRF indicando os picos dos elementos encontrados nas amostras de madeira *R. mangle*



Fonte: LIETA 2018

Para a validação do sistema experimental para análise quantitativa foram realizadas análises elementares do material de referência IAEA-V-10. A Tabela 5 mostra uma comparação entre os valores medidos pelo sistema e os valores baseados no material certificado (material de referência IAEA-V-10). Os erros relativos dos elementos no material de referência foram de 1% a 23%. Em geral, os resultados obtidos para o IAEA-V-10 concordaram com os valores certificados da amostra, indicando que o método fornece resultados compatíveis.

Tabela 5 - Comparação entre os resultados experimentais e o material de referência IAEA-V-10 (n = 9).

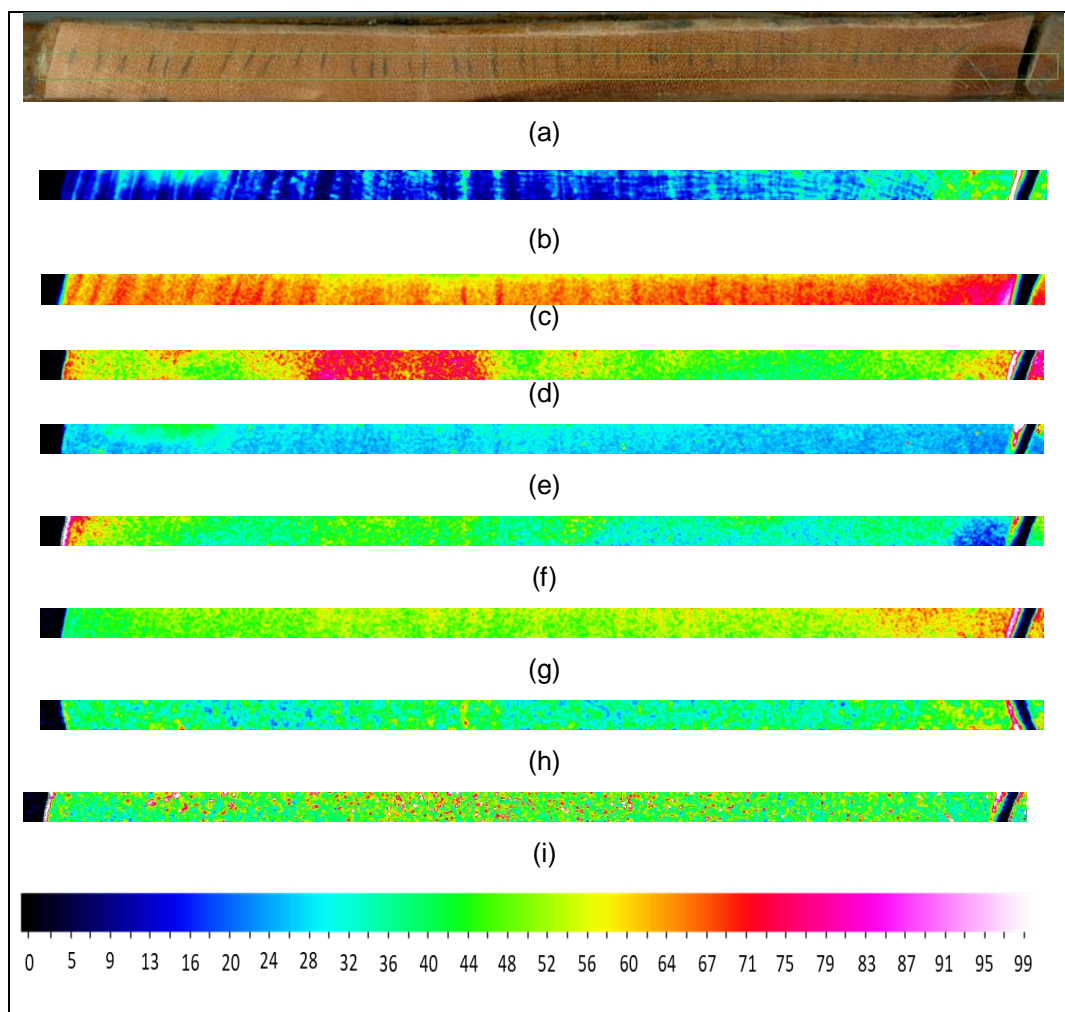
| Elementos | NIST 1400<br>( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Fluorescência<br>raios X ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) | de | Erro relativo<br>(%) |
|-----------|--|--|----|----------------------|
| K         | 21000  | 18785 $\pm$ 773  |    | 11                   |
| Ca        | 21600  | 18472 $\pm$ 2453   |    | 14                   |
| Mn        | 47   | 52 $\pm$ 6   |    | 10                   |
| Fe        | 186  | 184 $\pm$ 23   |    | 1                    |
| Sr        | 40   | 31 $\pm$ 3   |    | 22                   |

Fonte: A autora 2018

Para este estudo, os elementos Ca e K foram selecionados para a avaliação dos objetivos propostos. Essa escolha deve-se, em primeiro lugar, à relevância desses elementos nas funções biológicas e fisiológicas das plantas e em razão das concentrações encontradas nas amostras (Tabela 5). Por outro lado, determinou-se a análise quantitativa do Ca e K pela maior concentração média encontrada considerando todos os valores (apêndice).

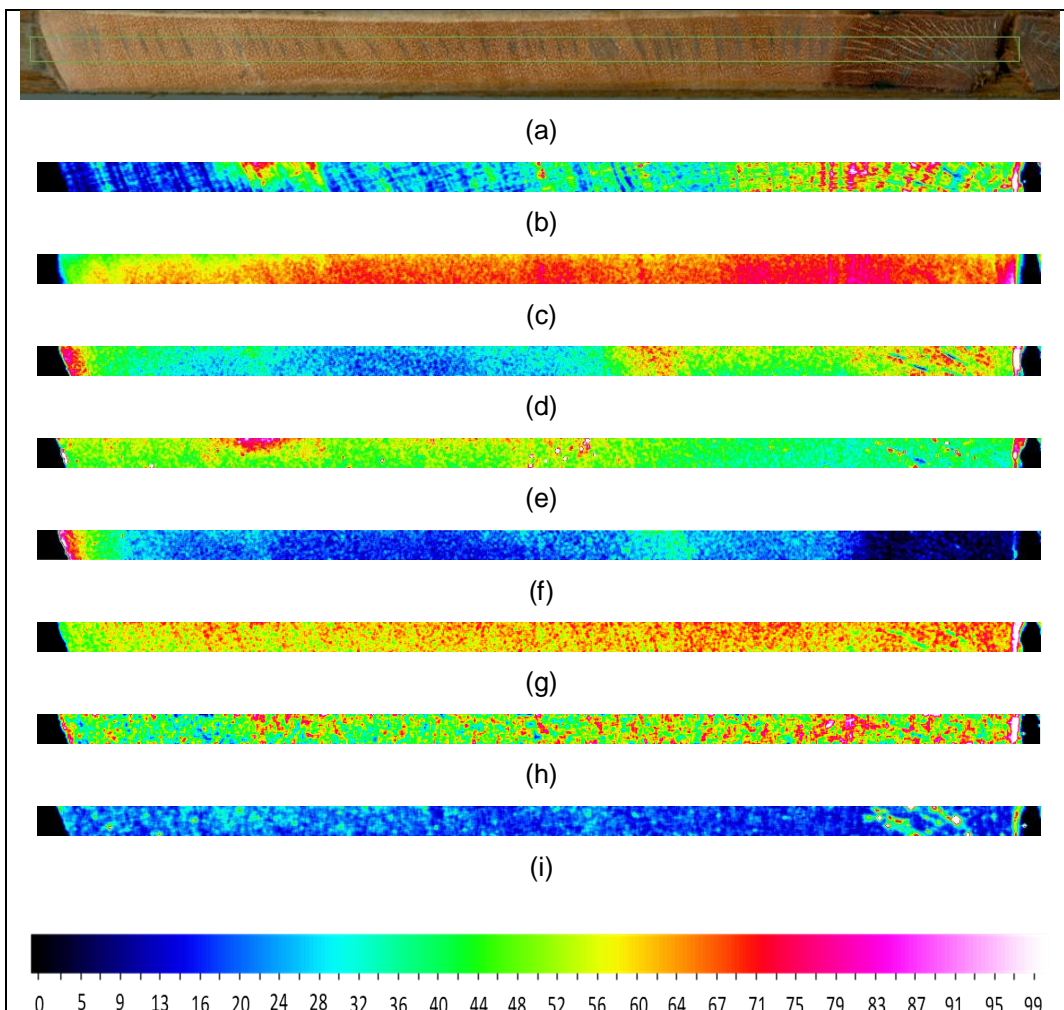
As figuras 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 e 19 representam as amostras da madeira de *R. mangle* que foram examinadas através do software M4 Tornado. A maioria desses mapas apresentou uma distribuição homogênea da intensidade sobre a amostra, devido a normalização dos valores mais altos que afetou dita distribuição. As variações das cores representam os valores da intensidade emitida por cada elemento sobre os indivíduos analisados, sendo assim, as intensidades mais baixas representadas pelos tons azuis e as intensidades mais altas representadas pelos tons vermelhos. O Ca (Figuras 4b, 5b, 6b, 7b, 8b, 9b, 10b e 11b) teve um resultado consideravelmente melhor, pois exibe uma distribuição heterogênea com pequenas regiões de alta intensidade.

Figura 12 - Amostra 1 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de *R. mangle*



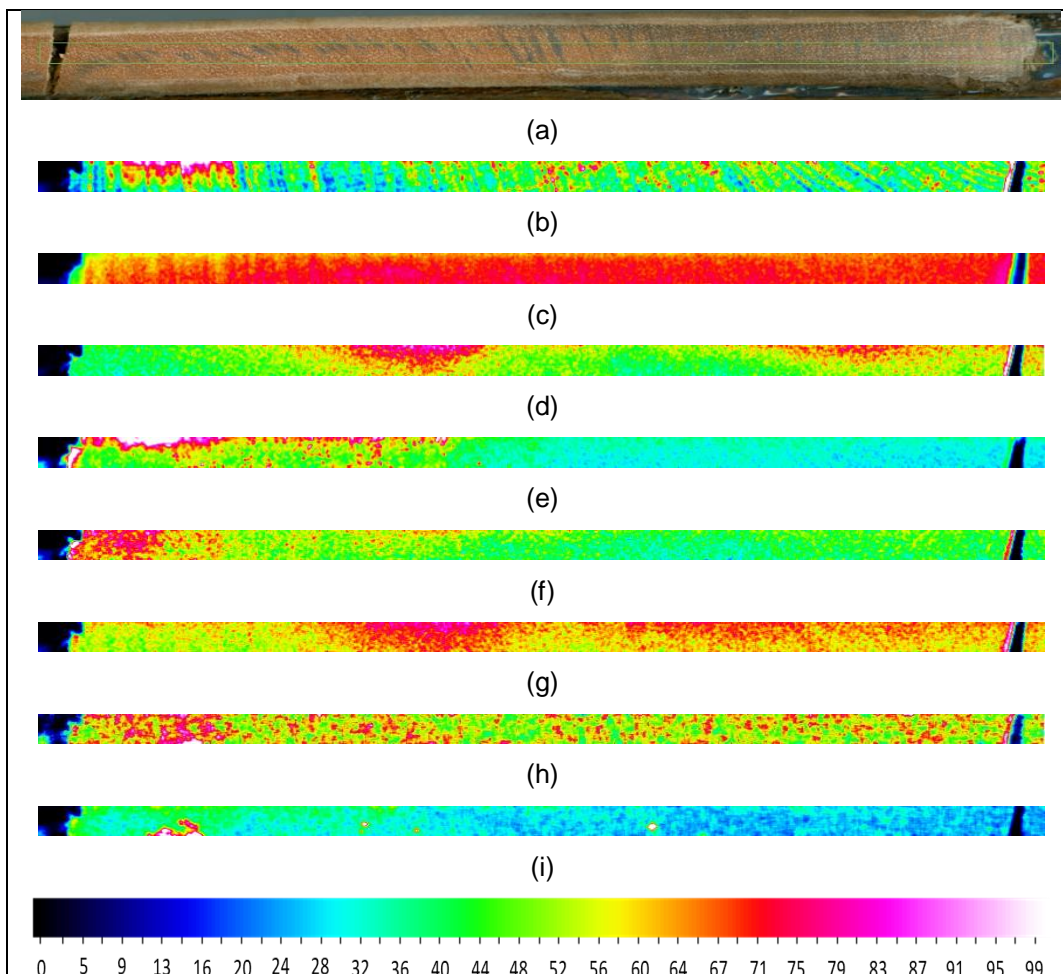
Legenda: a) amostra 1, observa-se a região mais escura próximo a medula correspondente ao cerne. A região mais clara corresponde ao alburno. o retângulo verde indica a área analisada pelo M4 Tornado. b) Distribuição da intensidade elementar de Ca c) Distribuição da intensidade do Sr d) distribuição da intensidade do Cl e) distribuição da intensidade do Fe f) distribuição da intensidade do K g) distribuição da intensidade do Mn h) distribuição da intensidade do S i) distribuição da intensidade do Ti

Figura 13 - Amostra 2 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de *R. mangle*



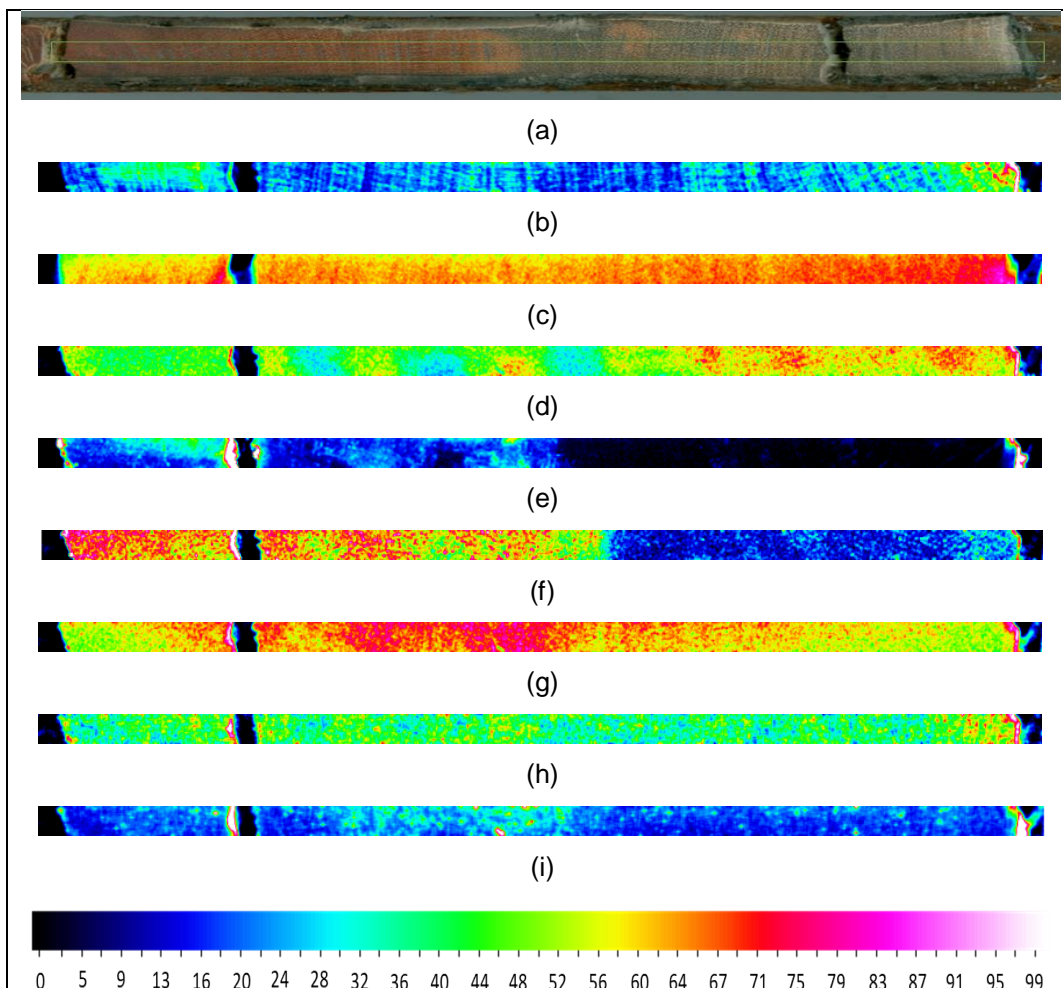
Legenda: a) amostra 2, observa-se a região mais escura próximo a medula correspondente ao cerne. A região mais clara corresponde ao albúrnio. o retângulo verde indica a área analisada pelo M4 Tornado. b) Distribuição da intensidade elementar de Ca c) Distribuição da intensidade do Sr d) distribuição da intensidade do Cl e) distribuição da intensidade do Fe f) distribuição elementar do K g) distribuição elementar do Mn h) distribuição elementar do S i) distribuição elementar do Ti

Figura 14 - Amostra 3 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de *R. mangle*



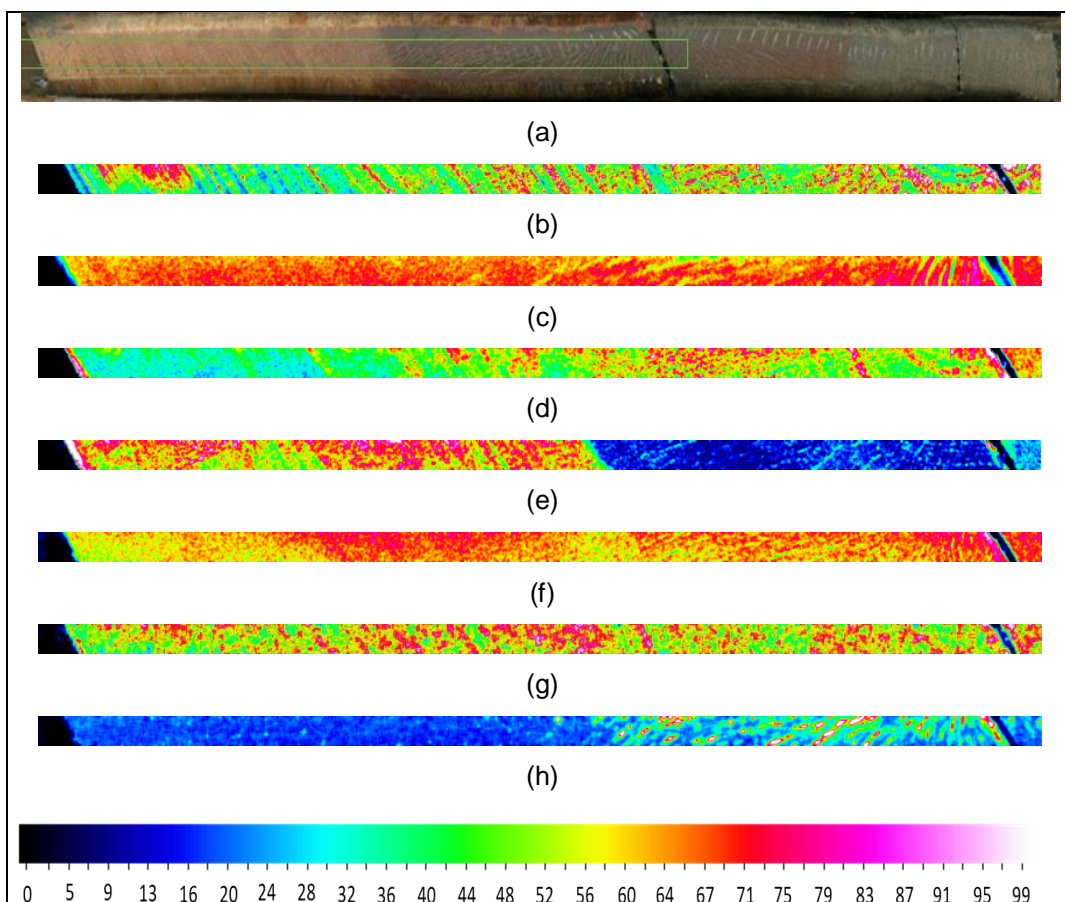
Legenda: a) amostra 3, observa-se a ausência de medula e praticamente ausência de cerne. A região mais clara corresponde ao albúrnio. o retângulo verde indica a área analisada pelo M4 Tornado. b) Distribuição da intensidade elementar de Ca c) Distribuição da intensidade do Sr d) distribuição da intensidade do Cl e) distribuição da intensidade do Fe f) distribuição da intensidade do K g) distribuição da intensidade do Mn h) distribuição da intensidade do S i) distribuição da intensidade do Ti.

