



CARLOS VICTOR LIMA DE ALBUQUERQUE

**VARIAÇÃO DOS TEORES DE P, Ca E K EM FOLHAS DE
INGA SP., SERRAPILHEIRA E SOLOS EM ÁREAS DE
NINHAIS DE GARÇA-VAQUEIRA E RELAÇÃO DOS
RESULTADOS OBTIDOS VIA PXRF E ICP OES**

Lavras - MG

2023

CARLOS VICTOR LIMA DE ALBUQUERQUE

**VARIAÇÃO DOS TEORES DE P, Ca E K EM FOLHAS DE
INGA SP., SERRAPILHEIRA E SOLOS EM ÁREAS DE
NINHAIS DE GARÇA-VAQUEIRA E RELAÇÃO DOS
RESULTADOS OBTIDOS VIA PXRF E ICP OES**

Monografia apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do Curso
de Ciências Biológicas, para a
obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Sérgio Henrique Godinho Silva

Orientador

Prof. Dr. Marco Aurélio Leite Fontes

Coorientador

LAVRAS-MG

2023

CARLOS VICTOR LIMA DE ALBUQUERQUE

**VARIAÇÃO DOS TEORES DE P, Ca E K EM FOLHAS DE
INGA SP., SERRAPILHEIRA E SOLOS EM ÁREAS DE
NINHAIS DE GARÇA-VAQUEIRA E RELAÇÃO DOS
RESULTADOS OBTIDOS VIA PXRF E ICP OES**

**VARIATION OF P, Ca AND K IN LEAVES OF INGA SP.,
LITTER AND SOILS INSIDE AREAS COLONIES OF
CATTLE EGRET AND RELATIONSHIP OF THE
RESULTS OBTAINED VIA PXRF AND ICP OES**

Monografia apresentada à
Universidade Federal de Lavras,
como parte das exigências do Curso
de Ciências Biológicas, para a
obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 08 de Março de 2023.

DR. ALOYSIO DE SOUZA MOURA UFLA

DRA. LÍVIA BOTELHO UFLA

PROF. DR. SÉRGIO HENRIQUE GODINHO SILVA

ORIENTADOR

PROF. DR. MARCO AURÉLIO LEITE FONTES

COORIENTADOR

LAVRAS -MG

2023

RESUMO

Os ninhais de garça-vaqueira, cujas excreções são compostas principalmente por fósforo (P) e nitrogênio (N), podem alterar a composição química do solo e da camada de serrapilheira subjacentes e, conseqüentemente, influenciar a absorção de nutrientes pelas plantas ali presentes. O surgimento de equipamentos portáteis de fluorescência de raios-X (pXRF), que conseguem determinar a composição elementar de solos, folhas e outros materiais com rapidez, baixo custo e mínimo preparo de amostras, pode contribuir para essas avaliações. Entretanto, ainda existem poucos trabalhos comparando seus resultados com aqueles do método padrão (digestão ácida da amostra e leitura por Plasma por Acoplado Indutivamente (ICP OES)). Portanto, este estudo tem por objetivos analisar os teores dos nutrientes Ca, P e K em folhas de Ingá, serrapilheira e solos, de áreas com influência direta, onde se encontram os ninhais de garça-vaqueira, e em áreas sem influência, onde não se encontram os ninhais, e comparar os resultados obtidos por pXRF e por ICP-OES, avaliando a capacidade do pXRF substituir, pelo menos parcialmente, a quantidade de amostras analisadas via ICP OES. O estudo foi realizado em uma área de ninhal de garça-vaqueira e de recuperação ambiental, localizada na Universidade Federal de Lavras, no município de Lavras, Minas Gerais. As amostras de folhas de Ingá, serrapilheira e solo, foram coletadas em 6 locais, 3 deles com influência direta e 3 sem influência dos ninhais, com 3 repetições de cada ponto. Para as análises de folhas de *Inga* sp., serrapilheira e de solos foi coletado um total de 18 amostras, sendo 6 amostras de folhas saudáveis, 6 de serrapilheira e 6 amostras de solo (0-20cm de profundidade). As amostras de folha e serrapilheira foram secas, moídas e lidas em pXRF Tracer 5g (Bruker) antes de passarem por digestão ácida e leitura via ICP-OES. Enquanto para amostras de solos foram peneiradas em malha de 2 mm, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA), para posteriormente serem lidas em pXRF e encaminhadas para análises para a determinação de textura, fertilidade e teor de matéria orgânica do solo. Diante da média de Scott-Knott os teores de P, Ca e K, presentes nas folhas e na serrapilheira foram superiores em áreas sem influência em relação às áreas de influência direta. Enquanto, nas amostras solo dos pontos P1 e P3, o teor de P foi superior em área de influência direta em relação a área sem influência, indicando uma diferença significativa. Os resultados dos teores de P, K e Ca obtidos via pXRF e ICP OES apresentaram alta correlação, indicando que o equipamento pXRF possui resultados consistentes. Portanto, os excrementos de garças-vaqueiras não influenciaram diretamente a quantidade P, Ca e K presente nas folhas do Ingá e na serrapilheira. No solo somente o teor de P apresentou influência. Os resultados de pXRF e ICP OES apresentaram alta correlação, indicando que o pXRF pode substituir, pelo menos parcialmente, análises do ICP OES, podendo ser uma ferramenta para agilizar trabalhos futuros e contribuir para a rápida caracterização de folhas, serrapilheira e solo.

