



Tendências na distribuição de S, K e Ca no perfil radial da madeira de *Enterolobium contortisiliquum* por análise μ -XRF

Iara Nobre Carmona¹
Analder Sant'Anna Neto¹
Kamilla Crysllayne Alves da Silva¹
Fabiola Martins Delatorre²
Fernanda Aparecida Nazário de Carvalho²
Ananias Francisco Dias Junior²

¹Departamento de Ciências Florestais, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 13418-900, Piracicaba, São Paulo, Brasil (iaracarmona@usp.br, asneto@alumni.usp.br, kamialves97@gmail.com), ²Departamento de Ciências Florestais e da Madeira, Universidade Federal do Espírito Santo, 29550-000, Jerônimo Monteiro, Espírito Santo, Brasil (fabiolamdelatorre@gmail.com, fernandacarvalhonaz@gmail.com, ananiasjunior@gmail.com)

RESUMO: *Os padrões de absorção e translocação de nutrientes permanecem desconhecidos para muitas espécies de árvores nativas e plantadas no Brasil. Combinar a disponibilidade de nutrientes com a demanda das árvores é a chave para aumentar a produtividade da madeira. Usando espectroscopia de fluorescência de raios X com microsonda não destrutiva e de fácil utilização (μ -XRF), investigou-se a distribuição radial de Ca, K e S ao longo do tronco de *Enterolobium contortisiliquum*. As tendências de variação elementar mostraram que o Ca esteve presente principalmente na madeira inicial, com grande redução da presença do elemento durante a estação seca. Os perfis de potássio e enxofre correlacionaram-se positivamente, apresentando teores mais elevados no período inicial de crescimento. Os resultados aqui apresentados do processo temporal de absorção dos elementos permitem uma melhor estratégia de fertilização para cada estágio de crescimento e compreensão da influência das condições climáticas no comportamento das espécies arbóreas.*

Palavras-chave: Dendroquímica, árvores de rápido crescimento, nutrição mineral, restauração florestal

Introdução

A nutrição mineral é um dos aspectos mais importantes para o sucesso de um projeto de restauração florestal. O estabelecimento de plantios tem ocorrido principalmente em solos de baixa fertilidade natural no Brasil, portanto, é imprescindível conhecer as demandas nutricionais dessas espécies arbóreas nativas, como do enxofre (S), potássio (K) e cálcio (Ca) (Barros et al., 2004). As árvores apresentam alta variabilidade de conteúdo elementar na madeira, devido à natureza complexa de absorção, transporte, incorporação e remobilização de elementos durante o período de crescimento (Scharnweber et al., 2016). Para avaliar essa demanda temporal de nutrientes, estudos dendroquímicos usando a técnica μ -XRF têm se mostrado uma estratégia interessante (Gilfrich et al., 1991; Hevia et al., 2018). O perfil de concentração de elementos ao longo dos anéis das árvores usando a técnica μ -XRF também permite avaliar a resposta das árvores às condições climáticas



(Boninsegna et al., 2009) e distúrbios antrópicos (Geraldo et al., 2014; Beramendi-Orosco et al., 2013).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a concentração de S, K e Ca ao longo dos anéis de árvores de *Enterolobium contortisiliquum* (Leguminosae - Mimosoideae) com seis anos de idade provenientes de um projeto de restauração florestal pela técnica μ -XRF.

Material e métodos

Área de estudo

Uma espécie de árvore brasileira de crescimento rápido chamada *Enterolobium contortisiliquum*, com seis anos de idade, foi colhida de um projeto de restauração de floresta mista. As árvores foram plantadas na Estação Experimental de Ciências Florestais da Universidade de São Paulo (bioma Mata Atlântica), em Barra Bonita, Estado de São Paulo, Brasil (22°40'S e 48°10'W) em março de 2004. A área possui clima mesotérmico Cwa (Köppen), com precipitação anual de 1.100 mm e temperatura média anual de 23°C.

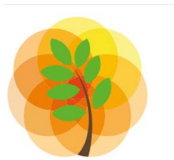
Preparação de amostras

Um disco de madeira de *Enterolobium contortisiliquum* com 2 cm de espessura foi cortado no sentido transversal do fuste a 0,30 cm acima do solo. Amostras de madeira radial transversal (63,6 mm de largura x 2 mm de espessura) foram feitas a partir do disco de madeira usando uma serra circular dupla. As amostras foram secas a 60 °C em câmara climática durante 48h. Em seguida, foram fixados em porta amostras para análise de μ -XRF.