Figura 15 - Amostra 4 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de *R. mangle*



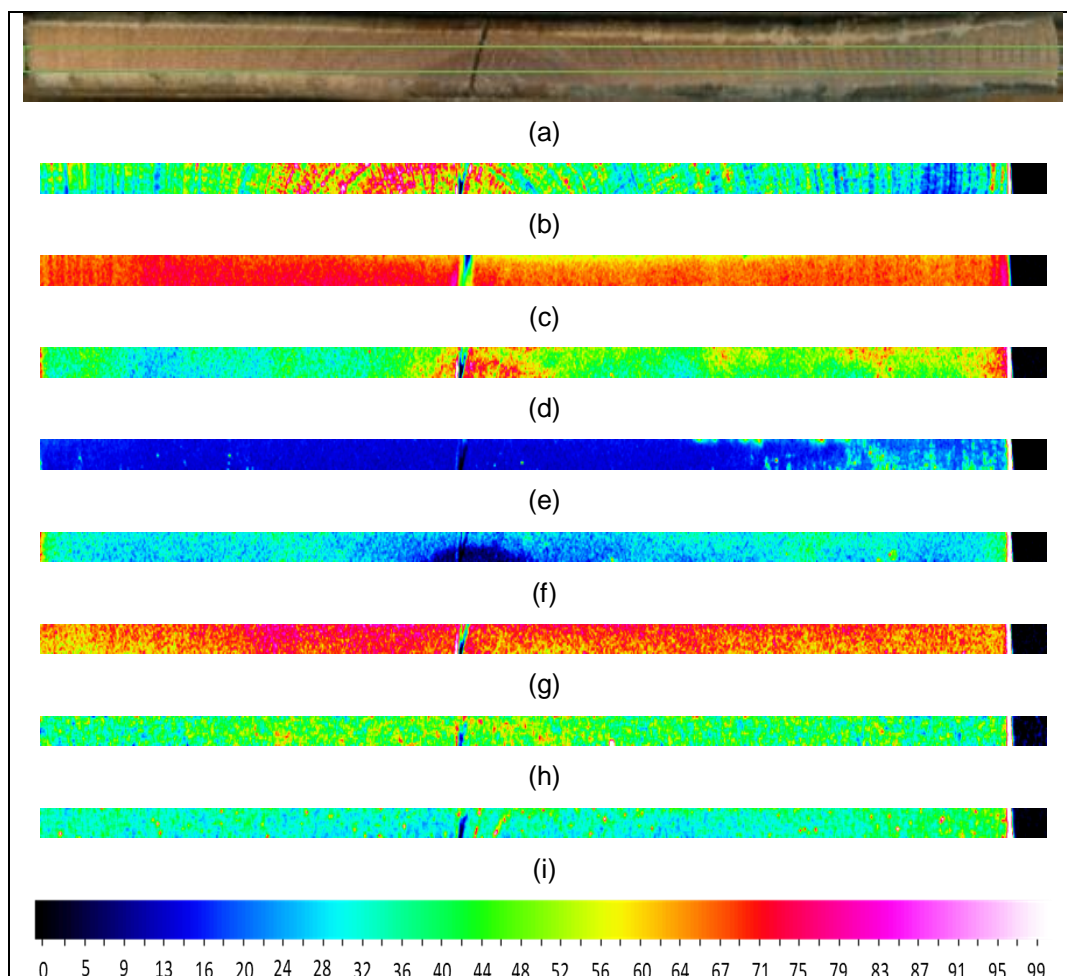
Legenda: a) amostra 4, observa-se a região mais escura próximo a medula correspondente ao cerne. A região mais clara corresponde ao alburno. o retângulo verde indica a área analisada pelo M4 Tornado. b) Distribuição da intensidade elementar de Ca c) Distribuição da intensidade do Sr d) distribuição da intensidade do Cl e) distribuição da intensidade do Fe f) distribuição da intensidade do K g) distribuição da intensidade do Mn h) distribuição da intensidade do S i) distribuição da intensidade do Ti.

Figura 16 - Amostra 6 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de *R. mangle*



Legenda: a) amostra 6, observa-se a região mais escura próximo a medula correspondente ao cerne. A região mais clara corresponde ao alburno. O retângulo verde indica a área analisada pelo M4 Tornado. b) Distribuição da intensidade elementar de Ca c) Distribuição da intensidade do Sr d) distribuição da intensidade do Cl e) distribuição da intensidade do Fe f) distribuição da intensidade do K g) distribuição da intensidade do Mn h) distribuição da intensidade do S i) distribuição da intensidade do Ti.

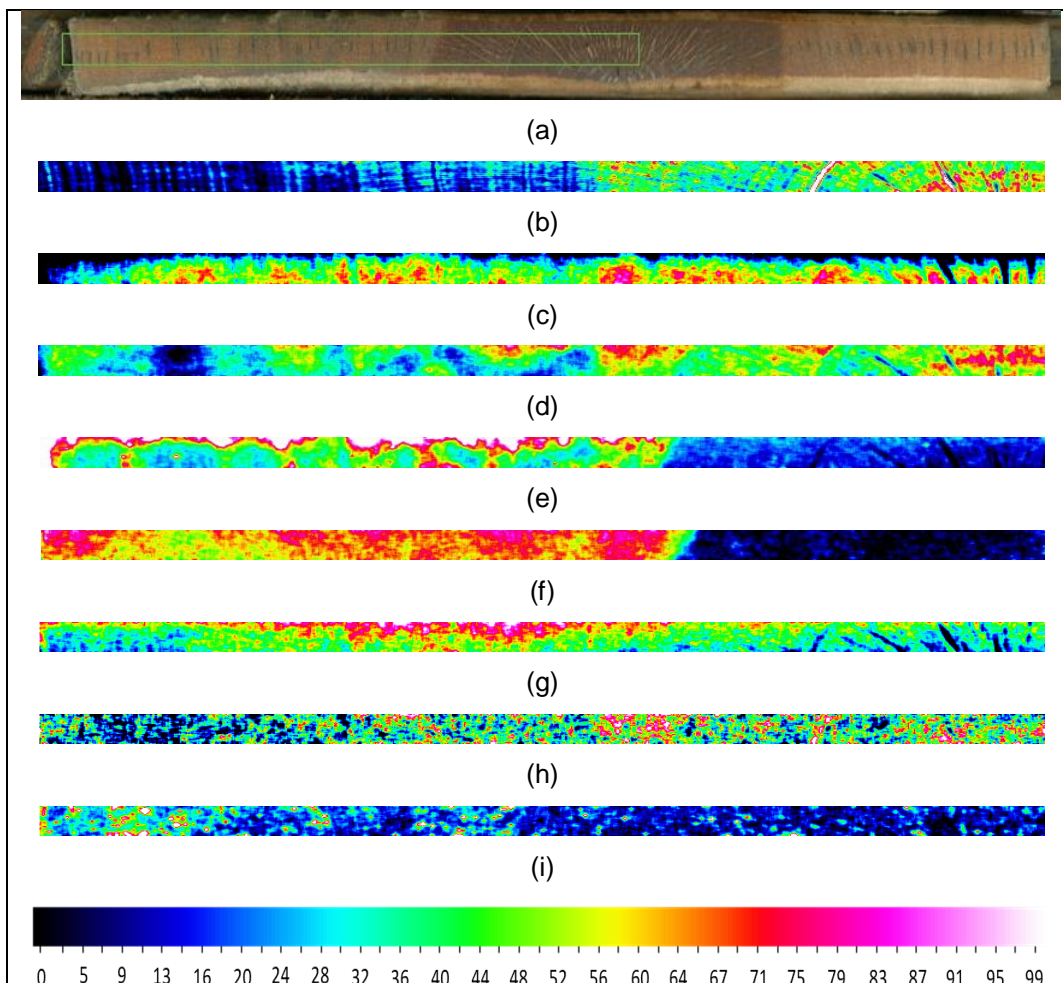
Figura 17 - Amostra 8 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de *R. mangle*



Legenda: a) amostra 8, observa-se a região mais escura próximo a medula correspondente ao cerne. A região mais clara corresponde ao alburno. O retângulo verde indica a área analisada pelo M4 Tornado. b) Distribuição da intensidade elementar de Ca c) Distribuição da intensidade do Sr d) distribuição da intensidade do Cl e) distribuição da intensidade do Fe f) distribuição da intensidade do K g) distribuição da intensidade do Mn h) distribuição da intensidade do S i) distribuição da intensidade do Ti.

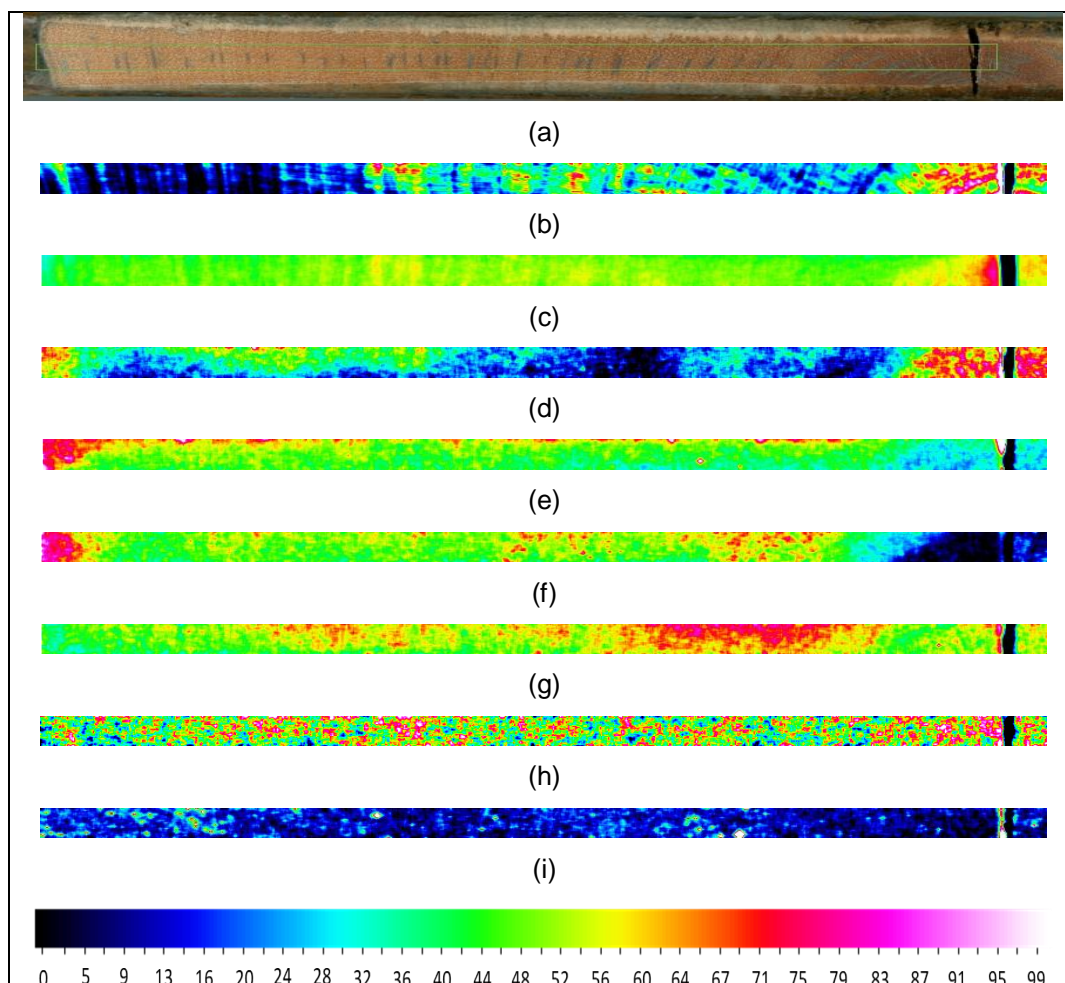


Figura 18 - Amostra 9 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de *R. mangle*



Legenda: a) amostra 9, observa-se a região mais escura próximo a medula correspondente ao cerne. A região mais clara corresponde ao alburno. O retângulo verde indica a área analisada pelo M4 Tornado. b) Distribuição da intensidade elementar de Ca c) Distribuição da intensidade do Sr d) distribuição da intensidade do Cl e) distribuição da intensidade do Fe f) distribuição da intensidade do K g) distribuição da intensidade do Mn h) distribuição da intensidade do S i) distribuição da intensidade do Ti.

Figura 19 - Amostra 10 e imagens resultantes dos mapas de intensidade dos elementos encontrados na madeira de *R. mangle*



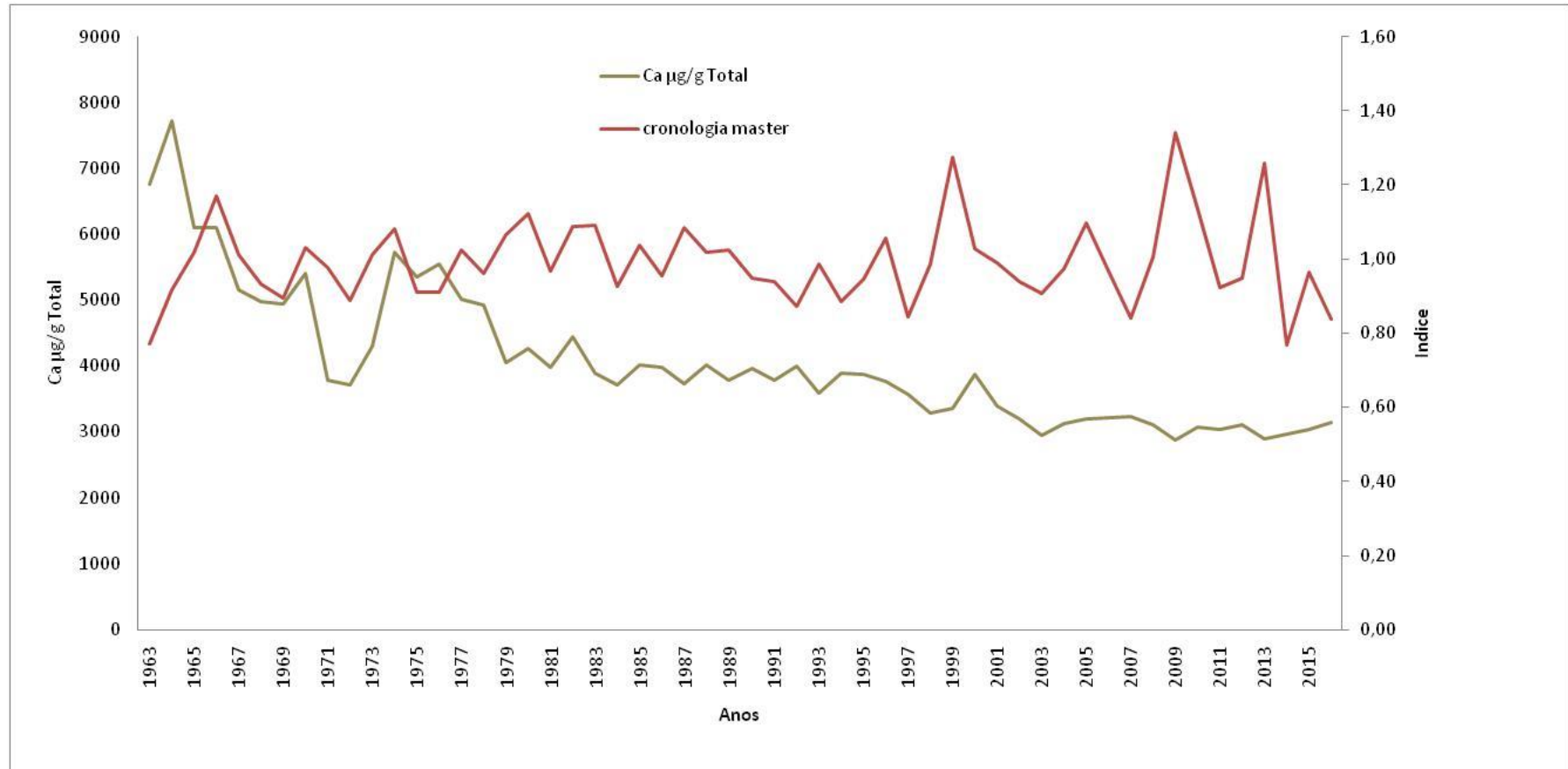
Legenda: a) amostra 10 observa-se a região mais escura próxima a medula correspondente ao cerne. A região mais clara corresponde ao alburno. O retângulo verde indica a área analisada pelo M4 Tornado. b) Distribuição da intensidade elementar de Ca c) Distribuição da intensidade do Sr d) distribuição da intensidade do Cl e) distribuição da intensidade do Fe f) distribuição da intensidade do K g) distribuição da intensidade do Mn h) distribuição da intensidade do S i) distribuição da intensidade do Ti.

A análise comparativa entre os índices da cronologia e as concentrações médias de Ca e K determinadas pelas distâncias de leitura não apresentou correlação significativa (Figura 20 e figura 21). Desse modo, não foi possível, a partir do desenho amostral proposto neste estudo, estimar as variações interanuais dos elementos o Ca, K para verificar uma possível assinatura e relação de causa-efeito com as variações do crescimento radial.

No análise entre a cronologia máster e os elementos observamos uma tendência similar entre a concentração de Ca e índice de crescimento das árvores estudadas (Figura 20 e 21), tanto na fase inicial de crescimento, quanto na fase de

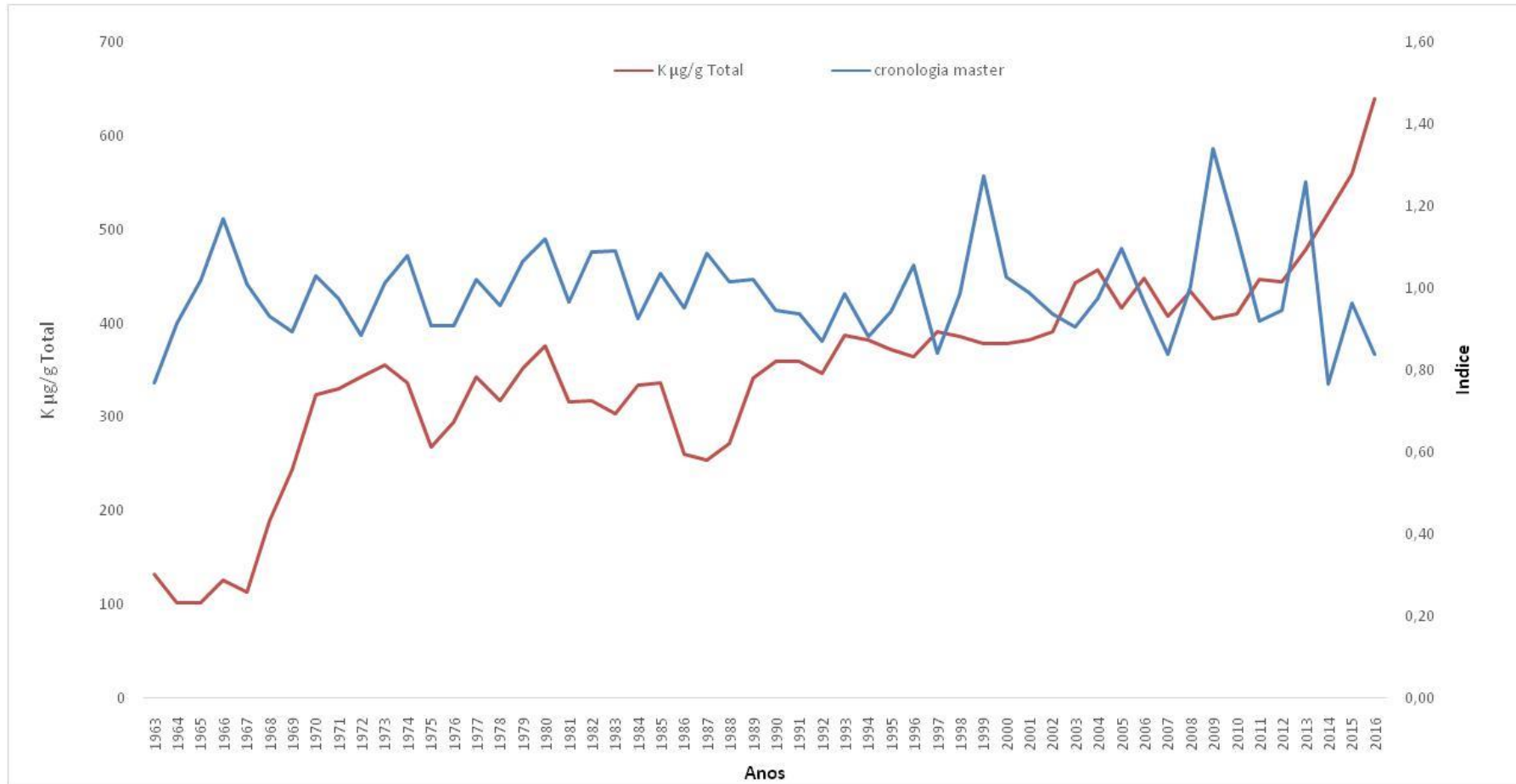
desenvolvimento posterior. No caso do K, visualizamos uma tendência divergente, com maior acentuação em alguns períodos: 1963, 1964, 1965, 1986, 1987, 2010 e 2016.

Figura 20 - Comparação entre a cronologia máster e as médias totais do Ca.



Fonte: A autora 2018

Figura 21 - Comparação entre a cronologia máster e o os Médias totais do K



Fonte: A autora 2018

### 4.3 Análise estatística

Nos resultados das análises de regressão linear verifica-se uma tendência geral de diminuição ao longo do tempo do Ca (Figuras 22, 24, 27, 29, 31, 33 e 35). De acordo com isto, obteve-se um coeficiente de determinação que variou entre  $R^2=0,217$  e  $R^2=0,758$  com o ano analisado. Contrariamente, o K apresenta tendências significativas de aumento ao longo do tempo, em todos os indivíduos amostrados (figuras 23, 25, 26, 28, 30, 32, 34 e 36) com coeficientes de determinação que variaram entre  $R^2=0,140$  e  $R^2=0,660$ . Na tabela 6 observam-se os índices de correlação ( $r = -0,77$ ) entre as médias das concentrações totais de Ca e K, corroborando a relação inversa entre a tendência no comportamento destes dois elementos, de outro modo, enquanto as concentrações do Ca diminuem ao longo do tempo os valores de K aumentam.