Palavras-chave: Ninhal Garça-vaqueira. *Inga* sp.. Tecido vegetal. Matéria orgânica. Solos tropicais. Excretas. Digestão ácida. Sensores próximos.

ABSTRACT

Cattle egret nests, whose excretions are mainly composed of phosphorus (P) and nitrogen (N), can change the chemical composition of the underlying soil and litter, besides consequently influence the absorption of nutrients by plants. The emergence of portable X-ray fluorescence (pXRF) equipment, which can determine the elemental composition of soils, leaves and other materials quickly, at low cost and with minimal sample preparation, can contribute to such assessments. However, there are still few works comparing pXRF results with those of the standard method (acid digestion of the sample and analysis by Inductively Coupled Plasma (ICP OES)). Therefore, this study aims to analyze the contents of Ca, P and K in *Inga sp.* leaves, litter and soils, in areas with direct influence of cattle egret nests, and in areas without influence, where there is no nesting, and compare the results obtained by pXRF and by ICP OES, evaluating the ability of pXRF to replace, at least partially, the amount of samples analyzed via ICP OES. The study was carried out in a cattle egret nesting and environmental recovery area, located at the Federal University of Lavras, in the municipality of Lavras, Minas Gerais. Samples of *Inga* leaves, litter and soil were collected in 6 locations, 3 of them with direct influence and 3 without influence of nesting, with 3 repetitions of each point. For the analysis of leaves of *Inga sp.*, litter and soils, a total of 18 samples were collected, 6 from healthy leaves, 6 from litter and 6 from soil (0-20cm depth). Leaf and litter samples were dried, ground and analyzed by a pXRF Tracer 5g (Bruker) before undergoing acid digestion and reading via ICP OES. For soil samples, they were sieved in a 2 mm mesh, obtaining air-dried fine earth (TFSA), to later be read by pXRF. Subsequently, these same samples were used for determination of soil texture, fertility and organic matter content. Regarding Scott-Knott mean test, the contents of P, Ca and K present in the leaves and litter, were higher in areas without influence than in the areas of direct influence. In soils, only P content at points P1 and P3, were higher in the area of direct influence than in the area without influence, indicating a significant difference. The results of P, K and Ca contents obtained via pXRF and ICP OES showed high correlation, indicating that the pXRF has consistent results. Therefore, cattle egret excrements did not directly influence the amount of P, Ca and K present in the leaves of *Inga sp.* and litter. In the soil, only P content was influenced. In relation to the pXRF and ICP OES, their results, showed a high correlation, indicating that pXRF can replace, at least partially, ICP OES analyses, and may be a tool to facilitate future work, contributing to the rapid characterization of leaves, litter and soil samples.

Keywords: Cattle egret nesting. *Inga sp.* Plant tissue. Organic matter. Tropical soils. Excrements. Acid digestion. Proximal sensors.

Sumário

1. Introdução.....	7
2. Referencial Teórico	7
2.1. Solos.....	7
2.2. Determinação de elementos químicos por ICP OES	8
2.3. Determinação de elementos químicos por pXRF	9
2.4. Garça-Vaqueira (<i>Bulbulcus ibis</i>)	10
2.5. <i>Inga</i> sp.....	11
3. Material e Métodos	11
3.1. Área de estudo	11
3.2. Análise via pXRF.....	12
3.3. Análise via ICP OES.....	13
3.3.1. Preparação para a análise foliar.....	13
3.3.1.2. Digestão das amostras	14
3.4. Análises estatísticas	14
4. Resultados e Discussão.....	15
4.1. Teor de fósforo nas folhas, serrapilheira e solo	15
4.2. Teor de potássio nas folhas, serrapilheira e solo.....	17
4.3. Teor de cálcio nas folhas, serrapilheira e solo	18
4.4. Correlação entre os resultados via pXRF e ICP OES.....	22
5. Conclusão	26
6. Referências Bibliográficas.....	27

1. INTRODUÇÃO

Em ninhais de garça-vaqueira (*Bubulcus ibis*), cujas excreções são compostas majoritariamente por P e N, podem alterar a composição química do solo subjacente (Barbosa Filho et al., 2009). Além disso, cascas de ovos e outros materiais podem contribuir para o aumento de demais nutrientes aos solos. Conseqüentemente, esses aumentos podem melhorar a fertilidade dos solos e a nutrição das árvores locais.