Análise elementar XRF

A investigação exploratória para a distribuição de S, K e Ca foi realizada usando um espectrômetro μ -XRF de bancada (ORBIS PC, EDAX). O experimento consistiu em registrar varreduras de linha (32 pontos) ao longo da amostra de madeira. Os raios-X foram fornecidos por um ânodo de Rh, operando a 40 kV e 800 μ A, o diâmetro do feixe foi delimitado em 1 mm por um colimador, a XRF foi detectada por um SDD de 30 mm² e o tempo de permanência foi de 20 s por ponto.

Para distinguir o sinal de fluorescência de raios-X do ruído, um limiar foi determinado para cada elemento de acordo com a Equação 1.



$$\text{Limite(cps)} = 8.45 * \sqrt{\frac{BG_{(média)}}{t(s)}} \quad (\text{Eq. 1})$$

onde: BG = fundo estimado (para cada ponto) pelo software ORBIS sob a intensidade do elemento $K\alpha$ (cps); e t = o tempo de aquisição do espectro por ponto (s).

O espalhamento Rh $K\alpha$ Compton foi utilizado para normalizar as diferenças de intensidade de XRF causadas pela densidade da matriz ao longo do perfil da madeira (Marguí et al., 2009). A intensidade $K\alpha$ de cada elemento foi dividida pela intensidade de dispersão Rh $K\alpha$ Compton de cada ponto.

A correlação de Pearson foi utilizada para observar possíveis tendências entre a distribuição dos elementos ao longo do perfil radial analisado.

Resultados e discussões

A intensidade XRF é diretamente proporcional à concentração elementar. A concentração radial de S, K e Ca em *Enterolobium contortisiliquum* variou durante o período de crescimento da árvore (Figura 1A). O Ca apresentou a maior variação no perfil radial da madeira, o que pode representar padrões sazonais de absorção do elemento do solo, que é principalmente absorvido pelo fluxo de massa na estação chuvosa. Os maiores picos de Ca e K foram detectados no lenho inicial durante a estação chuvosa. Da mesma forma, foram observados resultados para ambos os elementos nos anéis das árvores de choupo prateado e carvalho pedunculado (Smith et al., 2014). No estudo anterior, os autores também sugeriram que a variação nas concentrações elementares pode estar associada a processos fisiológicos e anatômicos dentro das árvores.

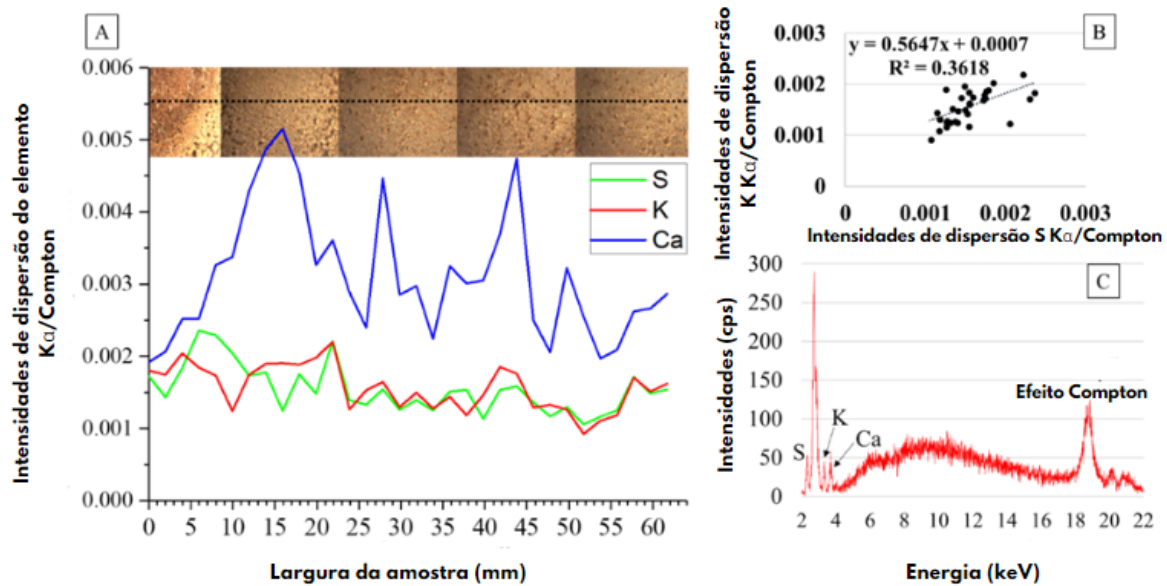
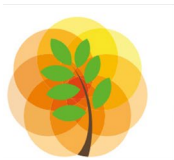


Figura 1. (A) Distribuição de S, K e Ca ao longo do perfil radial da madeira de *Enterolobium contortisiliquum* com seis anos de idade. A linha preta tracejada representa a região analisada (line scan). (B) espectro XRF e (C) regressão para K e S.