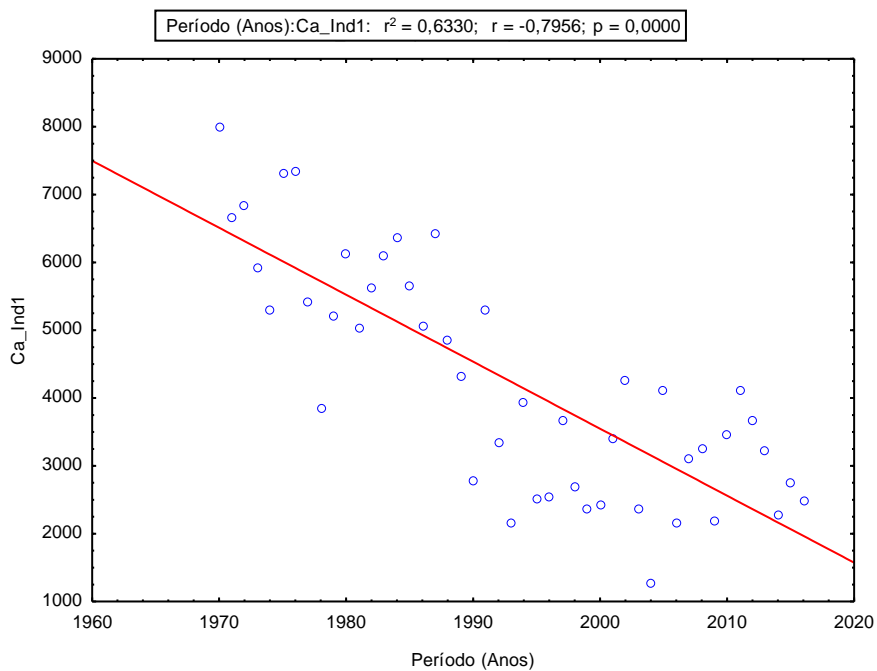
Tabela 6 - Coeficientes de correlação entre as concentrações médias de Ca e K

| Elementos | Ca Total | K Total |
|-----------|----------|---------|
| CaTotal   | 1,00     | -0,77   |
| K Total   | -0,77    | 1,00    |

Fonte: A autora, 2018.

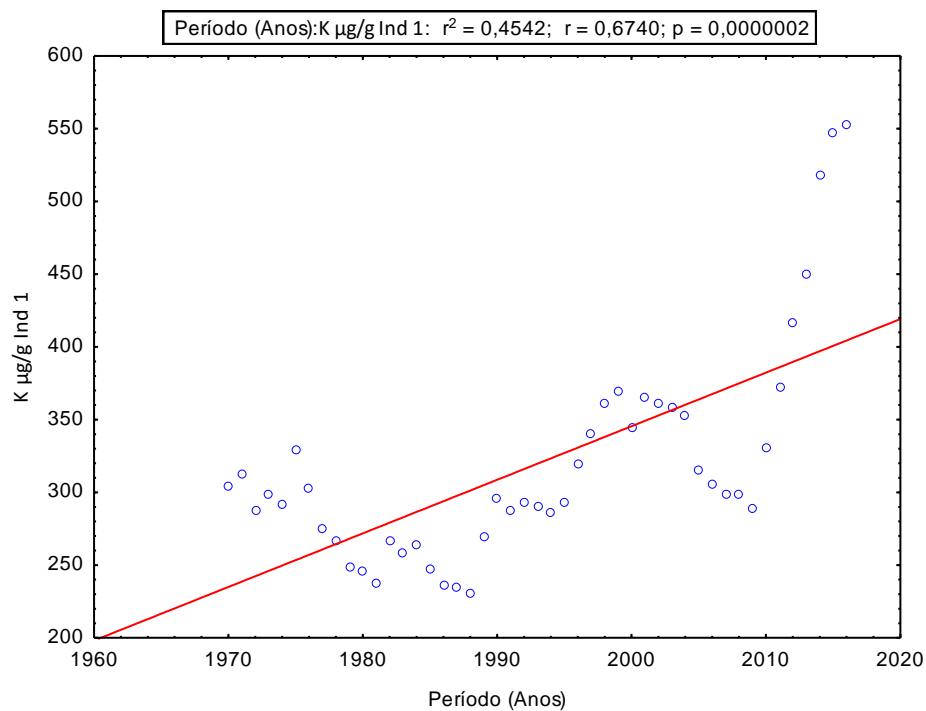
Embora existam flutuações no comportamento individual da concentração dos elementos, análises de regressão linear com as médias totais das concentrações de todos os indivíduos apresentaram tendências claras. No caso do Ca, observa-se uma tendência de diminuição significativa da concentração ao longo do tempo (figura 35)  $p<0,000$ . O coeficiente de determinação é consideravelmente elevado  $R^2=0,748$ , que possivelmente indica uma relação estreita entre os parâmetros estudados. No caso do K (figura 36), há uma tendência significativa de aumento ao longo do tempo com um coeficiente consideravelmente elevado  $R^2=0,735$ .

Figura 22 - Regressão linear da concentração média de cálcio (Ca) ao longo do tempo no indivíduo 1



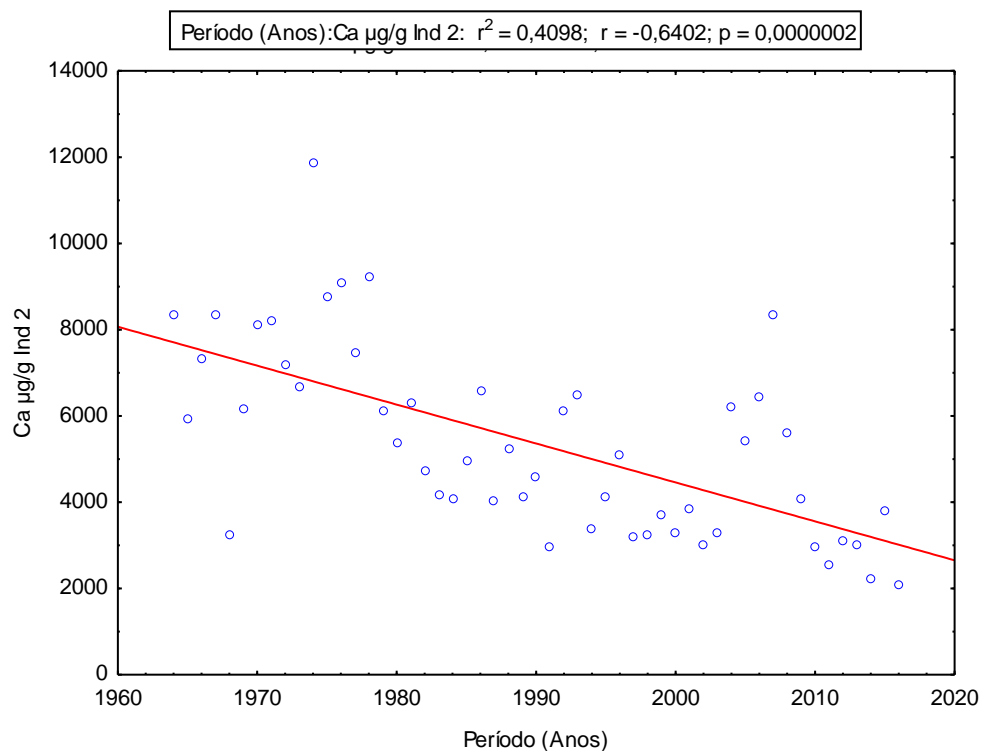
Fonte: A autora 2018

Figura 23 - Regressão linear da concentração média de potássio (K) ao longo do tempo no indivíduo 1.



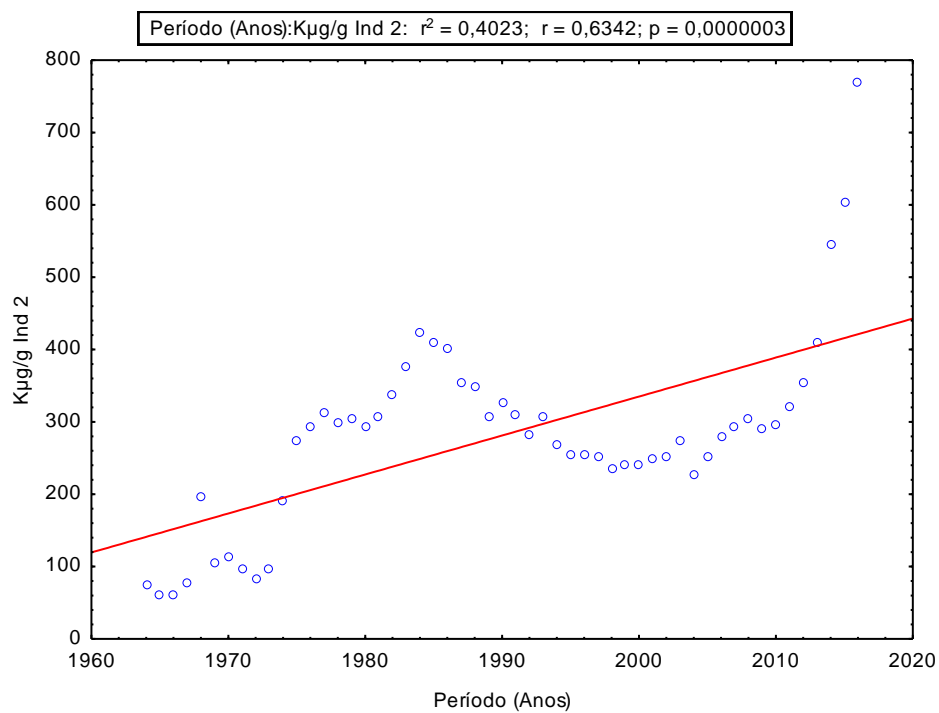
Fonte: A autora, 2018.

Figura 24 - Regressão linear da concentração média de cálcio (Ca) ao longo do tempo no indivíduo 2.



Fonte: A autora 2018

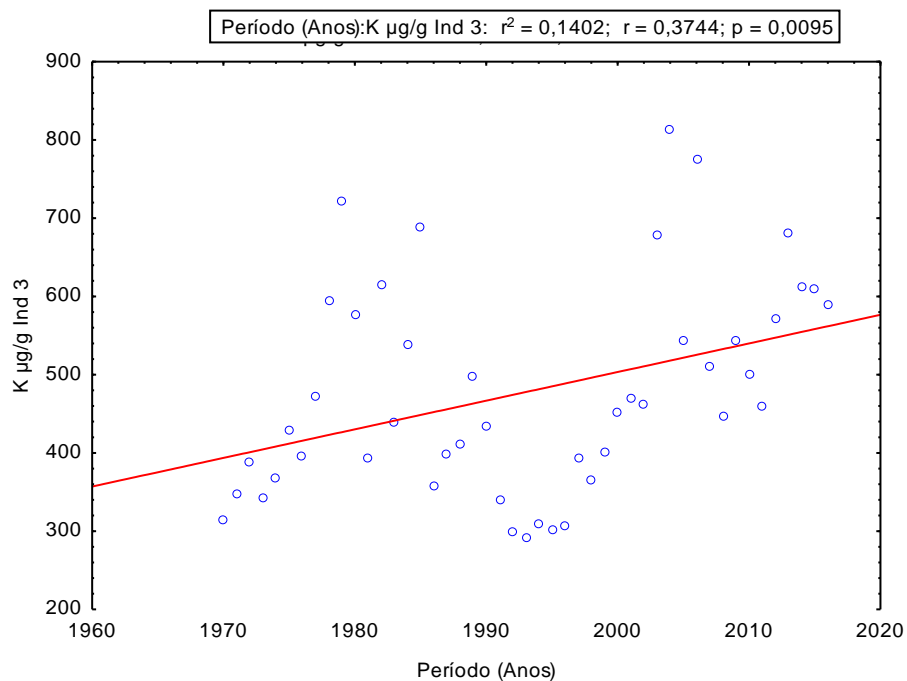
Figura 25 - Regressão linear da concentração média de potássio (K) ao longo do tempo no indivíduo 2.



Fonte: A autora 2018

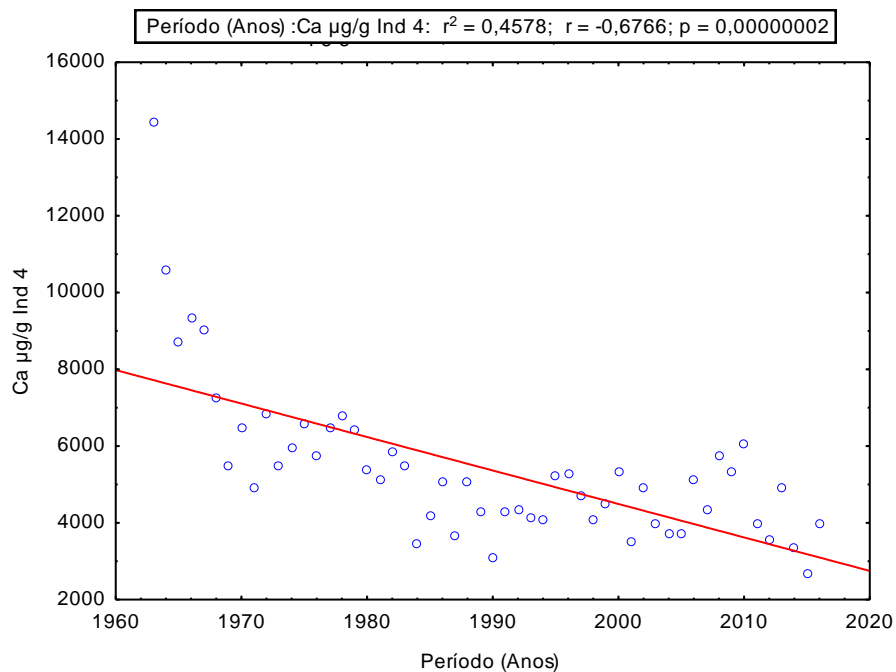


Figura 26 - Regressão linear da concentração média de potássio (K) ao longo do tempo no indivíduo 3.



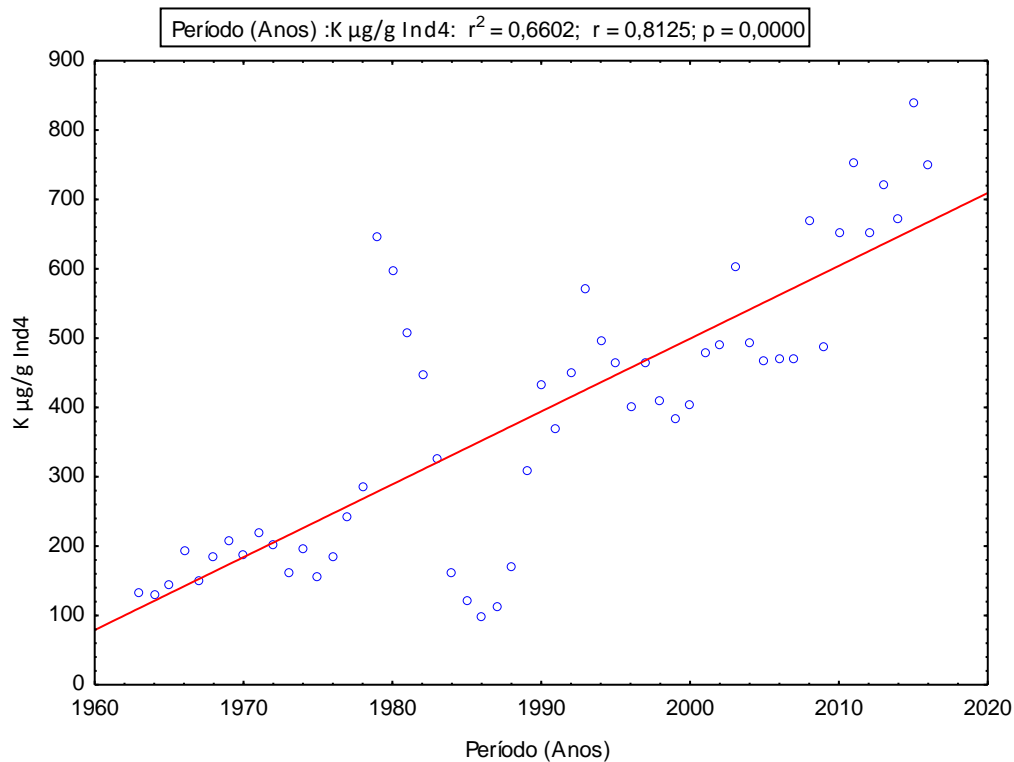
Fonte: A autora 2018

Figura 27 - Regressão linear da concentração média de cálcio (Ca) ao longo do tempo no indivíduo 4.



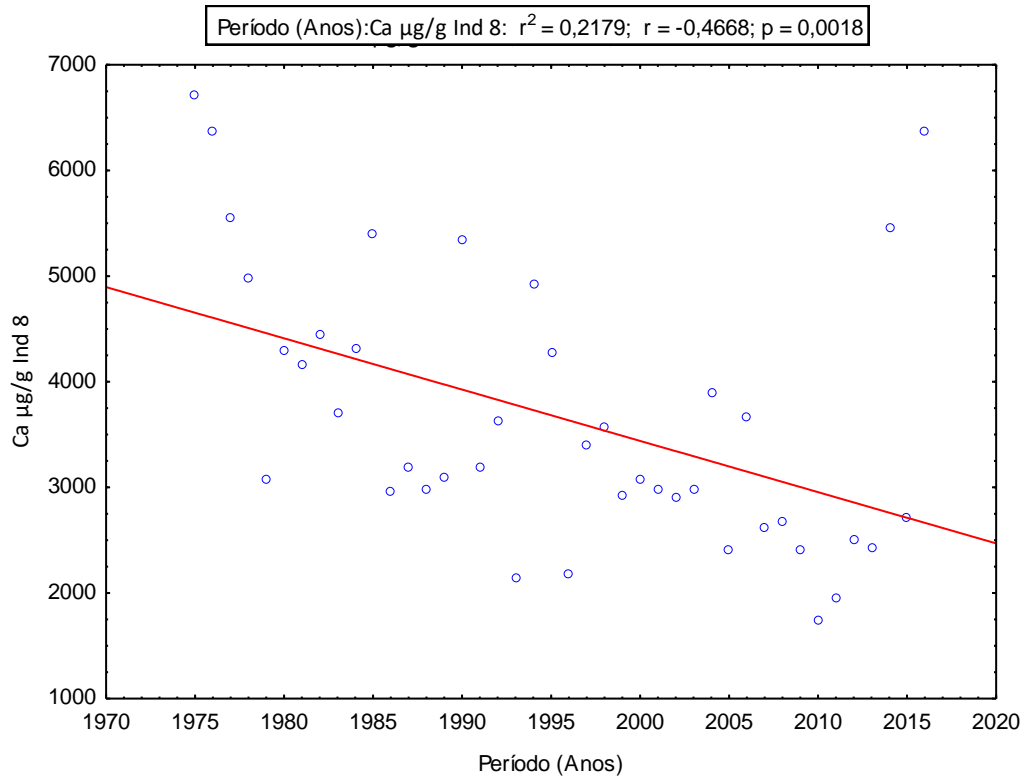
Fonte: A autora 2018

Figura 28 - Regressão linear apontando o aumento da concentração média de potássio (K) ao longo do tempo no indivíduo 4.