O *Inga sp.* é uma árvore frutífera, o solo em que ela está inserida, ela auxilia na melhora de fixação de nitrogênio no solo, podendo também ajudar no crescimento de outras plantas ou culturas próximas. Assim como suas folhas que possuem flavonóides e polifenóis, sendo utilizadas na medicina popular.

O estudo do solo é uma ciência de campo e de laboratório, pois o solo, é por natureza, um contínuo tridimensional, temporalmente dinâmico e espacialmente anisotrópico, tanto vertical como lateralmente. Com o avanço tecnológico, surgiram equipamentos portáteis de fluorescência de raios-X (pXRF), que possibilitam determinar a composição elementar de solos, folhas e outros materiais (Silva et al., 2020). Esse equipamento é capaz de detectar elementos do Mg ao U na Tabela Periódica, sendo que, dentre os macro e micronutrientes, apenas N e B não são detectados. Entretanto, ainda existem poucos trabalhos comparando os resultados do pXRF com o método mais utilizado: digestão ácida seguida por leitura por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP), principalmente em folhas de espécies arbóreas nativas.

Portanto, este estudo tem por objetivos analisar os teores dos nutrientes Ca, P e K em folhas de Ingá, serrapilheira e solos, de áreas com influência direta, onde se encontram os ninhais de garça-vaqueira, e em áreas sem influência, onde não se encontram os ninhais, e comparar os resultados obtidos por pXRF e por ICP OES, avaliando a capacidade do pXRF substituir, pelo menos parcialmente, a quantidade de amostras analisadas via ICP OES.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Solos

O solo, além de ser um meio insubstituível para a agricultura, constitui um componente vital de processos e ciclos ecológicos; um depósito para acomodar resíduos; um melhorador de qualidade da água; um meio efetivo para a recuperação biológica; um suporte da infraestrutura urbana, rodoviária e industrial; sendo ainda um meio onde arqueólogos conseguem investigar a história cultural e desenvolvimento de espécies (Miller, 1993). O conhecimento detalhado da composição física, química, mineralógica e biológica dos solos, bem como sua distribuição geográfica, é fundamental para determinar os usos e limitações potenciais e o manejo adequado para cada condição (Resende et al., 2014). Portanto, a classificação do solo e sua distribuição na paisagem são fatores cruciais para planejar e desenvolver diversas atividades agrícolas e não agrícolas.

Para classificar os solos em diferentes níveis categóricos, além da avaliação *in situ*, geralmente são necessárias análises laboratoriais para determinar atributos como textura, fertilidade, mineralogia, entre outros (Chakraborty et al., 2019). A maioria dos procedimentos laboratoriais tradicionais, no entanto, demanda custo financeiro, tempo e reagentes químicos, sendo, portanto, caro além de produzir resíduos químicos (Weindorf et al., 2014).

A fertilidade do solo tem sido conceituada como "a capacidade do solo de ceder elementos essenciais às plantas" (Raij, 1981; Braga, 1983). Alguns autores (Malavolta, 1976; Raij, 1981) acrescentam que esta capacidade, para não apresentar limitações, deva ser mantida durante todo o crescimento e desenvolvimento da planta, mesmo que esta deixe de absorver ou utilizar nutrientes numa determinada fase de seu ciclo. A maior parte dos nutrientes absorvidos pelas plantas retorna ao solo pela queda dos componentes senescentes da parte aérea e sua posterior decomposição. Esses fragmentos orgânicos, ao caírem sobre o solo, formam uma camada denominada serrapilheira, que compreende folhas, caules, frutos, flores, bem como restos de animais e material fecal. Uma vez depositada sobre o solo, a serrapilheira protege-o contra a erosão, além de tornar-se uma fonte potencial de energia para as espécies consumidoras do ecossistema, ao participarem da ciclagem de nutrientes (Neto et al., 2001).

2.2. Determinação de elementos químicos por ICP OES

Os métodos tradicionais de laboratório para análise elementar do solo e de outros materiais incluem digestão ácida da amostra e leitura do extrato por métodos como a

espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES), espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP AES), espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP MS) e espectrometria de absorção atômica (AAS) (Shi et al., 2014; Soodan et al., 2014). A análise foliar de culturas tem sido tradicionalmente realizada por digestão úmida de amostras de folhas secas em estufa e moídas em condições de laboratório (Miller, 1998; Isaac, 1998). Embora esses métodos convencionais sejam amplamente reconhecidos e precisos, eles são demorados, caros, destrutivos das amostras e contribuem para a geração de resíduos químicos (Wang et al., 2015).