Nos primeiros anos, o *Enterolobium contortisiliquum* absorveu mais K e a absorção deste elemento diminuiu ligeiramente durante o período de crescimento. Esse achado destaca a importância da adubação K no crescimento inicial, enquanto a muda está competindo pela dominância apical e pelo suprimento de água (Sardans & Peñuela, 2007). O S apresentou o mesmo comportamento do K demonstrando relação positiva entre K e S (Figura 1B). K e S apresentaram tendência de maior presença durante o crescimento inicial e permaneceram constantes ao longo do perfil radial da madeira. Após o primeiro ano, os maiores níveis de S têm sido observados principalmente na estação seca, o que pode sugerir uma maior absorção deste elemento neste período como reserva para o próximo ano de crescimento (Barrelet et al., 2006). Na Figura 1C, onde mostra um espectro XRF registrado de um único ponto no perfil de madeira, é possível distinguir claramente os picos S, K e Ca K α e o espalhamento Compton.

Conclusões

O Ca apresentou a variação mais expressiva ao longo do perfil radial na madeira de *Enterolobium contortisiliquum*. Níveis ligeiramente mais altos de K e S ao longo do perfil radial foram observados durante o período inicial de crescimento. Além disso, o μ -XRF se mostrou uma



ferramenta adequada para monitoramento elementar não destrutivo ao longo do perfil radial em madeira.

Em conjunto, este trabalho sugere a importância da fertilização durante os estágios iniciais de crescimento. A abordagem μ -XRF aqui apresentada pode ser uma ferramenta útil para apoiar as investigações dendroquímicas de cientistas e engenheiros florestais.

Agradecimentos

Os autores agradecem muito ao Prof. Dr. Mário Tomazello Filho (ESALQ/USP) e a Diogo Werneck Gonçalves pelas importantes contribuições nesta pesquisa. Agradecemos também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Programa Multiusuário: 2016/19121-8).

Referências bibliográficas

BARRELET, T.; ULRICH, A.; RENNENBERG, H.; KRÄHENBÜHL, U. Seasonal Profiles of Sulphur, Phosphorus, and Potassium in Norway Spruce Wood. *Plant Biology*, v. 8, p. 462-469, 2006. <http://dx.doi.org/10.1055/s-2006-924044>

BARROS, N.F.; NEVES, J.C.L.; NOVAIS, R.F. Fertilization in native species reforestation. In: Gonçalves, J.L.M.; Benedetti, V. (Org.). *Forest nutrition and fertilization*. IPEF. ed.2, Piracicaba, SP. 2004. p.347-379.

BERAMENDI-OROSCO, L.E. et al. Correlations between metals in tree-rings of *Prosopis juliflora* as indicators of sources of heavy metal contamination. *Applied Geochemistry*, v. 39, p. 78-84, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.10.003>

Boninsegna, J.A. et al. Dendroclimatological reconstructions in South America: A review. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, v. 281, p. 210-228, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.07.020>

GERALDO, S.M.; CANTERAS, F.B.; MOREIRA, S. Biomonitoring of environmental pollution using growth tree rings of *Tipuana tipu*: Quantification by synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 95, p. 346-348, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2013.03.012>

GILFRICH, J.V. et al. X-ray fluorescence analysis of tree rings. *X-Ray Spectrometry*, v. 20, p. 203-208, 1991. <https://doi.org/10.1002/xrs.1300200410>

HEVIA, A. et al. 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*, v. 625, p. 220-232, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.229>.

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. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.11.011>

SARDANS, J.; PEÑUELAS, J. Drought changes phosphorus and potassium accumulation patterns in an evergreen Mediterranean forest. *Ecological Society, Functional Ecology*, v. 21, p. 191-201, 2007. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2435.2007.01247.x>

SCHARNWEBER, T.; HEVIA, A.; BURAS, A.; VAN DER MAATEN, E.; WILMKING M. 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*, v. 566-567, p. 1245-1253, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.182>.



SMITH, K.T. et al. Dendrochemical patterns of calcium, zinc, and potassium related to internal factors detected by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Chemosphere*, v. 95, p. 58-62, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.017>

VAN MAARSCHALKERWEERD, M.; HUSTED, S. Recent developments in fast spectroscopy for plant mineral analysis. *Frontiers in Plant Science*, v. 6, p. 1-14, 2015. <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.00169>