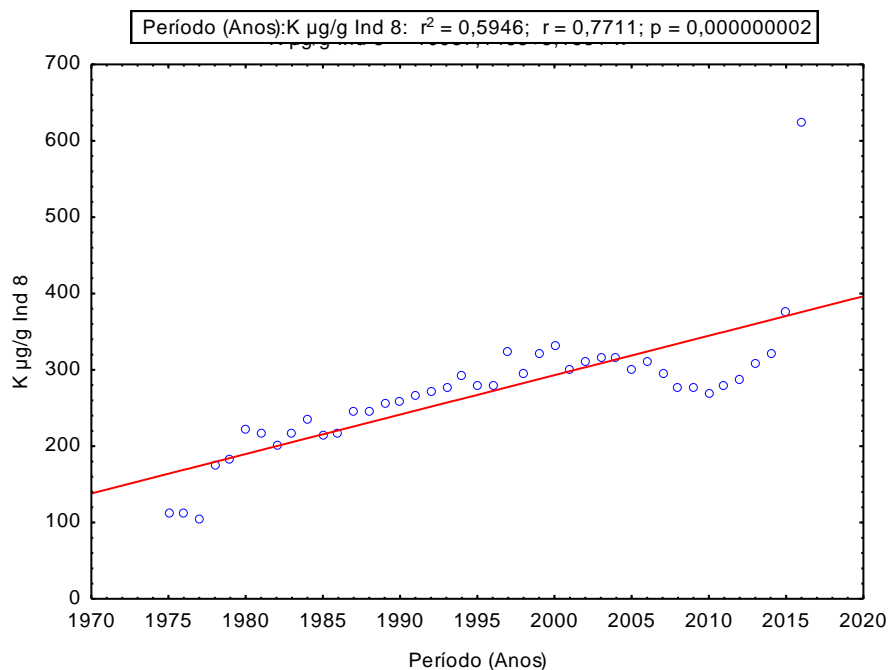
Fonte: A autora 2018

Figura 29 - Regressão linear com tendência de diminuição da concentração média de cálcio (Ca) ao longo do tempo no indivíduo 8



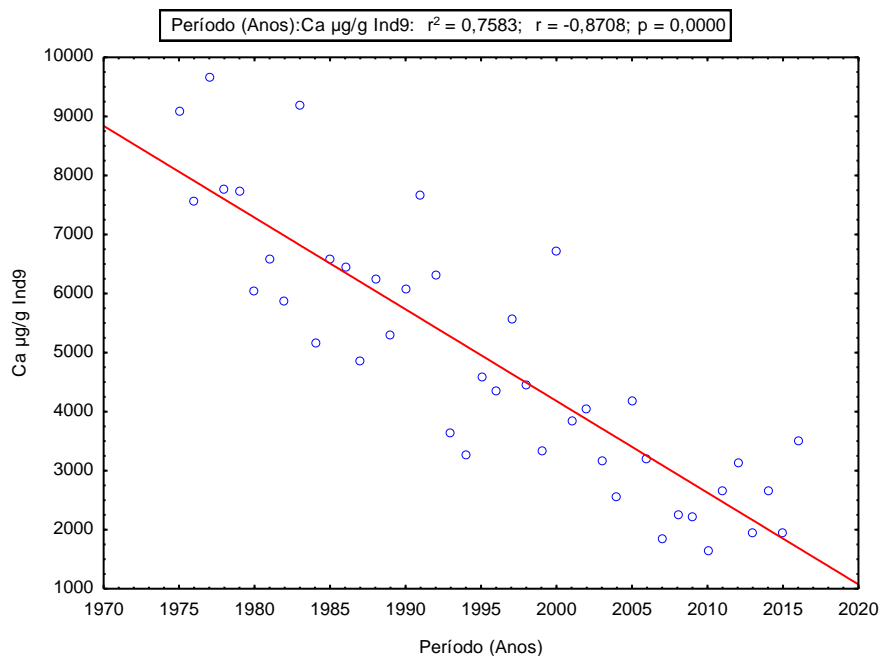
Fonte: A autora 2018

Figura 30 - Regressão linear da concentração média de potássio (K) ao longo tempo no indivíduo 8



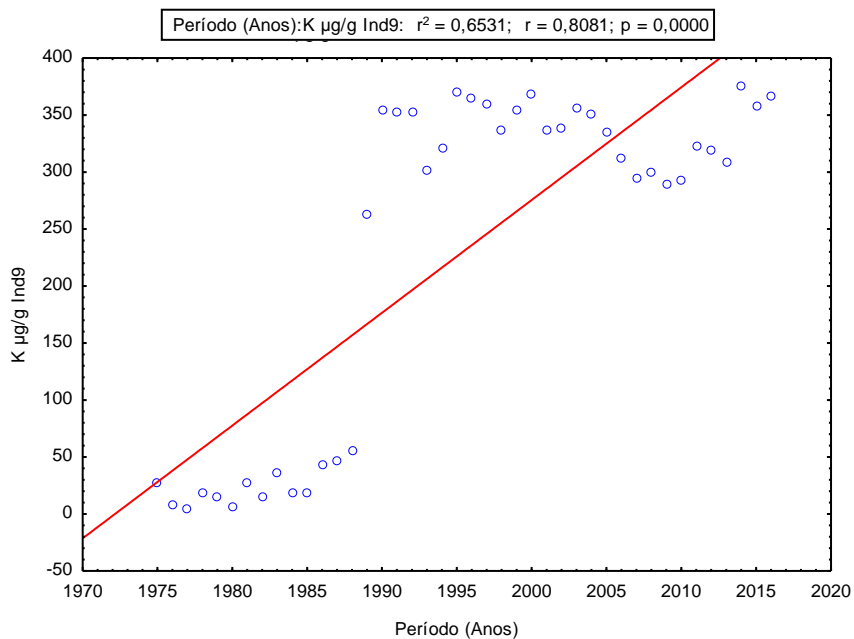
Fonte: A autora 2018

Figura 31 - Regressão linear de aumento da concentração média de cálcio(Ca) ao longo do tempo no indivíduo 9.



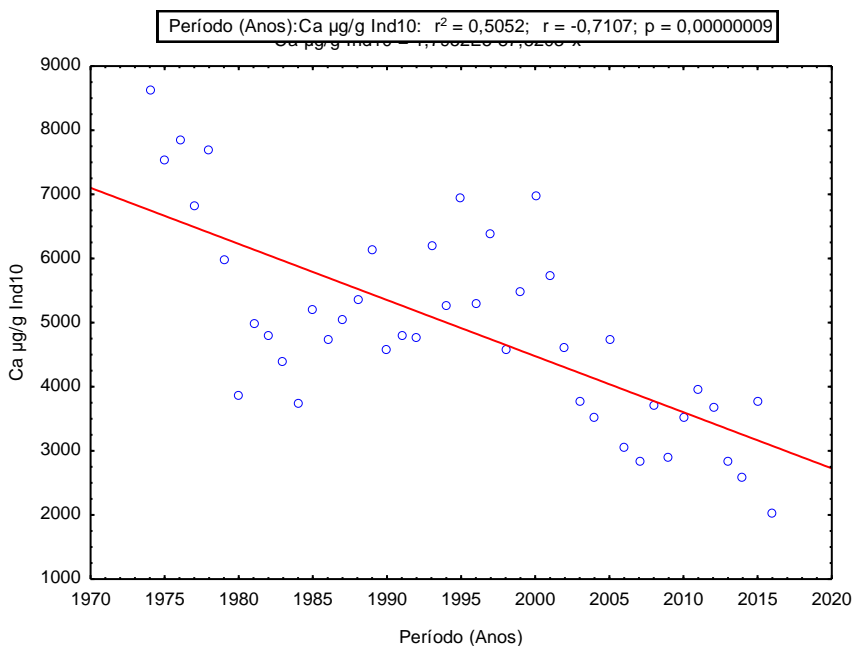
Fonte: A autora 2018

Figura 32 - Regressão linear da concentração média de potássio (K) ao longo do tempo no indivíduo 9.



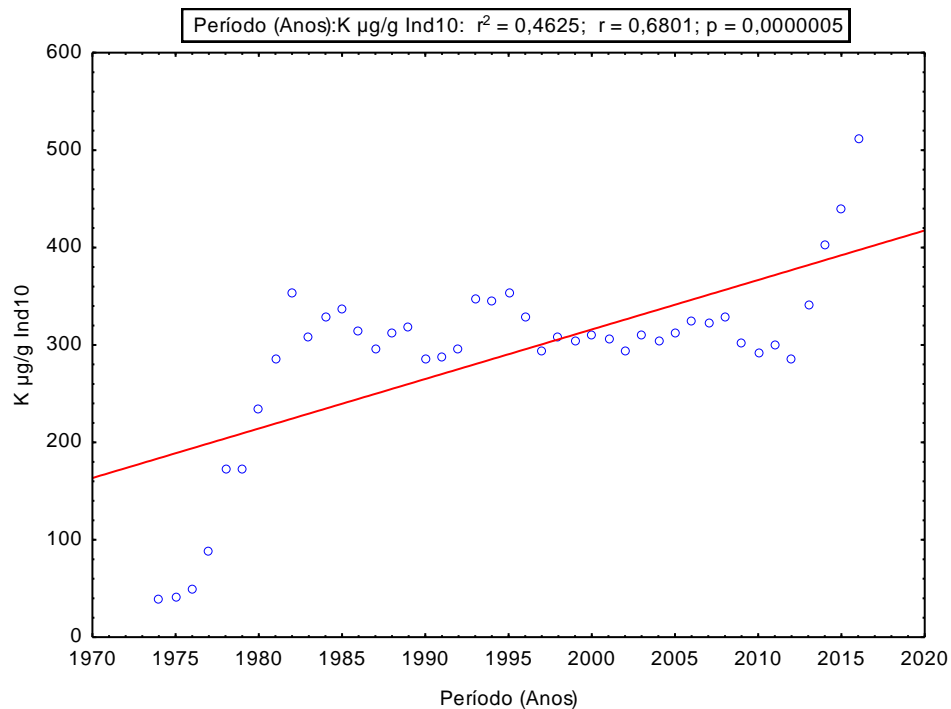
Fonte: A autora 2018

Figura 33: Regressão linear da concentração média de cálcio (Ca) ao longo do tempo no indivíduo 10



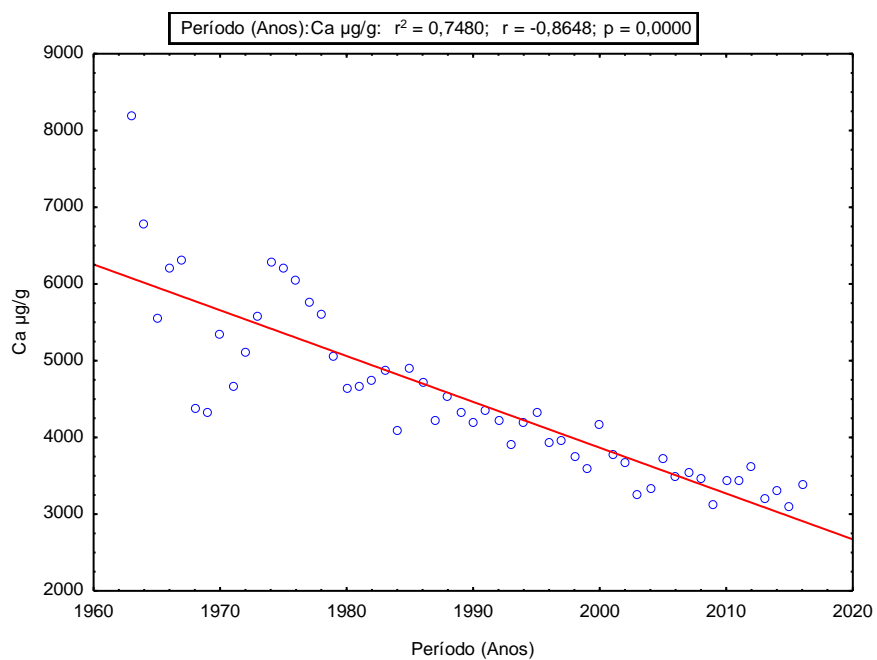
Fonte: A autora 2018

Figura 34 - Regressão linear da concentração média de potássio (K) ao longo do tempo no indivíduo 10.



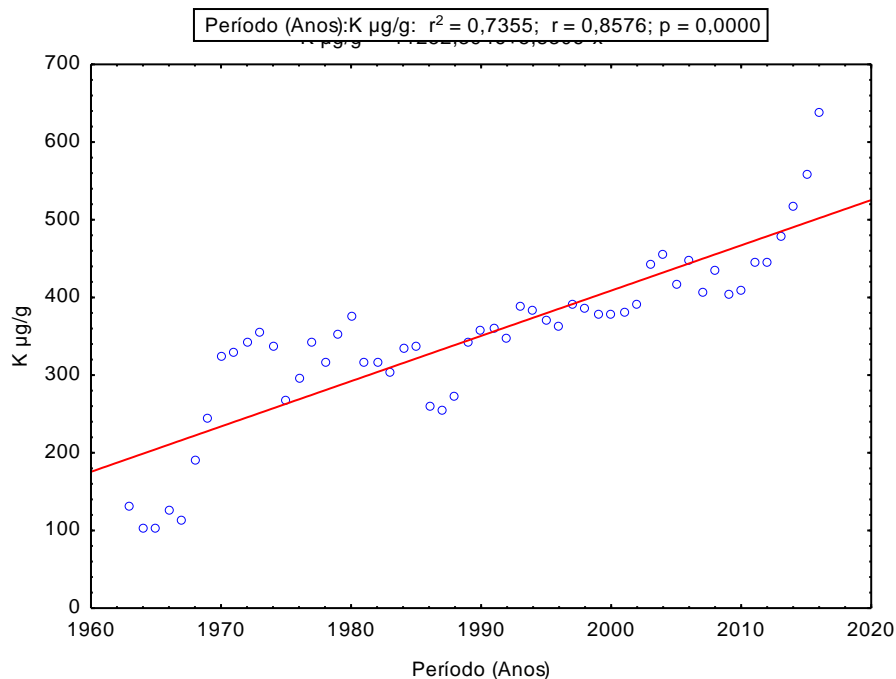
Fonte: A autora 2018

Figura 35 - Regressão linear da concentração média de cálcio (Ca) ao longo do tempo em todos os indivíduos



Fonte: A autora 2018

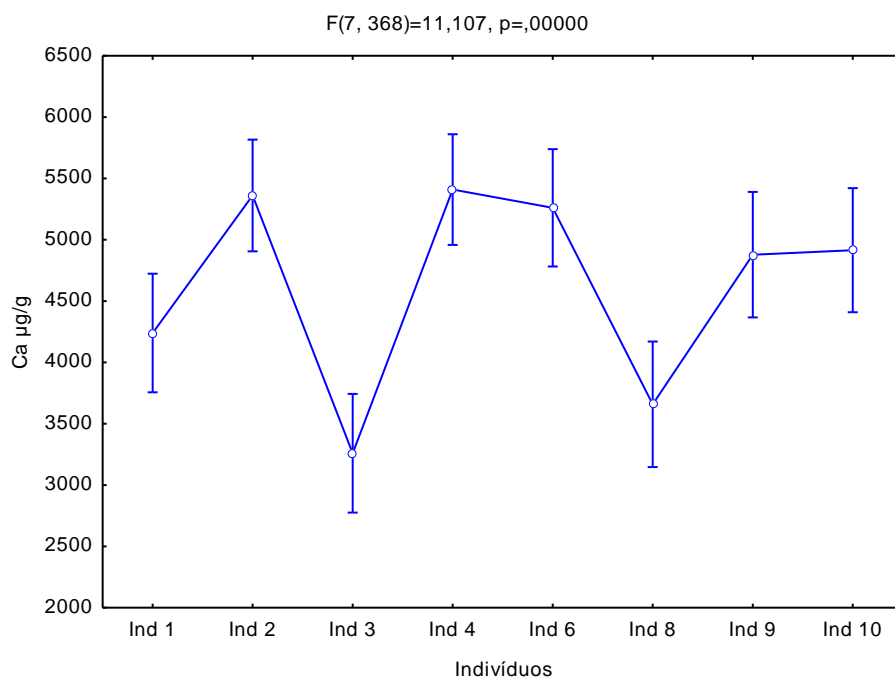
Figura 36 - Regressão linear da concentração média de potássio (K) ao longo do tempo em todos os indivíduos.



Fonte: A autora 2018

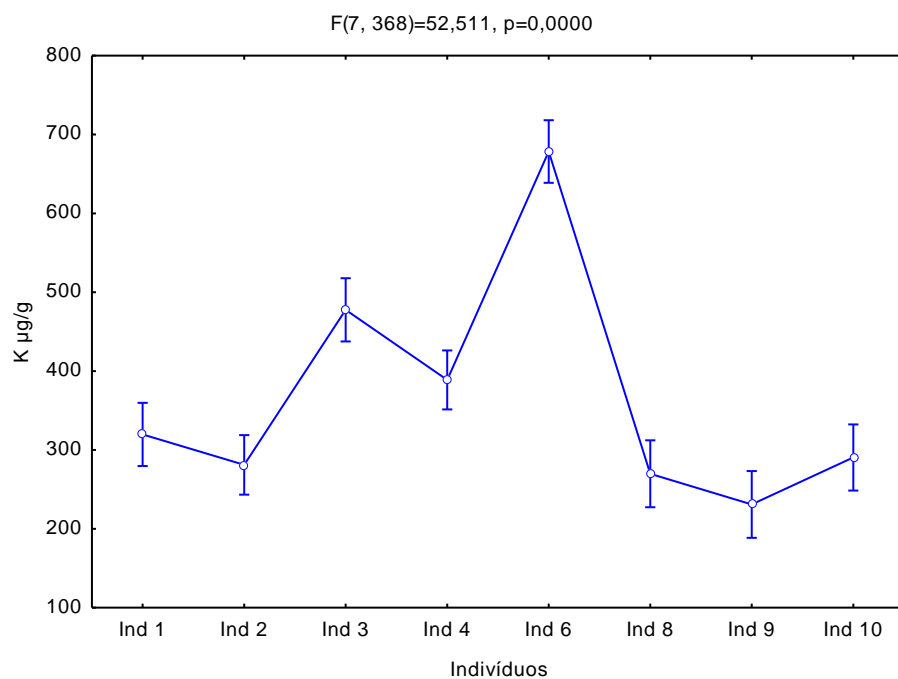
O teste ANOVA permitiu detectar como as concentrações médias dos elementos Ca e K, entre os indivíduos são variáveis (Figuras 37 e 38). Dessa forma, o K mostrou uma maior diferença entre as concentrações de cada indivíduo ( $F=52,511$ ,  $p=0,000$ ), seguido do Ca ( $F=11,107$ ,  $p=0,000$ ).

Figura 37: ANOVA da concentração média de Ca nos indivíduos de *R. mangle*.



Fonte: A autora 2018

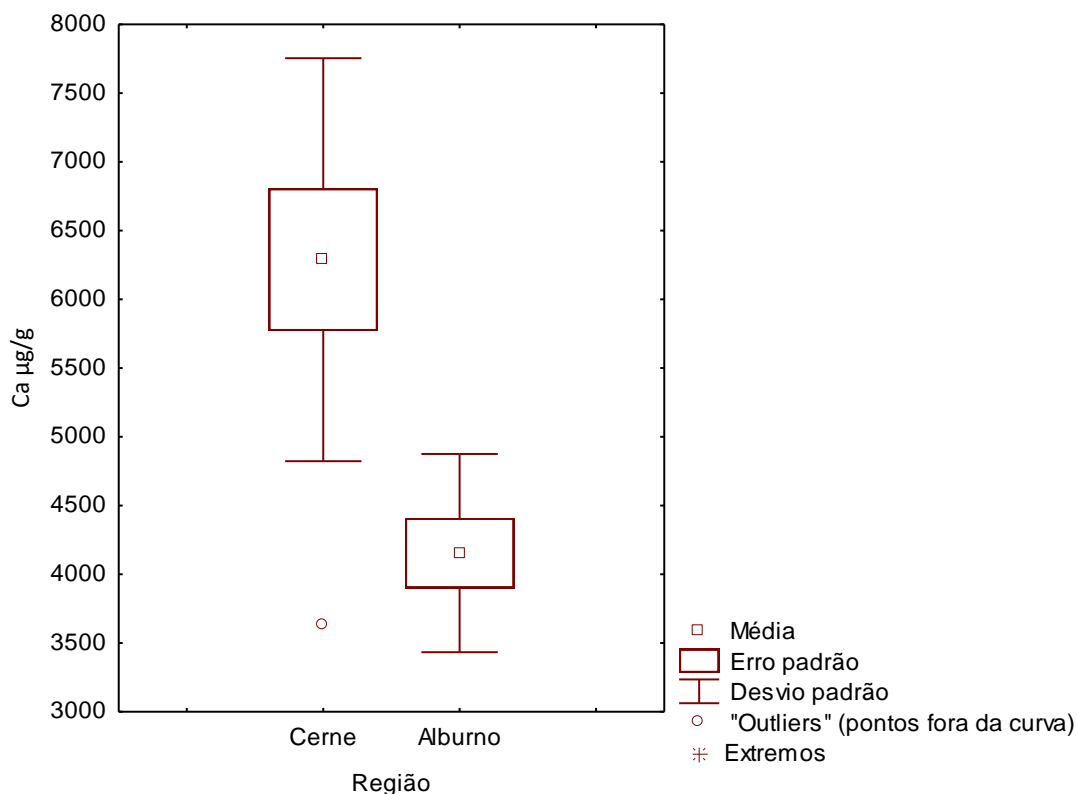
Figura 38 - ANOVA da concentração média de K



Fonte: A autora 2018

Foi possível determinar através do teste de comparação Mann-Whitney, a quantificação diferenciada para o Ca no cerne e no alburno (Figura 39), os quais foram demarcados visualmente através da análise imagens e microscópio estereoscópico.