Em um estudo feito por Faria et al. (2022), para a determinação de Fe em fertilizantes, utilizando as técnicas, ICP OES e FAAS, o método ICP OES, apresentou bom resultado em determinar o teor de Fe presente no fertilizante, porém demonstrou que o custo da operação é alto, por exemplo, gera maior gasto devido ao custo do gás argônio que opera sob alta vazão para manter o plasma de argônio e resfriar as paredes da tocha de quartzo, assim como o preparo de amostra demorado, requer todo cuidado devido as diluições que devem ser feitas para alcançar a faixa de ppm.

Com isso, nas últimas duas décadas, a espectrometria portátil de fluorescência de raios X (pXRF) tem sido uma ferramenta importante e inovadora na ciência do solo (Weindorf, 2014; Ribeiro, 2017).

2.3. Determinação de elementos químicos por pXRF

Os avanços tecnológicos possibilitaram o surgimento de equipamentos portáteis de fluorescência de raios-X (pXRF), que se mostraram um método preciso, acurado, de baixo custo, rápido, não destrutivo de amostras e ecologicamente correto para determinar a composição elementar de solos e de outros materiais (Radu; Diamond, 2009; Zhu; Weindorf; Zhang, 2011; Bastos; Melquiades; Biasi, 2012; Weindorf et al., 2012a; Weindorf et al., 2012b Weindorf et al., 2014a; Weindorf et al., 2014b; Stockmann et al., 2016a, 2016b).

Esse equipamento emite feixes de raios-X de alta energia que causam o deslocamento de elétrons das órbitas internas para as externas dos átomos quando atingidos pelos raios-X. Na sequência, os elétrons deslocados retornam às suas órbitas originais emitindo uma fluorescência característica de cada elemento químico, por estar relacionada ao número atômico do elemento. Assim, em poucos segundos o equipamento

é capaz de determinar o conteúdo total dos elementos da Tabela Periódica entre Mg e U, permitindo sua utilização tanto em campo quanto em laboratório (Weindorf; Bakr; Zhu, 2014).

Através das informações coletadas por essas metodologias em associação com modelos matemáticos, é possível prever diversas propriedades do solo. Entre suas muitas aplicações, o pXRF tem sido usado para prever pH (Sharma et al., 2014), capacidade de troca catiônica (Sharma et al., 2015) e textura (Zhu et al., 2011; Silva et al., 2020).

Para análises quantitativas de teores de elementos químicos em tecidos vegetais, recomenda-se a obtenção de um material em pó fino após secagem em estufa (60 °C) (Marguí & Van Grieken, 2013) garantindo uma amostra mais homogênea, porém, não há consenso sobre o tamanho das partículas. Os mesmos fatores que influenciam a análise do solo via pXRF (Weindorf et al. 2014; Ravansari et al. 2020; Parsons et al. 2013; Ribeiro et al. 2017) também impactam a análise de tecidos vegetais, tais como: teor de água; tamanho de partícula, espessura da amostra, tempo de varredura e interferência espectral (Zhou et al. 2020).

Em um estudo realizado por Ribeiro et al. (2021), para análise de folhas de espinafre e de Post Oak, avaliando o material vegetal seco em estufa e moído, a espessura da amostra deve ser fortemente considerada. Este trabalho sugere que pelo menos 1 cm de espessura é necessário para leituras precisas; grossura > 1 cm é desejável.

A análise de pXRF tem inúmeras vantagens sobre os métodos tradicionais de laboratório, incluindo assim 5 delas: a necessidade de preparação mínima da amostra; não são necessários reagentes químicos; permite análises *in situ* e *ex situ*; aquisição rápida, confiável e econômica de dados e em uma única varredura, vários atributos podem ser medidos ou previstos com alta precisão (Sarkhot et al. 2011; Viscarra Rossel et al. 2011; Weindorf et al. 2012; Wang et al. 2015).

2.4. Garça-Vaqueira (*Bulbulcus ibis*)

A garça-vaqueira (*Bulbulcus ibis*) é uma espécie que originalmente ocorria apenas na África, Ásia e no sul da Espanha, porém se espalhou pelo mundo acompanhando a expansão do gado. Foi primeiramente observada na América do Sul em 1877 e no Brasil em 1964, na ilha de Marajó (Sick, 1965). É um dos poucos vertebrados que se encontra em expansão geográfica, devido ao aumento global de áreas dedicadas à criação de gado

(Rice, 1956). É encontrada forrageando em pastos, quase sempre associada ao gado (Sick, 2001), se alimentando das presas espantadas pelo gado, o que aumenta consideravelmente a sua eficiência energética (Thompson et al., 1982).