Figura 39 - Gráfico Boxplot resultante do teste Mann-Whitney com diferença da concentração média de Ca entre cerne e alburno ( $p=0,006323^*$ )



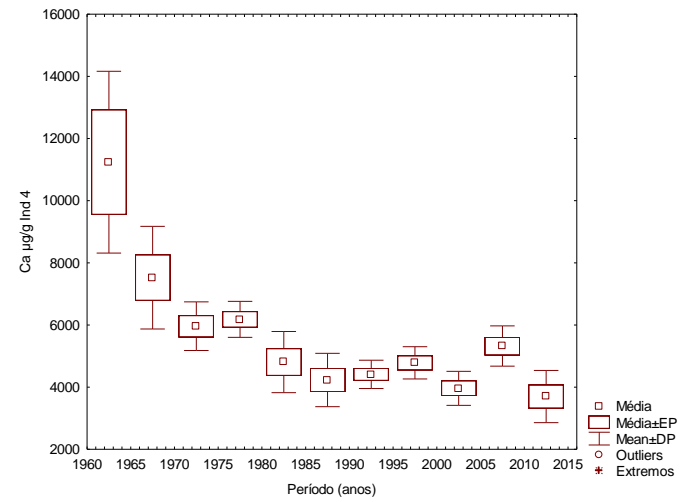
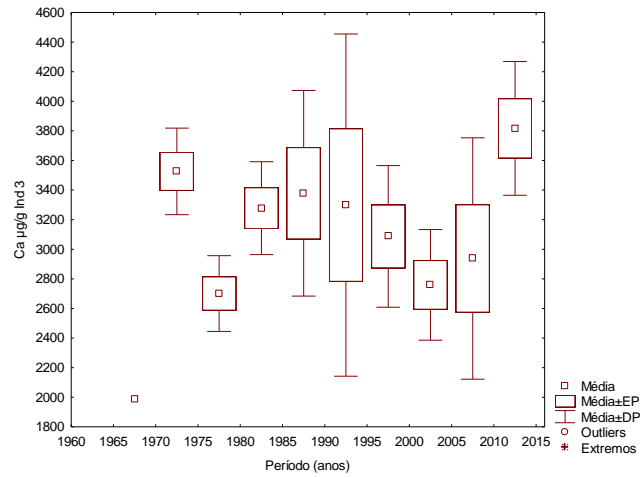
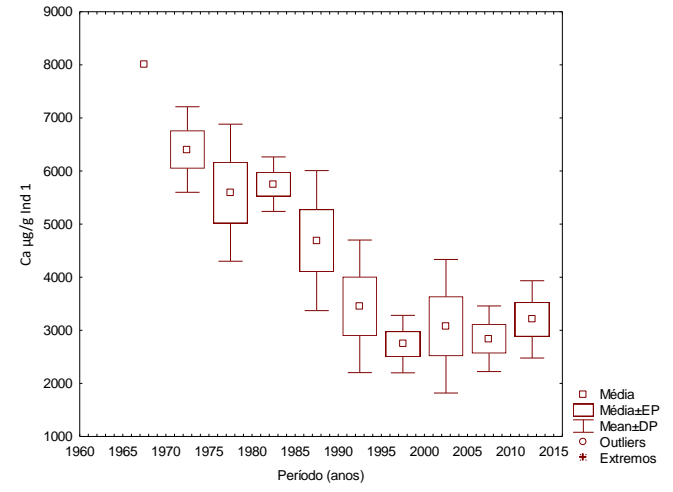
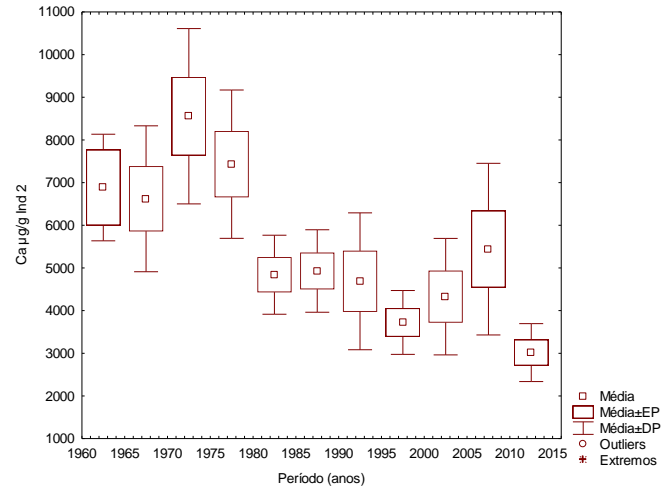
Fonte: A autora 2018

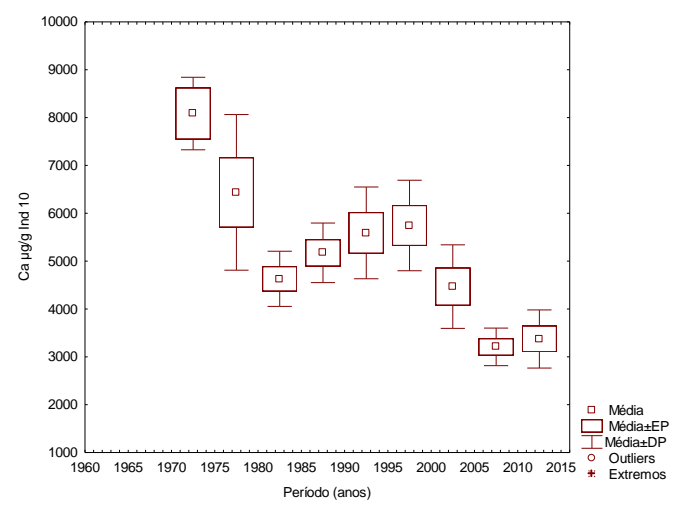
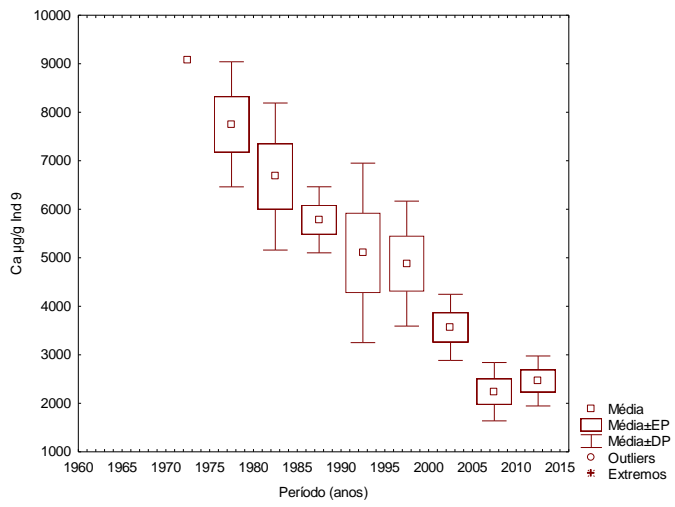
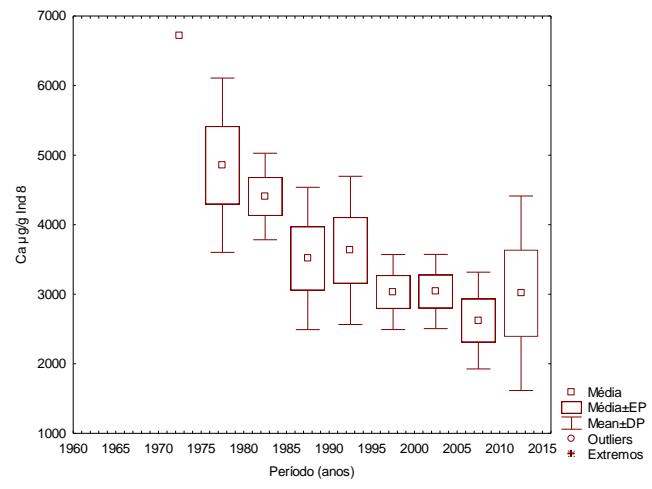
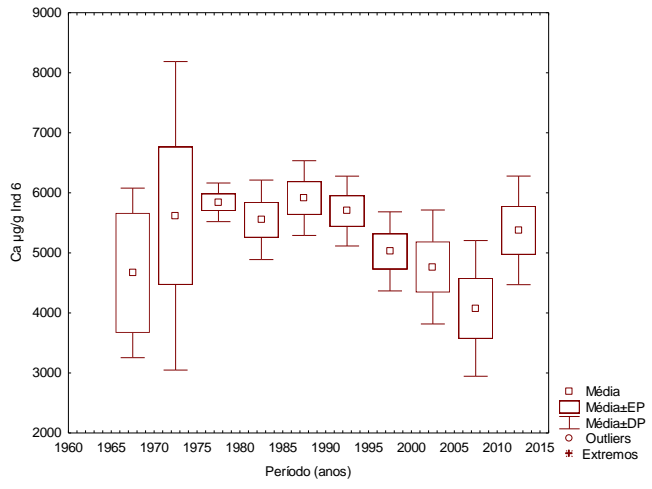
Os gráficos Box plot feitos para cada um dos indivíduos (Figuras 40 e 41), relacionam as concentrações médias e o desvio padrão dos elementos nos indivíduos entre os anos mostraram, assim como na análise de regressão, maiores concentrações de Ca nos primeiros anos (Figura 35 e 42). Contudo, embora exista uma variabilidade interanual entre os indivíduos amostrados, as tendências de Ca ao longo do tempo manifestam uma diminuição clara na maioria das amostras. Nessa análise, encontramos que para o Ca as amostras que apresentaram maiores períodos de variação no desvio padrão foram o Indivíduo 3 (1990, 1995 e 2005) e o indivíduo 6 (1970).

No caso do K, que é o elemento com maior variabilidade da concentração média entre as amostras, observou-se maior desvio padrão nos indivíduos 4 (1975 e 1985), 6 (1965 e 1975), 9 (1985) e 10 (1975). A análise de Box plot para o K evidencia, portanto, aumento dos valores ao longo do tempo, porém, uma variabilidade interanual bem marcada com tendência de comportamento similar (Figura 41 e 42).



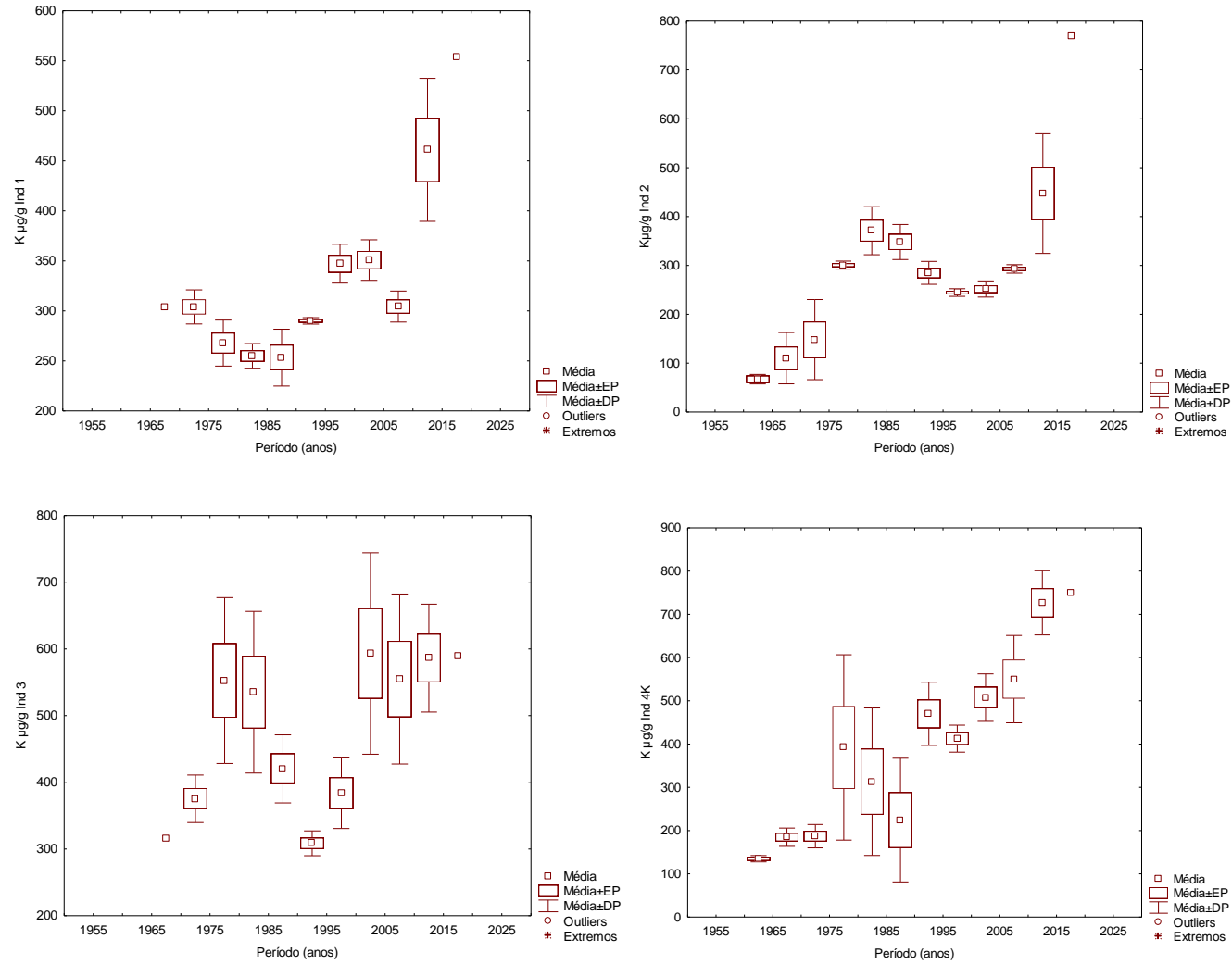
Figura 40 - Gráficos boxplot com as distribuições temporais do potássio (Ca) individualmente

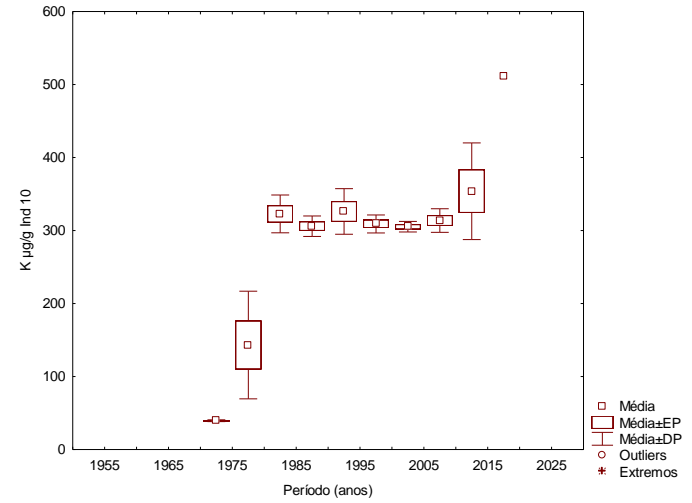
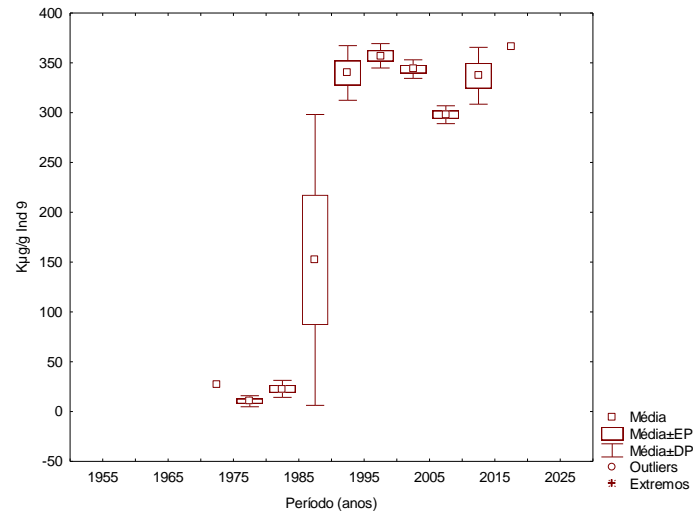
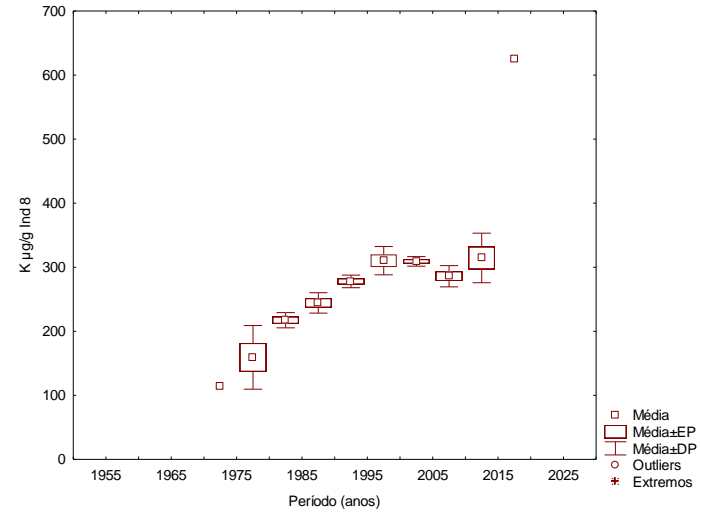
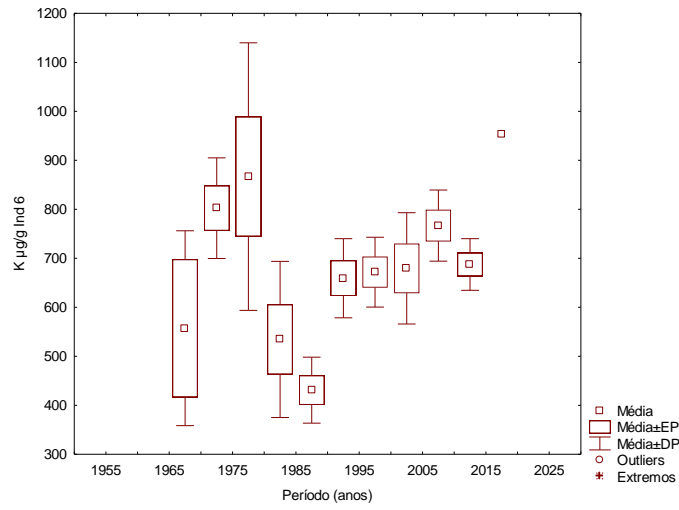




Fonte: A autora, 2018

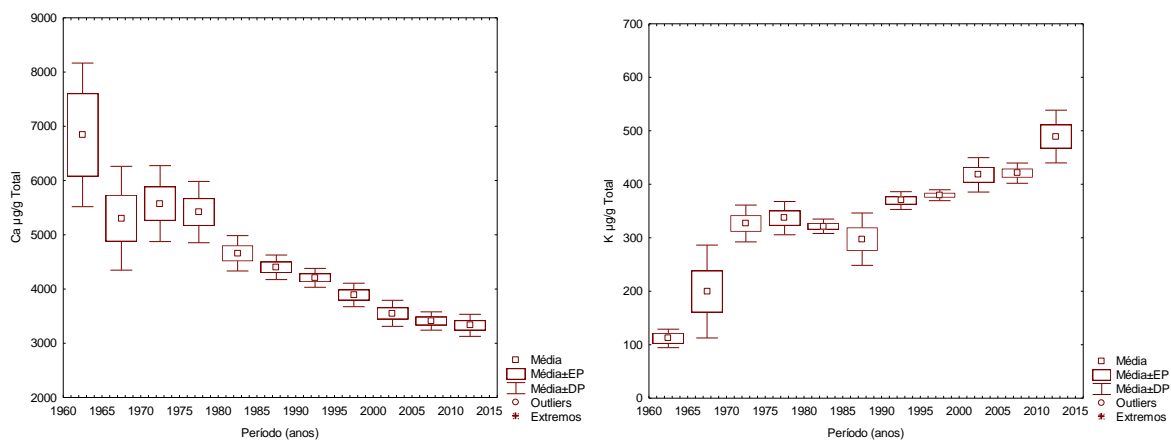
Figura 41 - Gráficos boxplot com as distribuições temporais do potássio (K) individualmente.





Fonte: A autora 2018

Figura 42 - Gráficos boxplot com as distribuições temporais das médias totais do cálcio (Ca) e potássio (K).



Fonte: A autora 2018

## 5 DISCUSSÃO

### 5.1 Dendrocronologia

A pesar da dendrocronologia ser uma ferramenta amplamente empregada em diversas pesquisas, em termos gerais foi pressuposto que as árvores de mangue não apresentam anéis de crescimento com periodicidade anual (ASH, 1983; TOMLINSON, 1986; GILL, 1971). Em grande parte, esta pressuposição está parcialmente vinculada a ideia que nos trópicos, existe uma ausência de anéis de crescimento anuais. No entanto, o desenvolvimento da dendrocronologia em espécies tropicais se fez evidente nas últimas décadas (WORBES, 2002; PRESTES, 2006; 2013; BOTOSSO *et al.*, 2000; ROGI; VILLALVA, 2008; LI *et al.*, 2011).

De acordo com o anterior, as informações sobre a periodicidade dos anéis de crescimento nas espécies de manguezais são restritas a poucos estudos (CHOWDHURY *et al.*, 2008; ESTRADA *et al.*, 2008; ROBERT *et al.*, 2011). No que diz respeito ao gênero *Rizophora*. Menezes *et al.* (2003) identificaram a presença de anéis de crescimento anuais para a espécie *R. mangle* na península de Bragança, Pará, Brasil, nesse estudo encontraram uma forte relação entre a variabilidade sazonal e os níveis elevados de salinidade do sedimento com a formação da madeira nesta espécie. Mais tarde, Souza *et al* 2016 confirmaram a ocorrência de anéis de crescimento em árvores de *R. mangle* em condições de baixa sazonalidade climática na reserva Biológica Estadual de Guaratiba, no mesmo local onde foi desenvolvido o presente estudo.

Verheyden *et al* (2004) identificaram anéis anuais de crescimento em *Rhizophora mucronata* no Quênia, resultantes de uma mudança gradual na densidade de vasos, que eles sugeriram ser uma resposta a mudanças na salinidade da água no solo.

Yu *et al* (2004) caracterizou a periodicidade anual dos anéis de crescimento na espécie *R. apiculata* na China.

O resultado da cronologia neste estudo gerou uma intercorrelação total de 0,49 e uma sensibilidade média de 0,199, que é um valor aceitável para caracterizar a periodicidade de crescimento na espécie (Tabela 3) (SPEER,2001). O valor de

sensibilidade não é um fator decisivo para o desenvolvimento de cronologias precisas, pois para atingir tal objetivo o elemento mais importante é a baixa frequência de anéis falsos (HUGHES *et al.*, 2002). Embora um valor alto de sensibilidade esteja relacionado a resposta da formação periódica dos anéis de crescimento com o clima, não é um parâmetro definitivo que vincula essa relação. Cabe salientar que as cronologias neste estudo apresentaram uma autocorrelação superior a 0,40, o qual é considerado satisfatório (WIGLEY *et al.*, 1984). As oito cronologias feitas apresentaram valores de sinais de expressão da população (EPS) acima do lumiar de 0,36, indicando um sinal comum para todas as cronologias durante o período (WIGLEY *et al.*, 1984, SPEER, 2001), porém, os valores decorrentes da intercorrelação, a sensibilidade e o coeficiente de correlação são menores dos observados na pesquisa feita por Souza et al (2016), o que possivelmente é devido a amostragem inferior ao necessário para uma plena caracterização cronológica da espécie (COOK; PETERS, 1981).

## 5.2 Dendroquímica

Cabe destacar que este é o primeiro projeto dendroquímico feito com base na técnica de micro fluorescência de raios X para espécies de mangue. Esta primeira aplicação da técnica de  $\mu$ -XRF, foi satisfatória considerando que os erros relativos são aceitáveis, na comparação com a amostra padrão (Ca 14% e K 11%) e o sucesso na determinação de padrões temporais comuns para os dois elementos estudados entre as amostras. Contudo Ca e K foram os dois elementos com maiores intensidades detectadas, isto pode ser devido à restrição nos limites de detecção do M4 Tornado e ao tratamento das amostras, pois estas apresentaram sinais de queimadura e rachaduras.

Punshon *et al* (2003, 2005) empregaram pela primeira vez a técnica de Fluorescência de Raios-X por Varredura de Radiação Síncrotron (SXFEM) para determinar a distribuição espacial de metais traço em *Salix nigra L.* numa região poluída em Carolina do Sul, USA.

Mais tarde Pearson *et al* (2005; 2011) avaliaram a técnica de (SXF) em *Pinus longaevae* *Pseudotsuga macrocarpa* para reconstruir um registro multi elementar para detectar mudanças ambientais, com especial atenção em erupções vulcânicas e fornecer novas informações sobre o comportamento elementar nestas duas espécies.

Com o avanço no desenvolvimento das técnicas analíticas, Smith *et al* (2014), usaram a fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). Nessa pesquisa foram estudados os padrões de cálcio, potássio e zinco em três espécies diferentes com o objetivo de diferenciar e caracterizar processos ecofisiológicos de comportamento elementar e influencias ambientais em tais processos. detectaram padrões dendroquímicos com ditos elementos, caracterizando processos fisiológicos e anatômicos tais como biomineralização, diferenciação entre o cerne e o alburno e padrões interanuais.

Scharnweber *et al* (2016) usaram análise de micro fluorescência de raios X ( $\mu$ XRF) em *Pinus sylvestris* L. e *Castanea sativa* Mill para estabelecer séries temporais de concentrações relativas multielementares, em diferentes alturas do caule, sendo Ca e K entre os elementos analisados. Eles encontraram tendências comuns ao longo prazo para a maioria dos elementos nas duas espécies.

Hevia *et al* (2018) empregaram a técnica de  $\mu$ XRF em árvores de *Pinus uncinata*. Para caracterizar mudanças ontogênicas de influencias ambientais, compararam padrões elementares entre o cerne e o alburno em dois períodos diferentes, um pré-industrial (1700-1849) e industrial (1850-2008). Além disso, foram estabelecidas as taxas de crescimento das árvores. As concentrações relativas anuais e sazonais que foram relacionadas com temperatura e precipitação e erupções vulcânicas nos séculos XVIII e XIX. Eles encontraram diferenças para a maioria dos elementos entre o cerne e o alburno e tendências negativas e positivas ao longo prazo para Ca e K, respectivamente.

Existem diferenças significativas nos protocolos comumente empregados na análise dendroquímica baseados na técnica de  $\mu$ XRF e o proposto neste projeto. Nas últimas duas pesquisas mencionadas anteriormente, em primeiro lugar, foram determinadas as concentrações relativas a partir da intensidade emitida por cada elemento, o qual tornou de caráter qualitativo estas duas pesquisas. No presente projeto, a intensidade dos elementos encontrados nas amostras foram transformadas em concentrações elementares ( $\mu$ g/g) em cada ponto de medida, conforme a



metodologia apresentada. Em segundo lugar, a determinação das concentrações nos dois estudos citados se fez definindo os limites dos anéis sobre a amostra a partir de imagens radiográficas em preto e branco, posteriormente pareadas com a leitura elementar feita a partir do  $\mu$ XRF. No presente estudo, os limites dos anéis foram definidos a partir da largura de cada anel medido no programa Image. Ditas larguras foram organizadas no programa EXCEL e pareadas com os valores das concentrações elementares, definindo o número de pontos medidos dentro de cada anel para finalmente determinar as concentrações médias.

O estabelecimento dos limites cerne-alburno foi feito de formas similares entre os três estudos, uma vez pareados os valores das concentrações sobre as amostras, foi determinado visualmente o limite entre os dois tecidos e posteriormente foram feitas médias dos valores dentro de cada limite.

### 5.3 Tendências elementares ao longo do tempo

Como demonstrado na seção de resultados, cálcio (Ca) e potássio (K) mostraram dois perfis de comportamento diferenciados: a evidente diminuição ao longo do tempo do Ca, em contrapartida da tendência de aumento do K. Essa tendência de variação temporal também é observada na comparação entre cerne e o alburno.

Sendo o Ca um dos macronutrientes mais abundantes nos tecidos vegetais, observa-se uma relação entre os mapas elementares do Ca e a distribuição na madeira de *R. mangle*. Como foi confirmado por Silkin e Ekimova (2012), com *Picea bovatæ* *Abies sibirica* Ledeb, onde o alto valor da densidade radiográfica da parede celular no lenho inicial e sua relação com a espessura da parede celular pode ser explicada pela presença de íons cálcio. Os íons de cálcio absorvem a radiação dos raios X mais fortemente em comparação com elementos químicos mais leves. Dessa forma, observa-se que os mapas de intensidade (Figura 12 - 19) gerados pela análise de  $\mu$ -XRF tiveram melhor representação colorida para o Ca.

O K, exibe maiores concentrações no alburno, devido ao seu papel metabólico e a sua elevada mobilidade no xilema (RIITTERS *et al.*, 1991; CUTTER; GUYETTE, 1993; PENNINGCKX *et al.*, 2001; MEERTS, 2002). O padrão comum numa árvore

saudável é que o alburno tenha uma concentração relativamente maior do que o cerne, segundo esta premissa a elevação temporal do K pode, também, estar relacionada aos processos de reabsorção e ciclagem de nutrientes vindos dos anéis em processo de senescência (BAMBER; FUKAZAWA, 1985; LIM; COUSENS, 1986; LAMBERT; TURNER, 1989; COLIN-BELGRAND *et al.*, 1996 ; PENNINCKX *et al.*, 2001; MEERTS, 2002).

Todas as plantas requerem potássio para manter o equilíbrio elétrico intracelular, a regulação osmótica, a ativação enzimática, a síntese de proteínas e o metabolismo fotossintético (LEIGH; WYN JONES, 1984). Em ambientes de alta salinidade, o K também é de vital importância para a regulação osmótica (DOWNTON, 1982; LAUTNER *et al.*, 2007; REEF *et al.*, 2010) e ajuda a desenvolver o potencial elétrico necessário para facilitar a captação de água contra o forte gradiente de salinidade exterior (REEF *et al.*, 2010). Sendo os manguezais florestas que se desenvolvem nas zonas entre marés, elas estão constantemente expostas e fortemente influenciadas pela salinidade vinda da água do mar. De acordo com isto, as florestas de manguezal possuem propensão ao estresse salino, ainda mais as florestas localizadas em áreas costeiras áridas e semiáridas, gerando transtornos na regulação osmótica e conseqüentemente reduzindo o desenvolvimento da estrutura das árvores, a capacidade fotossintética e a produtividade (LUGO; SNEDAKER, 1974; MEDINA; FRANCISCO, 1997). Em condições elevadas de salinidade e estresse hídrico, a regulação osmótica altera-se, devido aos altos teores de Na<sup>+</sup> que interferem na absorção do K.

As concentrações de K dentro das plantas varia sazonalmente. No verão e e na primavera as concentrações de K são elevadas, no outono e no inverno acontece uma marcada redução (WIND *et al.*, 2004). Estas fortes variações nos níveis de K, estão fortemente correlacionadas com a largura radial e o potencial osmótico da zona cambial. Indicando o importante papel do K na regulação osmótica durante a expansão das células cambiais. (MÄSER *et al.*, 2002; FROMM, 2010)

Na regulação dos processos fisiológicos e estruturais das plantas, o cálcio possui várias funções importantes devido ao seu papel como mensageiro em diferentes processos fisiológicos e suas características de ligação química (LAUTNER e FROMM 2010; FROMM 2010). Nos tecidos vegetais, desde as membranas intercelulares até as paredes celulares dos caules das árvores, o cálcio desempenha

um papel decisivo no aumento não apenas da estabilidade, mas também da integridade estrutural das células. Launter *et al* (2007) demonstraram a função do Ca no tamanho dos vasos e das fibras na parede celular secundária. Estes, fizeram um estudo comparativo com *Populus tremulae* e *Populus tremuloides* crescendo em condições limitantes e não limitantes de Ca. Observaram uma redução radical no tamanho das fibras e dos elementos de vaso nas plantas crescendo no médio limitante deste elemento.

Além disso, considerando tanto a estrutura quanto a função dos ecossistemas florestais, o suprimento de cálcio atua como um importante mecanismo de controle para muitas funções-chave da planta (MCLAUGHLIN; WIMMER, 1999). O cálcio é absorvido passivamente pelas raízes finas e é transportado quase exclusivamente através do fluxo de transpiração. Ao contrário de muitos outros nutrientes, é então depositado principalmente no apoplásto, onde se liga a vários locais da parede celular, em particular às pectinas dos grupos carbóxico dentro da lamela média e na parede celular primária (LAUTNER; FROMM, 2010).

A distribuição radial e a mobilidade do Ca em anéis de crescimento das árvores tem sido objeto de pesquisa em diversos estudos (HOFFMANN *et al.*, 1996; PROHASKA *et al.*, 1998; WATMOUGH *et al.*, 1998; PENNINCKX *et al.*, 1999, 2001; WATMOUGH; HUTCHINSON, 2002; MARTIN *et al.*, 2003; POUSSART *et al.*, 2006; HRISTOVSKI; MELOVSKI, 2010). Esses estudos indicam maior variabilidade no comportamento do Ca em relação as concentrações cerne – alburno. Em casos específicos, valores altos deste elemento no cerne indicam acúmulos em forma de cristais (HILLIS, 1987; BORCHERT, 1990; FROMM, 2010). Este elemento possui uma mobilidade dentro do xilema muito menor comparado ao K. No entanto, os padrões de comportamento do Ca variam de espécie a espécie, assim, existem espécies em que a tendência da concentração é de acúmulo no cerne e posterior diminuição em direção a casca, em outros casos, foram observados maiores concentrações no alburno, sugerindo que o padrão de distribuição radial deste elemento na madeira está sujeito a fortes restrições filogenéticas (MEERTS 2002). Muitos desses estudos relataram uma diminuição geral na concentração de cálcio da medula em direção ao câmbio (PROHASKA *et al.*, 1998; PARN, 2001; PENNINCKX *et al.*, 2001; BERGER *et al.*, 2004; HRISTOVSKI; MELOVSKI, 2010), o que foi atribuído a uma diminuição da capacidade de ligação de catiônica em direção da medula à casca, devido à

reduzida quantidade de pectinas (BONDIETTI *et al.*, 1990; MOMOSHIMA; BONDIETTI, 1990; MEERTS, 2002).

Segundo Brett e Waldron (1996), o cálcio tem, portanto, um efeito de enrijecimento nas paredes do xilema no curso da diferenciação do mesmo. O cálcio ligado à parede celular também parece ser essencial como um agente mediador na adaptação a longo prazo de substratos salinos (OTTOW *et al.*, 2005). Uma vez que o cálcio é ligado nos compartimentos da parede celular, ele não está mais disponível para outros processos no metabolismo das plantas. Em contraste com sua abundância no apoplásto, o cálcio é quase inexistente no simplásto (LAUTNER; FROMM, 2010; FROMM, 2010).

Neste estudo, as maiores concentrações do Ca na mantiveram-se região do cerne nas amostras analisadas de *R. mangle*. Segundo Meerts (2002), as concentrações elementares de Ca podem variar entre o alburno e cerne. O alburno possui células que englobam processos elementares de deposição, troca e transporte, refletindo o estado nutricional da árvore (DEWALLE *et al.*, 1991; HIETZ *et al.*, 2015). Diferentemente do alburno, o cerne possui uma função mais passiva de deposição de elementos orgânicos, embora, também possa afetar o transporte e a mobilidade radial dos elementos.

Frequentemente, tem sido relacionada a reabsorção foliar de nutrientes como um mecanismo que aumenta a eficiência do uso dos mesmos (KILLINGBECK, 1996; LAMBERS *et al.*, 1998; AERTS; CHAPIN, 2000; MEERTS, 2002). A similaridade, do ponto de vista funcional, entre a formação do cerne e a senescência foliar tem sido frequentemente estudada (BAMBER; FUKAZAWA, 1985; LIM; COUSENS, 1986; LAMBERT; TURNER, 1989; COLIN-BELGRAND *et al.*, 1996). É geralmente assumido que os compostos N e P são ativamente hidrolisados e recuperados de anéis de senescência. No entanto, a observação de diferenças nas concentrações de nutrientes minerais entre o cerne e o alburno é uma questão complexa, que envolve mais fatores além dos processos de translocação.

Primeiro, a estrutura da madeira e a composição química mudam com a idade cambial (JANO, 1954; PANSIN, 1964; MEERTS, 2002). Por exemplo, a capacidade ligação catiônica geralmente diminui da medula ao câmbio (MOMOSHIMA; BONDIETTI 1990). Em segundo lugar, o acúmulo de metabólitos secundários e a formação de tiloses podem alterar as concentrações dos elementos minerais no

momento da formação do cerne, sem que haja qualquer processo de translocação dos elementos minerais envolvidos e por último, a infecção fúngica também pode alterar o conteúdo do elemento mineral no cerne (OSTROFSKY, 1997).

É verdade que comparar as concentrações médias de nutrientes no alburno e cerne em uma única altura no tronco, como geralmente se faz na análise dendroquímica, não permite discutir a complexa dinâmica das translocações de nutrientes minerais em caules lenhosos (COLIN-BELGRAND *et al.*, 1996). Outra limitação é o número reduzido de estudos que comparam as variações das concentrações entre o cerne e alburno.

## CONCLUSÕES

Embora tenha-se caracterizado a periodicidade anual dos anéis de crescimento de *R. mangle*, a correlação e sensibilidade correspondentes a datação cruzada e posterior standardização, apresentaram valores menores que os determinados em estudos prévios para a mesma espécie. Isto, devido ao baixo número amostral que afetou a plena caracterização cronológica.

*R. mangle* constitui-se como uma espécie potencial para estudos dendroquímicos devido a que as árvores amostradas na reserva de Guaratiba apresentam tendências elementares comuns nos indivíduos estudados, usando a técnica de micro fluorescência de raios X. Esses padrões foram caracterizados por exibirem comportamentos temporais positivos e negativos na concentração elementar. No caso do Ca observou-se uma tendência de diminuição ao longo do tempo e maiores concentrações no cerne em relação ao alburno. Quanto ao K, uma tendência gradual de aumento ao longo do tempo, porém sem acumulação de valores maiores da concentração elementar no cerne. Isto, possivelmente, obedece a processos fisiológicos dentro das árvores. Esses processos incluem diferenciação cerne – alburno e translocação elementar.

A técnica de micro fluorescência de raios X oferece resultados satisfatórios em estudos dendroquímicos aplicados a espécies de mangue, sendo constatado pela acurácia satisfatória na comparação com amostras padrão de referência. No entanto o tratamento das amostras pode influenciar nos resultados obtidos, pois os indivíduos de *R. mangle* amostrados para este estudo apresentaram sinais de queimadura e rachaduras decorrentes da amostragem que possivelmente interferiram na leitura elementar como pode ser observado nos mapas de intensidade que em sua maioria apresentaram um padrão homogêneo devido a normalização de pontos muito elevados sobre a amostra.

## REFERÊNCIAS

AERTS R., CHAPIN F.S.III. (2000) The mineral nutrition of wild plants revisited: a re-evaluation of processes and patterns, *Adv. Ecol. Res.* v30 p1–67.

ANJOS, M. J. et al. (2000). Quantitative Analysis of Metals in Soil Using X-ray Fluorescence. *Spectrochimica Acta, Part B*, v. 55, p. v1189-1194.

Ash, J. (1983). Note on paper 'Growth rings and rainfall correlations in a mangrove tree of the genus *Diospyros* (Ebenaceae) by Duke, N.C., Birch, W.R. and Williams, W.T. 1981. *Aust. J. Bot.* v29, p135–142'. *Aust. J. Bot.* v31, p19–22.

\_\_\_\_\_. *The Energetics of Mangrove Forests*. [S.l.]: Springer, 2009. 219p

BAES, C.F; MCLAUGHLIN, S.B., 1984. Trace element in tree-rings: Evidence of recent and historical air pollution. *Science* v224, p494-497.

BALOUET, J-C., et al. (2007). Applied dendroecology and environmental forensics: Characterizing and age dating environmental releases—Fundamentals and case studies. *Environmental Forensics*, v8, p1–17.

BALOUET, J. C.; et al. (2009) Use of dendrochronology and dendrochemistry in environmental forensics: Does it meet the Daubert criteria? *Environmental Forensics*, p268–276.

BANUELOS, G. S.; AJWA, H. A. Trace Elements in Soils and Plants: An Overview. *Journal*

BAMBER R.K., FUKAZAWA K., (1985). Sapwood and heartwood: a review, *Forestry Abst.* v46, p567–580  
of *Environmental Science and Health*, v. A34, p. 951-974, 1999.

BERGER, T., G. KÖLLENSPERGER AND R. WIMMER (2004). Plant-soil feedback in spruce (*Picea abies*) and mixed spruce-beech (*Fagus sylvatica*) stands as indicated by dendrochemistry. *Plant and Soil*, v264, p69-83.

BRETT, C. T.; WALDRON, K. W. The molecular components of the wall. In: BRETT, C.T.; WALDRON, K. W. *Physiology and Biochemistry of Plant Cell Walls*. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1996. p. 5-43. cap. 2.

BONDIETTI, E. A., et al. (1990). A historical perspective on divalent cation trends in red spruce stemwood and the hypothetical relationship to acidic deposition. *Canadian Journal of Forest Research-Revue Canadienne De Recherche Forestiere*, v20, p1850-1858.

BOTOSSO, P.C.; TOMAZELLO-FILHO, M. Aplicação de faixas dendrométricas na dendrocronologia: avaliação da taxa e do ritmo de crescimento do tronco de árvores tropicais e subtropicais. In: *Indicadores Ambientais*, p. 145-171, 2001.

BOTOSSO, P. C.; MATTOS, P. P. *Conhecer a idade das árvores: importância e aplicações*. Colombo: EmbrapaFlorestas, 2002.

CARLQUIST, S. *COMPARATIVE WOOD ANATOMY*. SPRINGER-VERLAG, NEW YORK, USA. 2001, 458 P.

CHAGAS, R. K. Relações entre crescimento diamétrico e idade em populações de espécies arbóreas tropicais. In.: SANTOS, F. A. M. (org.). Monografias desenvolvidas na disciplina NT238 – *Ecologia de populações de plantas do programa de PósGraduação em Biologia Vegetal*, Instituto de Biologia, UNICAMP, São Paulo, 2002. Disponível em <<http://www.ib.unicamp.br/profs/fsantos/nt238/2002/rubens.pdf>>. Acesso em 10 de junho de 2014.

CHAPMAN, V. J. *Mangrove Vegetation*. J. Cramer. 1976, 447p

CHOWDHURY, M. Q.; SCHMITZ, N.; VERHEYDEN, A.; STASS-KLAASSEN, U.; KOEDAM, N.; BEECKMAN, H. Nature and periodicity of growth rings in two Bangladeshi Mangrove species. *IAWA Journal*, vol. 29, p. 265-276, 2008.  
CINTRON, G., SCHAEFFER-NOVELLI, Y. *Methods for studying mangrove structure*. In: *The mangrove ecosystem: Research Methods*. UNESCO, Bungay, United Kingdom, 1984.

CINTRON, G., A. E. LUGO & R. MARTINEZ, Structural and functional properties of Mangrove Forests. In D'Arcy, W. G. & M. D. Correa (eds), *The Botany and Natural History of Panama*. Missouri Botanical Garden, Saint Louis: 53–66, 1985.

CLARK, D.A., et al. (2001). Net primary production in tropical forests: an evaluation and synthesis of existing field data. *Ecological Applications*, v11, p371–384.

CUTTER B.E., GUYETTE R.P., (1993). Anatomical, chemical and ecological factors affecting tree species choice in dendrochemistry studies. *Journal of Environmental Quality*. v22, p611–619.

COLIN-BELGRAND M., RANGER J., BOUCHON J., (1996) Internal translocation in chestnut tree stemwood: III. Dynamics across an age series of *Castanea sativa* Miller, *Ann. Bot.* v78, p729–740.

COOK, E.R. PETERS, K. The smoothing spline: a new approach to standardizing forest interior tree-ring width series for dendroclimatic studies. *Tree-Ring Bulletin*, v. 41, p. 45–53, 1981.

DITTMAR, T.; HERTKORN, N.; KATTNER, G.; LARA, R.J. Mangroves, a major source of dissolved organic carbon to the oceans. *Global Biogeochemistry Cycles*, v. 20, p.1-7, 2006.



DUARTE, C.M.; J. CEBRIAN. (1996). The fate of marine autotrophic production. *Limnology and Oceanography*, v.41, p1758–1766.

DUKE, N.C.; BALL, M.C.; ELLISON, J.C. Factors influencing biodiversity and distributional gradients in mangroves, *Global Ecology & Biogeography Letters*, v. 7, n.1, p. 27-47, 1998.

DOWNTON, W.J.S. (1982). Growth and osmotic relations of the mangrove *Avicennia marina*, as influenced by salinity. *Aust. J. Plant Physiol.* v9, p519–528.

ECKSTEIN, D.; FRISSE, E. The influence of temperature and precipitation on vessel area ring width of oak and beech. In: HUGHES, M. K.; KELLY, P. M.; PILCHER, R. J. and LA MARCHE JR, V. C. (Edited by). *Climate from tree rings*. Cambridge: Cambridge University Press, 1982. 223p.