Apesar de ser o ardeídeo que possui os hábitos mais terrestres, provavelmente é uma das espécies que mais contribui para o aporte alóctone de nutrientes aos corpos de água doce. Isso se dá pelo seu comportamento, pois se alimenta de artrópodes e pequenos vertebrados em áreas de pasto, retornando para suas áreas de dormida ao final do dia, que frequentemente se localizam à beira d'água, como árvores e bancos de macrófitas aquáticas (Sick, 2001).

2.5. *Inga* sp.

Ingás são árvores frutíferas que pode ser encontrada na América Central e do Sul e esta espécie possui diversas propriedades que a tornaram interessante para variados estudos. Pertence à família Leguminosae e seu plantio melhora a fixação de nitrogênio e auxilia o crescimento de outras espécies vegetais (Nichols & Carpenter, 2006), além de aumentar da infiltração de água quando combinada com a cultura do café (Canavo et al., 2011). As folhas de *Inga* sp. possuem diversas propriedades e são utilizadas na medicina popular contra inflamações e diarreias. As folhas são ricas em substâncias como flavonóides e polifenóis. Vários estudos sobre a extração desses compostos, atividade antioxidante e atividades biológicas, como antifúngica, são relatados na literatura (Johann et al., 2010; Silva et al., 2011).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Área de estudo

Os pontos (Figura 1) de ninhais de garça-vaqueira foram localizados e estudados, em uma área de recuperação ambiental dentro da Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras-MG, com as seguintes coordenadas (21°13'39.85''S, 44°58'41.17''W, 917m). O clima da área estudada, segundo a classificação climática de Köppen é do tipo CWA, com precipitação média anual de 1.529,7 mm e temperatura média anual de 19,4°C (Zuffi et al., 2020). Tais locais, se encontram às margens de lagos, sendo os solos subjacentes de textura média (franco arenoso) a textura argilosa.

Figura 1. Visão área dos 3 pontos de coleta.



Fonte: Google Imagens.

Para as análises de folhas de *Inga* spp. e de solos foi coletado um total de 18 amostras, sendo 6 amostras de folhas saudáveis, 6 de serrapilheira e 6 amostras de solo (0-20cm de profundidade). Amostras de folhas de Ingá e de solos foram coletadas em 6 locais, 3 deles com influência direta e 3 sem influência dos ninhais de garça-vaqueira, com 3 repetições de cada ponto.

As amostras de folhas foram secas, moídas e lidas em pXRF Tracer 5g (Bruker) antes de passarem por digestão ácida e leitura via ICP-OES. As amostras de solos foram peneiradas em malha de 2 mm, obtendo-se a terra fina seca ao ar (TFSA), para posteriormente serem lidas em pXRF Tracer 5g (Bruker) (detalhado na seção abaixo). Na sequência, essas mesmas amostras foram encaminhadas para análises de rotina para a determinação de textura, fertilidade e teor de matéria orgânica do solo.

3.2. Análise via pXRF

As amostras de solo, de folhas e de serrapilheira foram analisadas por um pXRF (Bruker® modelo Tracer 5g) que contém um tubo de raios X de Rh de 4W, 15-50 keV e 5-100- μ A, detector de desvio de silício (SDD) com uma resolução de <145 eV. Todas as amostras foram analisadas em triplicata, por 60 segundos no modo Soil e no modo Plants, para solos e folhas/serrapilheira, respectivamente, e utilizando o software Geochem, conforme Weindorf e Chakraborty (2016) e Silva et al. (2021). A precisão do equipamento foi avaliada por meio de comparações de conteúdos elementares presentes em amostras certificadas pelo fabricante do pXRF (check sample - CS) e amostras

certificadas pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) com conteúdos elementares obtidos pelo pXRF (Figura2) para tais elementos como P, Ca e K.

Figura 2. Equipamento de pXRF utilizado no estudo.



Fonte: Do autor.

3.3. Análise via ICP OES

3.3.1. Preparação para a análise foliar

O preparo de amostras das folhas, passou por 4 etapas: lavagem, secagem, moagem e armazenagem. As amostras foram lavadas com água de torneira e água ultra pura, posteriormente com detergente neutro e novamente com água ultra pura.

Posteriormente, as folhas foram secas primeiramente ao ar, sobre superfície plástica limpa e à sombra. Então foram embaladas em sacos de papel etiquetados e colocadas para secar em estufa com circulação forçada de ar em temperaturas variando de 65 a 70°C até atingirem peso constante. A temperatura não ultrapassou 70°C, para se evitar a perda de nutrientes.