ESTRADA, G. C. D.; CALLADO, C. H.; SOARES, M. L. G.; LISI, C. S. Annual growth rings in the mangrove *Langunculariaracemosa* (Combretaceae). *Trees*, v.22, p. 663-670, 2008.

ESTRADA, G. C. D. *Análise da variabilidade estrutural de florestas de mangue de Guaratiba, Rio de Janeiro – RJ*. 2009. Dissertação (Mestrado em Ecologia) – Instituto de Biologia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

ESTRADA, G.C.D. SOARES, M.L.G.; CAVALCANTI, V.F. Analysis of the structural variability of mangrove forests through the physiographic types approach. *Aquatic Botany*, v. 111, p. 135-143, 2013.

ESTRADA, G.C.D. et. al. (2015) The economic evaluation of carbon storage and sequestration as mangrove ecosystem service: a case study from southeastern Brazil. *Int J Biodivers Sci, Ecosyst Serv Manag.* v11, p29–35

FAO. Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação. Estatísticas FAO, 2007. Disponível em: [www.fao.org](http://www.fao.org). Acessado em outubro de 2016.

FRITTS, H.C. *Tree Rings and Climate*. London: Academic Press, 567p., 1976.

Fromm J. (2010). Wood formation of trees in relation to potassium and calcium nutrition. *Tree Physiol*, v30, p1140–1147.

GONÇALVES, G.V. Dendrocronologia: princípios teóricos, problemas práticos e aplicabilidade. Conferência. CIDEHUS – Universidade de Évora, Évora, Portugal, 2007.

Gill, A.M. (1971). Endogenous control of growth ring development in *Avicennia*. *Forest Sci.* v17, p 462–465.

HAGEMeyer, J., (1993). Monitoring trace metal pollution with tree rings: a critical reassessment. *Verlag Chemie*, Weinheim, p541-563

HALL, J.L. (2002). Cellular mechanisms for heavy metal detoxification and tolerance. *J. Exp. Botany*, V53, P1 – 11

HEVIA, A et al. (2018). Towards a better understanding of long-term wood-chemistry variations in old-growth forests: A case study on ancient *Pinus uncinata* trees from the Pyrenees. *Science of the Total Environment* 625 p220–232

HILLIS W.E., Heartwood and tree exudates, Springer-Verlag, Berlin, 1987.

HRISTOVSKI, S. AND L. MELOVSKI (2010). Radial patterns of 13 elements in the tree rings of beech trees from Mavrovo National Park, Fyrom. *Archives of Biological Sciences*, v62, p351- 361.

HUGHES, M.K.. Dendrochronology in climatology - the state of the art. *Dendrochronologia* 20: 95-116, 2002.

HOFFMANN, E., H. STEPHANOWITZ AND J. SKOLE (1996). Investigations of the migration of elements in tree rings by Laser-ICP-MS. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v355, p690- 693.

JENNERJAHN, T.C.; ITTEKKOT, V. Relevance of mangroves for the production and deposition of organic matter along tropical continental margins. *Naturwissenschaften*, v. 89, p. 23–30, 2002.

JONSSON, A., et al. 1997. Heavy metals of the 20th century recorded in oak tree rings. *Journal of Environmental Quality*, v26, p1638-1643.

KABATA-PENDIAS A. Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue. 2004. *Geoderma*, v122, p143–9.

KAENNEL; M.; SCHWEINGRUBER, F.H. Multilingual glossary of dendrochronology: terms and definitions in English, German, French, Spanish, Italian, Portuguese and Russian. 1995. **Paul Haupt Publishers**, Swiss. 467 p.

KATHIRESAN, K.; BINGHAM, B. L. Biology of mangrove and mangrove ecosystems. *Advances in Marine Biology*, v. 40, p. 81-251. 2001.

KILLINGBECK K.T., (1996). Nutrients in senesced leaves: keys to the search for potential resorption and resorption proficiency, *Ecology*, v77, p1716–1727.

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. (2007). Micronutrientes na fisiologia de plantas: Funções, absorção e mobilidade. IPNI. *Informações Agronômicas*, n.118/junho.

KLOCKENKAMPER, R.; VON BOHLEN, A. Elemental analysis of environmental samples by Total Reflection Fluorescence: a Review. *X-ray Spectrum*, v. 25, p. 156-162, 1996.

LACERDA, L.D., MAIA, L.P., MONTEIRO, L.H.U., SOUZA, G.M., BEZERRA, L.J.C. & MENEZES, M.O.T. (2006). Manguezais do Nordeste. *Ciência Hoje*, v39, p24-29.

LAMBERT M.J., TURNER J., (1989). Redistribution of nutrients in subtropical rainforest trees, *Proc. Linn. Soc. New South Wales* v111,p1–10.

LAMBERS H., CHAPIN F.S.III, PONS T.L., (1998). *Plant Physiological Ecology*, Springer-Verlag, Berlin.

LAUTNER S., EHLTING B., WINDEISEN E., RENNENBERG H., MATYSSEK R. & FROMM J. (2007) Calcium nutrition has a significant influence on wood formation in poplar. *New Phytologist*,v173, p743–752.

LEIGH, R.A. AND R.G. WYN JONES. (1984). A hypothesis relating critical potassium concentrations for growth to the distribution and functions of this ion in the plant cell. *New Phytol.* v97, p1–13.

LEPP NW (1975) The potential of tree-ring analysis for monitoring heavy metal pollution patterns. *Environmental Pollution*, v9, p 49-61.

LIM, M.T., COUSENS, J.E., (1986). The internal transfer of nutrients in a Scots pine stand I. Biomass components, current growth and their nutrient content. *Forestry*,v59, p1–16.

LISI, C.; PESSENDA, L.C.; TOMAZELLO FILHO, M. 14C Bomb effect in tree rings of tropical and subtropical species of Brazil. *Tree-ring research*, v. 57, p. 191-196, 2001.

LUGO, A. E.; SNEDAKER, S. C. The ecology of mangroves. *Annual Review of Ecology and Systematics*, v. 5, p. 39-64, 1974.

MAGRIS R. A.; BARRETO R. Mapping and assessment of protection of mangrove habitats in Brazil. *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*, v. 5, p. 546-556, 2010.

MAILLARD F. et al. (2016) Dendrochemical assessment of mercury releases from a pond and dredged-sediment landfill impacted by chlor-alkali plant. *Environmental Research*, v148, p 122-126.

MACIEL, N.C., SOFFIATI NETTO, A.A. Raízes aéreas em *Avicenniagerminans* (L.) *Avicenniaceae*, com emissão de sub-pneumatóforos. Rio Macaé, Macaé, RJ, Brasil. In: *Anais do IV Simpósio de Ecossistemas Brasileiros, Águas de Lindóia, Brazil*, p. 21-30,1998

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, p. 362-372, 2009.

MARTIN, R. R., et al. (2003). Micro-synchrotron x-ray fluorescence of the metal distribution in a black spruce tree stem: evidence for radial mobility. *X-Ray Spectrometry*, v32, p402- 407.

MÄSER,P; M.GIERTH; J.I.SCHROEDER. (2002). Molecular mechanisms of potassium and sodium uptake in plants. *Plant Soil*,v247, p43–54.

MC LAUGHLIN S.B., WIMMER R., (1999). Calcium physiology and terrestrial ecosystem processes, *New Phytol.* v142,p373–417.

MEDINA, E. & FRANCISCO, M. (1997). Osmolality and  $^{13}\text{C}$  of leaf tissues of mangrove species from environments of contrasting rainfall and salinity. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v45, p337-344.

MENEZES, M.P.M; BERGER, U; MEHLIG, U. Mangrove vegetation in Amazonia: a review of studies from the coast of Pará and Maranhão States, north Brazil. *Acta Amazonica*,v. 38, n.3, p. 403 – 420, 2008.

MEERTS, P. (2002). Mineral nutrient concentrations in sapwood and heartwood: a literature review. *Annals of Forest Science*, v59, p713-722.

MOMOSHIMA N., BONDIETTI E.A., (1990) Cation binding in wood: applications to understanding historical changes in divalent cation availability to red spruce, *Can. J. For. Res.* 20 1840–1849.

REEF R, FELLER IC, LOVELOCK CE. (2010). Nutrition in mangroves. *Tree Physiology*,v30, p1148–1160

RIITTERS K.H., OHMANN L.F., GRIGAL D.F. (1991). Wood tissue analysis using an element ratio technique (DRIS), *Can. J. For. Res.* v21, p 1270–1277

ROBERT, E. M. R.; SCHMITZ, N.; OKELLO, J. A.; BOEREN, I.; BEECKMAN, H.; KOEDAM, N. Mangrove growth rings: fact or fiction? *Trees*, v.58, p. 25-49, 2011.  
SMITH, K. T.; SHORTLE, W. C. Tree biology and dendrochemistry. *Radiocarbon Press: Tucson*, p 629-635.

SMITH KT, et al. (2014)Dendrochemical patterns of calcium, zinc, and potassium related to internal factors detected by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF).*Chemosphere* v95. p58–62

SOARES, M.L.G. *Estudo da biomassa aérea de manguezais do sudeste do Brasil*. 1997. 2v.: 560f. Tese (Doutorado em Ecologia) - Instituto Oceanógrafo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997. 2v.

SOARES et al. (2012) potential effects of global warming from a biogeographical perspective. *Estuarine Coastal and Shelf Science* v101,p44-53

SCHAEFFER-NOVELLI, Y., CINTRÓN-MOLERO, G. & ADAIME, R. R., (1990), Variability of mangrove ecosystems along the brazilian coast. *Estuar.*, v13, p204-218.

SCHARNWEBER. T et al. (2016). Common trends in elements? Within- and between-tree variations of wood-chemistry measured by X-ray fluorescence. A dendrochemical study. *Science of the Total Environment*. p566–567

SILKIN, P.P. EKIMOVA. N.V. (2012). Relationship of strontium and calcium concentrations with the parameters of cell structure in Siberian spruce and fir tree-rings. *Dendrochronologia*, v30, p189–194

SILVEIRA, J et al. Assessment of teeth elemental content using  $\mu$ -EDXRF: effects by in-office and at-home bleaching products. 2015. *X-Ray Spectrom.* v44, p3–6

SPALDING, M.; KAINUMA, M.; COLLINS, L. *World Atlas of Mangroves*. ITTO, ISME, FAO, UNEP-WCMC, UNESCO-MAB and UNU-INWEH. Earth scan Publishers Ltd. London. 2010.

SPEER, J. H.; *Oak mast history from dendrochronology: a new technique demonstrated in the southern appalachian region*. Dissertation (Doctor of Philosophy Degree) – University of Tennessee, Knoxville, 2001.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. *Fisiologia Vegetal*. 4 ed. Porto Alegre: Artmed, 2013. 679 p

TOMAZELLO FILHO, M.; BOTOSSO, P.C.; LISI, C.S. Análise e aplicação dos anéis de crescimento em árvores como indicadores ambientais: dendrocronologia e dendroclimatologia. In: MAIA, N. B.; MARTOS, H. L.; BARRELA, W. (Org.). *Indicadores Ambientais: conceitos e aplicações*. São Paulo: EDUC, 2001, p. 117-143.

TOMLINSON, P.B. *The botany of mangroves*. Cambridge, Cambridge University Press. 405 p., 1986.

TWILLEY, R.R. Properties of mangrove ecosystems related to the energy signature of coastal environments. In: *Maximum Power*. Colorado: University of Colorado Press. Boulder, 1995

PARN, H. (2001). Variations of element concentrations in tree rings of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) in the vicinity of an oil shale-fired power plant. *Oil Shale*, v18 p57-71.

PEARSON, C., MANNING, S.W., COLEMAN, M., JARVIS, K., (2005). Can tree-ring chemistry reveal absolute dates for past volcanic eruptions? *J. Archaeol. Sci.* v32, p1265–1274.

PEARSON, C.L., DALE, D.S., BREWER, P.W., SALZER, M.W., LIPTON, J., MANNING, S.W., (2009b). Dendrochemistry of White Mountain bristlecone pines: an investigation via synchrotron radiation scanning X-ray fluorescence microscopy. *Journal of Geophysical Research*. v114, 10-23.

PENNINCKX, V., et al. (1999). Ring width and element concentrations in beech (*Fagus sylvatica* L.) from a periurban forest in central Belgium. *Forest Ecology and Management*, v113, p23-3

PENNINCKX, V., et al. (2001). Radial variations in wood mineral element concentrations: a comparison of beech and pedunculate oak from the Belgian Ardennes. *Annals of Forest Science*, v58, p253-260.

PESSANHA, S, et al. Quantitative analysis of human remains from 18th–19th centuries using X-ray fluorescence techniques: The mysterious high content of mercury in hair. 2016. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v33.

PROHASKA, T., et al. (1998). Investigation of element variability in tree rings of young Norway spruce by laser-ablation-ICPMS. *The Science of The Total Environment*, v219, p29-39

PUNSHON, T., Bertsch, P. M., Lanzirotti, A., McLeod, K. W., and Burger, J. (2003). The application of synchrotron X-ray fluorescence to dendroanalysis: Nickel in *Salix nigra* L. *Environmental Science & Technology* v37, p1766–1774.

PUNSHON, T; LANZIROTTI, A; HARPER, S; BERTSCH, P. M; BURGER, J. (2005) Distribution and speciation of metals in annual rings of Black Willow. *Journal of Environmental Quality* v34, p1165–1173.

PRESTES, A. *Relação sol-terra estudada através de anéis de crescimento de coníferas do holoceno recente e do triássico*. 2006. Tese (Doutorado em Geofísica), Programa de Pós-Graduação em Geofísica Espacial, Instituto Nacional De Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2006.

POUSSART, P. M., S. C. B. MYNENI AND A. LANZIROTTI (2006). Tropical dendrochemistry: A novel approach to estimate age and growth from ringless trees. *Geophysical Research Letters*, 33 (17).

VALKOVIC, V; RENDIC, D; BIEGERT, E. K. (1979) Trace element concentration in tree rings as indicators of environmental pollution, *environmental pollution*, v2, p27.

VAN ESPEN, P.; NULLENS, H.; ADAMS, F.A. Computer analysis of X-ray fluorescence spectra. *Nuclear Instruments and Methods*, v.142, p. 243-250. 1977

VEKEMANS, B.; JANSSENS, K.; VINCZE, L. et al. Analysis of X-ray Spectra by Iterative Least Squares (AXIL): New Developments. *X-Ray Spectrometry*, v. 23, p. 278-285, 1994.

VERHEYDEN, A; KAIRO, J. G.; BEECKMAN, H.; KOEDAM, N. Growth rings, growth ring formation and age determination in the mangrove *Rhizophora mucronata*. *Annals of Botany*, v.94, p.59-66, 2004.

VERHEYDEN, A.; DE RIDDER, F. SCHMITZ, N., H, BEECKMAN; KOEDAM, N. High-resolution time series of vessel density in Kenyan. *New Phytologist*, v.167, p.425–435, 2005.

WATMOUGH, S.A; HUTCHINSON, T.C., 1999. Change in the dendrochemistry of sacred fir close to Mexico City over the past 100 years. *Environmental Pollution*, v104, p79-88.

\_\_\_\_\_ (2002). Historical changes in lead concentrations in tree rings of sycamore, oak and Scots pine in north-west England. *The Science of The Total Environment*, v293, p85-96.

WALSH GE. 1974. Mangroves: a review. In: Reinhold RJ, Queen WH, eds. *Ecology of halophytes*. New York: Academic Press, 51–174.

WIGLEY, T. M. L., BRIFFA, K. R., JONES P. D. On the Average Value of Correlated Time Series, with Applications in Dendroclimatology and Hydrometeorology. *J. Climate Appl. Meteor.*, v. 23, p. 201–213, 1984.

WIND, C., M. AREND AND J. FROMM. (2004). Potassium-dependent cambial growth in poplar. *Plant Biol.* v6, p30–37.

WORBES, M. Staschel, R.; Roloff, A.; JUNK, W.J. Tree ring analysis reveals age structure, dynamics and wood production of a natural forest stand in Cameroon. *Forest Ecology and Management*, v. 173, p.105:123, 2000.

WORBES, M. One hundred years of tree-ring research in the tropics – a brief history and an outlook to future challenges. *Dendrochronologia*, v.20, p.217-231, 2002.

YU KF, KAMBER BS, LAWRENCE MG, GREIG A, ZHAO JX. (2007). High precision analysis on annual variations of heavy metals, lead isotopes and rare earth elements in mangrove tree rings by inductively coupled plasma mass spectrometry. *NuclInstrum Methods Phys Res B Beam Interact Mater Atoms*, v. 255, p.399–408.

**APÊNDICE** – Valores médios de Ca e K dentro de cada anel, em cada indivíduo.

Tabela 7 - Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 1 (continua)

| Ind1 | Ano  | mm  | Ca ( $\mu\text{g/g}$ ) | K $\mu\text{g/g}$ |
|------|------|-----|------------------------|-------------------|
|      | 1970 | 1,1 | 6920                   | 300               |
|      | 1971 | 1,2 | 6905                   | 314               |
|      | 1972 | 1,1 | 4537                   | 285               |
|      | 1973 | 1,0 | 6543                   | 300               |
|      | 1974 | 1,7 | 6586                   | 293               |
|      | 1975 | 1,9 | 7358                   | 327               |
|      | 1976 | 2,1 | 5285                   | 306               |
|      | 1977 | 2,6 | 3900                   | 275               |
|      | 1978 | 1,9 | 5458                   | 269               |
|      | 1979 | 2,1 | 5250                   | 248               |
|      | 1980 | 3,2 | 5286                   | 245               |
|      | 1981 | 2,0 | 6050                   | 238               |
|      | 1982 | 2,5 | 6410                   | 268               |
|      | 1983 | 2,7 | 5628                   | 257               |
|      | 1984 | 2,0 | 6119                   | 264               |
|      | 1985 | 1,2 | 3975                   | 248               |
|      | 1986 | 1,2 | 7089                   | 236               |
|      | 1987 | 1,9 | 7011                   | 235               |
|      | 1988 | 3,3 | 4720                   | 231               |
|      | 1989 | 3,0 | 4201                   | 268               |
|      | 1990 | 1,6 | 2556                   | 294               |
|      | 1991 | 1,9 | 5579                   | 287               |
|      | 1992 | 2,9 | 3084                   | 293               |
|      | 1993 | 2,2 | 2068                   | 287               |
|      | 1994 | 2,7 | 3528                   | 285               |
|      | 1995 | 1,7 | 2327                   | 293               |
|      | 1996 | 1,8 | 2713                   | 316               |
|      | 1997 | 2,3 | 3566                   | 337               |



Tabela 7 - Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 1 (conclusão)

| Ind1 | Ano  | mm  | Ca ( µg/g) | K µg/g |
|------|------|-----|------------|--------|
|      | 1998 | 2,2 | 2273       | 361    |
|      | 1999 | 3,1 | 2315       | 370    |
|      | 2000 | 2,0 | 2870       | 345    |
|      | 2001 | 2,3 | 3471       | 365    |
|      | 2002 | 1,7 | 4303       | 361    |
|      | 2003 | 1,7 | 2419       | 360    |
|      | 2004 | 2,6 | 2150       | 355    |
|      | 2005 | 2,2 | 3743       | 315    |
|      | 2006 | 3,0 | 2445       | 306    |
|      | 2007 | 2,2 | 3028       | 297    |
|      | 2008 | 2,6 | 3294       | 298    |
|      | 2009 | 3,7 | 2250       | 289    |
|      | 2010 | 2,9 | 3942       | 330    |
|      | 2011 | 1,9 | 3654       | 372    |
|      | 2012 | 2,3 | 3561       | 418    |
|      | 2013 | 2,5 | 3403       | 448    |
|      | 2014 | 1,4 | 2064       | 519    |
|      | 2015 | 1,6 | 2838       | 544    |
|      | 2016 | 1,6 | 2374       | 549    |

Tabela 8 - Valores médios de Ca e K dentro de cada anél no indivíduo 2 (continua).

| Ind2 | Ano  | mm  | Ca ( $\mu\text{g/g}$ ) | K $\mu\text{g/g}$ |
|------|------|-----|------------------------|-------------------|
|      | 1964 | 0,8 | 8396                   | 76                |
|      | 1965 | 1,1 | 5829                   | 62                |
|      | 1966 | 1,3 | 7685                   | 58                |
|      | 1967 | 1,2 | 6952                   | 65                |
|      | 1968 | 1,2 | 4748                   | 193               |
|      | 1969 | 1,9 | 6484                   | 107               |
|      | 1970 | 1,9 | 7500                   | 117               |
|      | 1971 | 1,9 | 8353                   | 98                |
|      | 1972 | 1,9 | 7140                   | 86                |
|      | 1973 | 2,1 | 7007                   | 95                |
|      | 1974 | 2,2 | 12321                  | 190               |
|      | 1975 | 2,0 | 8205                   | 273               |
|      | 1976 | 1,4 | 10181                  | 294               |
|      | 1977 | 1,9 | 7344                   | 310               |
|      | 1978 | 1,8 | 8751                   | 297               |
|      | 1979 | 2,0 | 5281                   | 302               |
|      | 1980 | 2,0 | 6316                   | 294               |
|      | 1981 | 1,7 | 5675                   | 307               |
|      | 1982 | 2,1 | 4617                   | 338               |
|      | 1983 | 2,1 | 4035                   | 378               |
|      | 1984 | 1,7 | 4181                   | 422               |
|      | 1985 | 2,2 | 4970                   | 410               |
|      | 1986 | 2,2 | 6591                   | 407               |
|      | 1987 | 1,6 | 4038                   | 369               |
|      | 1988 | 1,9 | 5254                   | 355               |
|      | 1989 | 1,9 | 4137                   | 304               |
|      | 1990 | 1,8 | 4575                   | 330               |
|      | 1991 | 1,5 | 2965                   | 314               |
|      | 1992 | 1,7 | 6146                   | 276               |
|      | 1993 | 1,6 | 6485                   | 310               |
|      | 1994 | 1,6 | 3383                   | 270               |

Tabela 8 - Valores médios de Ca e K dentro de cada anél no indivíduo 2 (conclusão)

| Ind2 | Ano  | mm  | Ca ( $\mu\text{g/g}$ ) | K $\mu\text{g/g}$ |
|------|------|-----|------------------------|-------------------|
|      | 1995 | 2,0 | 4151                   | 256               |
|      | 1996 | 2,4 | 5186                   | 254               |
|      | 1997 | 1,9 | 3068                   | 253               |
|      | 1998 | 2,2 | 3355                   | 237               |
|      | 1999 | 2,7 | 3714                   | 240               |
|      | 2000 | 2,1 | 3126                   | 240               |
|      | 2001 | 2,9 | 3996                   | 249               |
|      | 2002 | 2,3 | 2896                   | 252               |
|      | 2003 | 2,1 | 3421                   | 275               |
|      | 2004 | 2,4 | 6032                   | 229               |
|      | 2005 | 2,6 | 5538                   | 253               |
|      | 2006 | 1,6 | 6025                   | 282               |
|      | 2007 | 1,5 | 8722                   | 291               |
|      | 2008 | 2,3 | 5591                   | 306               |
|      | 2009 | 3,1 | 4185                   | 291               |
|      | 2010 | 2,8 | 3014                   | 294               |
|      | 2011 | 2,0 | 2451                   | 323               |
|      | 2012 | 2,2 | 3218                   | 353               |
|      | 2013 | 3,0 | 2979                   | 408               |
|      | 2014 | 1,3 | 2225                   | 547               |
|      | 2015 | 1,7 | 3830                   | 600               |
|      | 2016 | 1,7 | 2132                   | 763               |

Tabela 9 - Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 3 (continua)

| Ind3 | Ano  | mm  | Ca (µg/g) | K µg/g |
|------|------|-----|-----------|--------|
|      | 1970 | 1,1 | 5001      | 309    |
|      | 1971 | 1,2 | 2631      | 348    |
|      | 1972 | 1,3 | 3432      | 392    |
|      | 1973 | 1,2 | 4381      | 348    |
|      | 1974 | 1,4 | 3054      | 368    |
|      | 1975 | 1,6 | 3582      | 438    |
|      | 1976 | 2,2 | 2893      | 394    |
|      | 1977 | 2,6 | 2455      | 477    |
|      | 1978 | 2,0 | 2648      | 583    |
|      | 1979 | 2,2 | 2843      | 724    |
|      | 1980 | 2,1 | 2836      | 575    |
|      | 1981 | 1,7 | 2938      | 394    |
|      | 1982 | 1,9 | 3439      | 634    |
|      | 1983 | 2,2 | 3365      | 437    |
|      | 1984 | 1,8 | 3343      | 545    |
|      | 1985 | 2,1 | 3288      | 702    |
|      | 1986 | 2,0 | 2892      | 363    |
|      | 1987 | 2,2 | 2809      | 388    |
|      | 1988 | 2,0 | 3657      | 415    |
|      | 1989 | 1,6 | 4834      | 507    |
|      | 1990 | 1,7 | 2871      | 440    |
|      | 1991 | 1,9 | 2722      | 341    |
|      | 1992 | 1,5 | 2403      | 301    |
|      | 1993 | 2,0 | 3229      | 294    |
|      | 1994 | 2,1 | 4810      | 311    |
|      | 1995 | 1,8 | 3271      | 298    |
|      | 1996 | 2,6 | 3235      | 308    |
|      | 1997 | 1,7 | 2657      | 400    |
|      | 1998 | 2,0 | 3586      | 369    |
|      | 1999 | 2,9 | 3334      | 399    |
|      | 2000 | 2,3 | 2732      | 455    |

Tabela 9 - Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 3 (conclusão)

| Ind3 | Ano  | mm  | Ca (µg/g) | K µg/g |
|------|------|-----|-----------|--------|
|      | 2001 | 2,6 | 2820      | 452    |
|      | 2002 | 2,3 | 2751      | 466    |
|      | 2003 | 2,3 | 2325      | 627    |
|      | 2004 | 2,0 | 2914      | 826    |
|      | 2005 | 1,9 | 3394      | 552    |
|      | 2006 | 2,3 | 2056      | 782    |
|      | 2007 | 1,4 | 4055      | 505    |
|      | 2008 | 1,7 | 2340      | 449    |
|      | 2009 | 2,7 | 2644      | 545    |
|      | 2010 | 2,1 | 3725      | 503    |
|      | 2011 | 1,9 | 3384      | 461    |
|      | 2012 | 1,9 | 4354      | 573    |
|      | 2013 | 2,2 | 3677      | 676    |
|      | 2014 | 1,6 | 4103      | 618    |
|      | 2015 | 1,7 | 3579      | 608    |
|      | 2016 | 1,0 | 3894      | 590    |

Tabela 10 - Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 4 (continua).

| Ind4 | Ano  | mm  | Ca ( $\mu\text{g/g}$ ) | K $\mu\text{g/g}$ |
|------|------|-----|------------------------|-------------------|
|      | 1963 | 0,8 | 11190                  | 119               |
|      | 1964 | 1,1 | 13851                  | 128               |
|      | 1965 | 1,3 | 10678                  | 146               |
|      | 1966 | 1,5 | 8492                   | 193               |
|      | 1967 | 1,4 | 9416                   | 152               |
|      | 1968 | 1,4 | 7912                   | 183               |
|      | 1969 | 1,1 | 6384                   | 204               |
|      | 1970 | 2,0 | 6453                   | 191               |
|      | 1971 | 1,7 | 4937                   | 204               |
|      | 1972 | 1,2 | 6851                   | 198               |
|      | 1973 | 1,8 | 5488                   | 167               |
|      | 1974 | 2,0 | 5956                   | 203               |
|      | 1975 | 1,3 | 6580                   | 157               |
|      | 1976 | 1,6 | 5772                   | 187               |
|      | 1977 | 1,9 | 6497                   | 246               |
|      | 1978 | 1,5 | 6805                   | 337               |
|      | 1979 | 2,4 | 6440                   | 646               |
|      | 1980 | 2,3 | 5395                   | 616               |
|      | 1981 | 2,1 | 5101                   | 510               |
|      | 1982 | 2,2 | 5855                   | 454               |
|      | 1983 | 2,6 | 5463                   | 333               |
|      | 1984 | 1,6 | 3444                   | 162               |
|      | 1985 | 2,1 | 4173                   | 125               |
|      | 1986 | 1,5 | 5067                   | 100               |
|      | 1987 | 1,4 | 3654                   | 109               |
|      | 1988 | 1,6 | 5046                   | 165               |
|      | 1989 | 1,9 | 4271                   | 305               |
|      | 1990 | 1,6 | 3032                   | 433               |
|      | 1991 | 1,6 | 4271                   | 358               |
|      | 1992 | 1,6 | 4358                   | 447               |
|      | 1993 | 1,8 | 4126                   | 570               |

Tabela 10 - Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 4 (conclusão)

| Ind4 | Ano  | mm  | Ca ( $\mu\text{g/g}$ ) | K $\mu\text{g/g}$ |
|------|------|-----|------------------------|-------------------|
|      | 1994 | 1,9 | 4098                   | 498               |
|      | 1995 | 2,3 | 5205                   | 470               |
|      | 1996 | 2,5 | 5253                   | 400               |
|      | 1997 | 1,8 | 4732                   | 467               |
|      | 1998 | 2,5 | 4097                   | 413               |
|      | 1999 | 2,2 | 4503                   | 376               |
|      | 2000 | 2,6 | 5331                   | 402               |
|      | 2001 | 1,9 | 3517                   | 470               |
|      | 2002 | 2,1 | 4900                   | 490               |
|      | 2003 | 1,4 | 4053                   | 622               |
|      | 2004 | 1,9 | 3739                   | 503               |
|      | 2005 | 2,4 | 3693                   | 469               |
|      | 2006 | 2,1 | 5132                   | 476               |
|      | 2007 | 1,5 | 4358                   | 470               |
|      | 2008 | 2,4 | 5756                   | 677               |
|      | 2009 | 2,6 | 5326                   | 477               |
|      | 2010 | 2,4 | 6045                   | 656               |
|      | 2011 | 1,7 | 4001                   | 763               |
|      | 2012 | 1,4 | 3567                   | 654               |
|      | 2013 | 2,2 | 4924                   | 723               |
|      | 2014 | 1,6 | 3333                   | 661               |
|      | 2015 | 1,8 | 2661                   | 836               |
|      | 2016 | 1,7 | 3919                   | 750               |

Tabela 11: Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 6 (continua).

| Ind6 | Ano  | mm  | Ca ( $\mu\text{g/g}$ ) | K $\mu\text{g/g}$ |
|------|------|-----|------------------------|-------------------|
|      | 1969 | 1,2 | 6756                   | 404               |
|      | 1970 | 2,4 | 4866                   | 710               |
|      | 1971 | 1,1 | 2943                   | 684               |
|      | 1972 | 1,1 | 4273                   | 819               |
|      | 1973 | 1,9 | 9561                   | 842               |
|      | 1974 | 1,1 | 6626                   | 926               |
|      | 1975 | 2,1 | 4682                   | 769               |
|      | 1976 | 1,4 | 5657                   | 1015              |
|      | 1977 | 1,2 | 6157                   | 1294              |
|      | 1978 | 1,9 | 5400                   | 753               |
|      | 1979 | 1,6 | 5863                   | 548               |
|      | 1980 | 2,3 | 6134                   | 855               |
|      | 1981 | 2,2 | 5103                   | 568               |
|      | 1982 | 2,5 | 6039                   | 287               |
|      | 1983 | 2,5 | 5323                   | 457               |
|      | 1984 | 2,0 | 4854                   | 684               |
|      | 1985 | 2,0 | 6433                   | 655               |
|      | 1986 | 1,9 | 6833                   | 425               |
|      | 1987 | 1,5 | 5718                   | 341               |
|      | 1988 | 2,6 | 5210                   | 403               |
|      | 1989 | 2,3 | 5611                   | 522               |
|      | 1990 | 3,2 | 6193                   | 445               |
|      | 1991 | 2,4 | 6009                   | 655               |
|      | 1992 | 2,4 | 4978                   | 517               |
|      | 1993 | 2,8 | 5430                   | 719               |
|      | 1994 | 1,9 | 5563                   | 724               |
|      | 1995 | 2,5 | 6502                   | 659               |
|      | 1996 | 1,9 | 5790                   | 656               |
|      | 1997 | 1,6 | 4065                   | 683               |
|      | 1998 | 2,4 | 5408                   | 785               |
|      | 1999 | 2,9 | 4751                   | 665               |



Tabela 11: Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 6 (conclusão)

| Ind6 | Ano  | mm  | Ca (µg/g) | K µg/g |
|------|------|-----|-----------|--------|
|      | 2000 | 2,1 | 5111      | 584    |
|      | 2001 | 2,0 | 5989      | 551    |
|      | 2002 | 2,4 | 5098      | 611    |
|      | 2003 | 2,4 | 5055      | 631    |
|      | 2004 | 3,8 | 4163      | 797    |
|      | 2005 | 2,2 | 3522      | 807    |
|      | 2006 | 2,6 | 3341      | 799    |
|      | 2007 | 1,8 | 3130      | 780    |
|      | 2008 | 2,5 | 3709      | 838    |
|      | 2009 | 3,2 | 4244      | 755    |
|      | 2010 | 1,8 | 5950      | 654    |
|      | 2011 | 2,2 | 6295      | 757    |
|      | 2012 | 2,5 | 6381      | 675    |
|      | 2013 | 2,8 | 4569      | 609    |
|      | 2014 | 1,4 | 5071      | 695    |
|      | 2015 | 1,9 | 4559      | 680    |
|      | 2016 | 1,4 | 3960      | 947    |

Tabela 12: Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 8 (continua).

| Ind8 | Ano  | mm  | Ca ( $\mu\text{g/g}$ ) | K $\mu\text{g/g}$ |
|------|------|-----|------------------------|-------------------|
|      | 1975 | 1,3 | 6794                   | 112               |
|      | 1976 | 1,6 | 6366                   | 111               |
|      | 1977 | 1,7 | 5557                   | 105               |
|      | 1978 | 1,6 | 4983                   | 172               |
|      | 1979 | 1,7 | 3071                   | 182               |
|      | 1980 | 2,4 | 4242                   | 222               |
|      | 1981 | 2,1 | 4168                   | 219               |
|      | 1982 | 2,2 | 4451                   | 202               |
|      | 1983 | 1,7 | 3701                   | 215               |
|      | 1984 | 2,4 | 4311                   | 235               |
|      | 1985 | 2,0 | 5397                   | 216               |
|      | 1986 | 1,9 | 2967                   | 218               |
|      | 1987 | 2,3 | 3189                   | 247               |
|      | 1988 | 2,1 | 2989                   | 245               |
|      | 1989 | 2,2 | 3097                   | 255               |
|      | 1990 | 2,0 | 5338                   | 259               |
|      | 1991 | 1,9 | 3184                   | 269               |
|      | 1992 | 1,9 | 3624                   | 272               |
|      | 1993 | 1,9 | 2136                   | 278               |
|      | 1994 | 1,6 | 4930                   | 295               |
|      | 1995 | 1,9 | 4280                   | 277               |
|      | 1996 | 2,1 | 2183                   | 282               |
|      | 1997 | 1,4 | 3400                   | 325               |
|      | 1998 | 2,2 | 3574                   | 294               |
|      | 1999 | 2,4 | 2927                   | 322               |
|      | 2000 | 2,4 | 3076                   | 333               |
|      | 2001 | 2,0 | 2990                   | 299               |
|      | 2002 | 1,5 | 2908                   | 313               |
|      | 2003 | 1,4 | 2991                   | 317               |
|      | 2004 | 1,5 | 3892                   | 318               |
|      | 2005 | 2,0 | 2416                   | 301               |

Tabela 12 – valores de Ca e K dentro de caada anel no indivíduo 8 (conclusão)

| Ind8 | Ano  | mm  | Ca (µg/g) | K µg/g |
|------|------|-----|-----------|--------|
|      | 2006 | 1,6 | 3672      | 312    |
|      | 2007 | 2,1 | 2618      | 295    |
|      | 2008 | 1,9 | 2672      | 278    |
|      | 2009 | 2,9 | 2412      | 277    |
|      | 2010 | 2,9 | 1736      | 269    |
|      | 2011 | 1,9 | 1956      | 280    |
|      | 2012 | 1,6 | 2507      | 287    |
|      | 2013 | 2,0 | 2433      | 306    |
|      | 2014 | 1,0 | 5467      | 324    |
|      | 2015 | 0,9 | 2710      | 385    |
|      | 2016 | 1,1 | 6372      | 648    |
|      | 1975 | 1,3 | 6794      | 112    |
|      | 1976 | 1,6 | 6366      | 111    |
|      | 1977 | 1,7 | 5557      | 105    |
|      | 1978 | 1,6 | 4983      | 172    |
|      | 1979 | 1,7 | 3071      | 182    |
|      | 1980 | 2,4 | 4242      | 222    |
|      | 1981 | 2,1 | 4168      | 219    |
|      | 1982 | 2,2 | 4451      | 202    |
|      | 1983 | 1,7 | 3701      | 215    |
|      | 1984 | 2,4 | 4311      | 235    |

Tabela 13: Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 9 (continua).

| Ind9 | Ano  | mm  | Ca ( $\mu\text{g/g}$ ) | K $\mu\text{g/g}$ |
|------|------|-----|------------------------|-------------------|
|      | 1975 | 1,2 | 8757                   | 27                |
|      | 1976 | 1,5 | 8593                   | 8                 |
|      | 1977 | 1,9 | 9315                   | 5                 |
|      | 1978 | 1,9 | 7204                   | 18                |
|      | 1979 | 2,2 | 7653                   | 15                |
|      | 1980 | 2,7 | 5908                   | 7                 |
|      | 1981 | 2,1 | 6209                   | 27                |
|      | 1982 | 1,6 | 9835                   | 15                |
|      | 1983 | 2,5 | 6799                   | 36                |
|      | 1984 | 2,3 | 5991                   | 18                |
|      | 1985 | 1,9 | 6753                   | 19                |
|      | 1986 | 1,7 | 5418                   | 43                |
|      | 1987 | 1,5 | 5082                   | 46                |
|      | 1988 | 1,9 | 6250                   | 55                |
|      | 1989 | 2,4 | 5281                   | 263               |
|      | 1990 | 1,9 | 6064                   | 354               |
|      | 1991 | 1,9 | 7664                   | 360               |
|      | 1992 | 1,4 | 6312                   | 353               |
|      | 1993 | 2,0 | 3657                   | 302               |
|      | 1994 | 2,1 | 3282                   | 321               |
|      | 1995 | 1,5 | 4594                   | 370               |
|      | 1996 | 1,8 | 4347                   | 365               |
|      | 1997 | 1,5 | 5561                   | 360               |
|      | 1998 | 1,6 | 4443                   | 337               |
|      | 1999 | 2,2 | 3342                   | 354               |
|      | 2000 | 1,7 | 6706                   | 369               |
|      | 2001 | 2,2 | 3840                   | 337               |
|      | 2002 | 2,2 | 4052                   | 339               |
|      | 2003 | 1,9 | 3177                   | 356               |
|      | 2004 | 1,7 | 2566                   | 351               |
|      | 2005 | 2,1 | 4196                   | 335               |

Tabela 13: Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 9 (conclusão).

| Ind9 | Ano  | mm  | Ca ( $\mu\text{g/g}$ ) | K $\mu\text{g/g}$ |
|------|------|-----|------------------------|-------------------|
|      | 2006 | 1,9 | 3209                   | 312               |
|      | 2007 | 1,6 | 1858                   | 295               |
|      | 2008 | 2,3 | 2263                   | 301               |
|      | 2009 | 3,1 | 2241                   | 289               |
|      | 2010 | 2,2 | 1642                   | 293               |
|      | 2011 | 1,5 | 2664                   | 323               |
|      | 2012 | 1,4 | 3125                   | 324               |
|      | 2013 | 2,2 | 1943                   | 309               |
|      | 2014 | 1,0 | 2645                   | 376               |
|      | 2015 | 1,6 | 1933                   | 358               |
|      | 2016 | 1,6 | 3551                   | 366               |

Tabela 14: Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 10 (continua).

| Ind10 | Ano  | mm  | Ca ( $\mu\text{g/g}$ ) | K $\mu\text{g/g}$ |
|-------|------|-----|------------------------|-------------------|
|       | 1974 | 1,0 | 8621                   | 44                |
|       | 1975 | 1,1 | 7550                   | 37                |
|       | 1976 | 1,2 | 7843                   | 53                |
|       | 1977 | 1,4 | 6831                   | 83                |
|       | 1978 | 1,2 | 7689                   | 174               |
|       | 1979 | 1,8 | 5967                   | 172               |
|       | 1980 | 1,8 | 3856                   | 234               |
|       | 1981 | 1,9 | 4998                   | 288               |
|       | 1982 | 2,0 | 4793                   | 346               |
|       | 1983 | 2,0 | 4512                   | 310               |
|       | 1984 | 1,9 | 3745                   | 329               |
|       | 1985 | 2,3 | 5210                   | 337               |
|       | 1986 | 1,8 | 4742                   | 316               |
|       | 1987 | 2,6 | 5057                   | 300               |
|       | 1988 | 2,2 | 5350                   | 313               |
|       | 1989 | 1,4 | 6152                   | 323               |
|       | 1990 | 1,6 | 4572                   | 288               |
|       | 1991 | 1,4 | 4784                   | 287               |
|       | 1992 | 1,9 | 4762                   | 295               |
|       | 1993 | 1,9 | 6213                   | 350               |
|       | 1994 | 1,6 | 5253                   | 340               |
|       | 1995 | 2,0 | 6946                   | 357               |
|       | 1996 | 2,3 | 5290                   | 330               |
|       | 1997 | 1,4 | 6390                   | 295               |
|       | 1998 | 1,7 | 4584                   | 309               |
|       | 1999 | 2,5 | 5481                   | 307               |
|       | 2000 | 1,5 | 6985                   | 311               |
|       | 2001 | 1,6 | 5725                   | 306               |
|       | 2002 | 1,6 | 4602                   | 296               |
|       | 2003 | 1,6 | 3778                   | 310               |
|       | 2004 | 1,9 | 3513                   | 306               |

Tabela 14: Valores médios de Ca e K dentro de cada anel no indivíduo 10 (conclusão).

| Ind10 | Ano  | mm  | Ca ( $\mu\text{g/g}$ ) | K $\mu\text{g/g}$ |
|-------|------|-----|------------------------|-------------------|
|       | 2005 | 2,7 | 4721                   | 312               |
|       | 2006 | 2,3 | 3067                   | 323               |
|       | 2007 | 1,9 | 2841                   | 323               |
|       | 2008 | 2,1 | 3723                   | 328               |
|       | 2009 | 2,4 | 2892                   | 303               |
|       | 2010 | 2,1 | 3521                   | 290               |
|       | 2011 | 1,6 | 3972                   | 301               |
|       | 2012 | 1,9 | 3668                   | 283               |
|       | 2013 | 2,3 | 2854                   | 342               |
|       | 2014 | 1,6 | 2601                   | 405               |
|       | 2015 | 1,8 | 3777                   | 439               |
|       | 2016 | 1,3 | 1972                   | 508               |