A etapa seguinte, foi a moagem, realizada em moinhos tipo Willey, com facas e câmara de aço inoxidável e com peneiras de 0,5 ou 1mm de diâmetro (20-40mesh), visando assegurar a homogeneização da amostra.

3.3.1.2. Digestão das amostras

Para a realização da digestão por via úmida anterior à leitura do extrato via ICP, as amostras foram solubilizadas com a mistura dos ácidos nítrico e perclórico (relação 4:2). Este método foi realizado para determinação dos nutrientes P, K e Ca.

O procedimento para realização da digestão das amostras consistiu em transferir 500 mg de material vegetal seco e moído para o tubo digestor, adicionar a mistura ácida supracitada e deixar em repouso por aproximadamente 12 horas (digestão prévia).

Utilizando um sistema de digestão em bloco de aquecimento, as amostras foram digeridas em três etapas: i) aquecimento a 120°C por 30 min; ii) aquecimento a 160°C por 40 min; e iii) aquecimento a 210°C por 20 min. Essa temperatura foi mantida até se obterem fumos brancos de HClO e o extrato se apresentar incolor. Após resfriamento o volume foi completado para 25 mL com água deionizada. As amostras foram analisadas usando um ICP-OES Spectro modelo Blue (Spectro Analytical Instruments Inc., Kleve, Alemanha).

3.4. Análises estatísticas

Para as análises dos teores de Ca, P e K foram calculados os valores de média, coeficientes de determinação e de correlação, além do teste de médias de Scott-Knott, a 5% de significância, para os resultados obtidos via ICP e pXRF. Os cálculos de coeficiente de correlação (R) e coeficiente de determinação (R²) foram realizados conforme abaixo.

Coeficiente de Correlação:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \bar{x}^2][\sum_{i=1}^n y_i^2 - n \bar{y}^2]}}$$

Onde n, x e y indicam o número de amostras e a respectiva média de cada variável Xi e Yi.

Coeficiente de Determinação:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y}_i)^2}$$

Onde, Y_i , \hat{Y}_i e \bar{Y}_i indicam o observado, o previsto e a média da variável alvo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Teor de fósforo nas folhas, serrapilheira e solo

O teor de fósforo nas folhas de *Inga* sp., utilizando da média total, em locais sem influência dos ninhais de garça-vaqueira foi maior do que em relação aos locais de influência direta, ao contrário do esperado (Tabela 1). De acordo com Gomes & Braga (1980), deve ser lembrado que a quantidade de P absorvido pelas plantas, além de ser afetada por fatores edáficos, pode variar, também, em função de diferenças em capacidade de extração do nutriente do solo entre espécies ou cultivares, assim como a fase de crescimento das plantas (Fageria, 1990) e de outras características, tais como a densidade e volume radicular e mudanças químicas na interface solo-raiz (Barber, 1979).

Dentre os nutrientes, o fósforo (P) é um macronutriente, componente estrutural de macromoléculas, como ácidos nucleicos e fosfolipídeos e, também, da adenosina trifosfato (ATP). Entretanto, é geralmente encontrado em baixa quantidade disponível para as plantas nos solos brasileiros, por estes serem acentuadamente intemperizados, com baixa capacidade de troca catiônica (CTC) e alta adsorção aniônica (Resende et al., 2014).

Pontos	ICP OES folha (mg kg ⁻¹)	pXRF folha (%)	ICP OES Sp. (mg kg ⁻¹)	pXRF Sp. (%)	Fertilidade solo (mg dm ⁻³)	pXRF solo (%)
P1 Direto	0,1519	0,0917	0,1204	0,0585	63,29	427

P1 Indireto	0,1897	0,1106	0,1207	0,0786	20,88	339
P2 Direto	0,2198	0,1191	0,0898	0,0676	3,12	291
P2 Indireto	0,2364	0,1161	0,1246	0,1020	5,27	281
P3 Direto	0,1913	0,1020	0,2261	0,1090	145,51	506
P3 Indireto	0,2638	0,1249	0,1042	0,0479	3,33	273

Tabela 1. Média dos resultados do elemento Fósforo (P) em folhas, serrapilheira (Sp.) e solos provenientes das análises via pXRF e ICP OES das amostras coletadas em locais com influência direta e indireta dos ninhais de garça-vaqueira.

Em relação ao teor de P presente no solo, em dois pontos (P1 e P3) de influência direta, os teores de P foram maiores em relação aos locais sem influência, ou seja, esse fósforo está disponível no solo, porém não sendo absorvido pelas plantas e incorporado às folhas. Isso pode ser justificado, conforme Mahtab et al. (1971), pelo fósforo movimentar-se predominantemente por difusão até à superfície das raízes, na qual ocorre sua absorção. Assim como Goedert et al. (1986) apontam, os fatores genéticos da planta, a extensão do sistema radicular, o conteúdo de água e a concentração de P na solução do solo estão relacionados à difusão e conseqüentemente à absorção desse elemento pela planta.

Assim como os fatores supracitados, a quantidade e poder-tampão de P que regulam o equilíbrio entre o P-lábil e o P-solução influenciam a concentração e quantidade de P na parte aérea das plantas (Kamprath & Watson, 1980; Bahia Filho, 1982; Muniz et al., 1985 e Fonseca, 1987). Os principais atributos do solo que refletem esses fatores são: teor de argila (Lopes & Cox, 1979 e Novais & Kamprath, 1979), matéria orgânica (Bahia Filho, 1982) e teor de água no solo (Silveira & Moreira, 1990).

Os teores de P obtidos pelo ICP-OES foram sempre superiores aos teores obtidos pelo pXRF nas folhas e na serrapilheira, possivelmente pela digestão completa desses compartimentos favorecer a quantificação de todo o P presente no material analisado. Por outro lado, as análises via pXRF só abrangem uma porção das amostras (em torno de 8 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade).

Quanto às análises de solo, os teores bem maiores de P no solo obtido por pXRF em relação ao da análise de fertilidade é consequência da análise de fertilidade exprimir apenas o P disponível para as plantas e não o P total, isto é, aquele presente também na estrutura dos minerais e da matéria orgânica do solo.

4.2. Teor de potássio nas folhas, serrapilheira e solo

Diante dos resultados (Tabela 2), utilizando da média total, o teor de potássio nas folhas de *Inga* sp., em dois pontos (P1 e P2) de sem influência, foram maiores em relação aos pontos de influência direta, e no ponto 3, os resultados foram semelhantes. A partir disso, pode-se observar que nos pontos onde o teor de K presente na folha foram maiores, ocorreu o mesmo no solo como na serrapilheira, podendo deduzir que nesse caso há uma relação direta, entre a quantidade encontrada no solo e a absorção das raízes até a folha. Segundo Meurer (2006), o K é o cátion mais abundante nos tecidos vegetais, sendo absorvido da solução do solo em grandes quantidades pelas raízes na forma do íon K⁺. Este nutriente, porém, não faz parte de nenhuma estrutura ou molécula orgânica, sendo encontrado como cátion livre ou adsorvido, o que o torna facilmente trocável das células ou dos tecidos, com alta mobilidade intracelular.

Em um estudo conduzido por Zuffi et al. (2020), na mesma área deste estudo, mas sobre a alteração da composição química do solo em locais de defecação da *B. ibis*, foram relatados que somente o potássio (K) apresentou uma diferença significativa entre os locais com influência direta e sem influência, e os demais elementos químicos não apresentaram diferença significativa.

Pontos	ICP OES folha (mg kg ⁻¹)	pXRF folha (%)	ICP OES Sp. (mg kg ⁻¹)	pXRF Sp.(%)	Fertilidade Solo (mg dm ⁻³)	pXRF Solo (%)
P1 Direto	0,8890	0,6426	0,3434	0,1435	48,56	4,527
P1 Indireto	1,1859	0,7416	0,4560	0,2196	116,12	4,457
P2 Direto	1,4608	1,0042	0,1821	0,0947	59,79	1,829
P2 Indireto	2,2670	1,3020	0,2339	0,1317	110,99	2,264
P3 Direto	1,3412	0,9051	0,8178	0,3826	222,91	2,264

P3 Indireto	1,3241	0,7271	0,5396	0,2082	42,98	3,476
--------------------	--------	--------	--------	--------	-------	-------

Tabela 2. Média dos resultados do elemento Potássio (K) em folhas, serrapilheira (Sp.) e solos provenientes das análises via pXRF e ICP OES das amostras coletadas em locais com influência direta e sem influência dos ninhais de garça-vaqueira.

Diante disso, conforme Reichenbach (1972), o K trocável é liberado rapidamente porque envolve simplesmente reações de troca na superfície dos colóides. Por outro lado, o K não-trocável é liberado com maior dificuldade, porque são envolvidas, além das reações de troca, a expansão das argilas, quando presentes, e a difusão do elemento de posições entre as camadas da argila até a superfície externa.

Em relação a liberação do K estrutural, segundo Schroeder (1979), envolve mecanismos de dissolução dos minerais primários, variável de acordo com o tipo de mineral. Devido a este equilíbrio entre as formas de K no solo que a concentração deste elemento na solução do solo tende a ser mantida quando as raízes de uma planta estão absorvendo o nutriente do solo (Diest, 1979).

Com isso, Schroeder (1975), reitera que o potássio que está em imediato equilíbrio com aquele da solução do solo é denominado de fator de quantidade, porque é esta fração do K do solo que determina a quantidade do nutriente que pode ser liberada para as raízes, via solução, durante o período em que a planta o está absorvendo. Já o K na solução do solo é denominado de fator intensidade, porque determinada a velocidade de absorção do elemento pela planta em um dado momento, embora represente uma porção em quantidade muito pequena do K disponível.

Assim como Diest (1979), em que ele afirma que a capacidade de um solo em manter uma dada concentração de K^+ na solução quando este é absorvido pelas plantas constitui o fator capacidade, ou seja, o poder tampão de potássio, que é definido por Mielzniczuk (1982), a relação entre a quantidade de K que está em imediato equilíbrio com a solução e a concentração deste nutriente na solução do solo.

4.3. Teor de cálcio nas folhas, serrapilheira e solo

Diante dos resultados (Tabela 3), utilizando da média total, o teor de cálcio nas folhas de *Inga* sp., nos três pontos (P1, P2 e P3) sem influência, foram maiores em relação aos pontos de influência direta. Na serrapilheira, os teores de Ca foram maiores nos pontos P2 e P3 de influência direta em relação aos mesmos pontos sem influência, sendo

que no ponto 1, o teor de Ca foi maior no local sem influência. Nos solos, os teores de Ca, foram maiores nos pontos P1 e P3 sem influência em relação aos pontos de influência direta.

Pontos	ICP OES folha (mg kg ⁻¹)	pXRF folha (%)	ICP OES Sp. (mg kg ⁻¹)	pXRF Sp.(%)	Fertilidade solo (mg dm ⁻³)	pXRF solo (%)
P1 Direto	1,9846	1,2346	4,0542	2,0362	2,71	5,3842
P1 Indireto	2,1399	1,3298	4,8139	2,9518	10,23	2,3855
P2 Direto	1,5261	0,9808	4,2452	3,2877	7,65	7,9785
P2 Indireto	2,4239	1,3131	4,1099	3,5112	5,98	1,7768
P3 Direto	0,9557	0,7434	3,2606	2,1746	3,36	5,3531
P3 Indireto	1,9174	1,1767	1,5693	0,9874	5,46	8,4784

Tabela 3. Média dos resultados de folhas, serrapilheira e solo do elemento Cálcio (Ca) das análises via pXRF e ICP OES das amostras coletadas em locais com influência direta e sem influência dos ninhais de garça-vaqueira.

De acordo com Marschener (1986) e White (1998), o Ca geralmente encontra-se em baixa concentração nos solos ácidos, que são típicos do território brasileiro. Tal nutriente participa nas funções estruturais, osmóticas e de mensageiro citoplasmático. Além disso ele é um nutriente com papel preponderante no crescimento radicular das plantas (Ritchey et al., 1982). Segundo Quaggio (2000), a absorção de Ca ocorre apenas nas partes mais novas, ainda não suberizadas das raízes, havendo assim a necessidade de absorção contínua desse nutriente para assegurar o desenvolvimento do sistema radicular, o que implica que o cálcio deve estar distribuído adequadamente no solo.

Como é de conhecimento biológico, o cálcio é absorvido em sua forma divalente: Ca⁺² e sua entrada na raiz parece estar restrita à região apical da mesma. Por isso, há grande importância na distribuição do Ca no perfil do solo, ou seja, torna-se necessária uma distribuição maior ao longo do perfil para que haja maior possibilidade do Ca entrar

em contato com a coifa, ou seja, a sua absorção ocorre de forma passiva, seguindo o fluxo de água do solo a raiz. Entretanto, a sua absorção pode ser diminuída pelo excesso de outro íon em estudo nesse caso, o potássio.

Com isso, diante do resultado do teste de médias de Scott-Knott é possível observar que na folha houve uma diferença significativa no teor de Cálcio, tanto via pXRF quanto no ICP-OES, sendo que o teor de Cálcio foi maior em locais sem influência dos ninhais de garça-vaqueira. Isso ocorreu também para o teor de Fósforo, só que apenas via ICP-OES. Além disso, no solo, ocorreu uma diferença significativa no teor de Fósforo, nos dois métodos utilizados, em que o teor de Fósforo foi maior em locais de influência de direta, indicando que possivelmente as excretas da garça-vaqueira alteraram a composição química do solo. A seguir, os gráficos utilizando o teste de Scott-Knott:

GRÁFICO 1

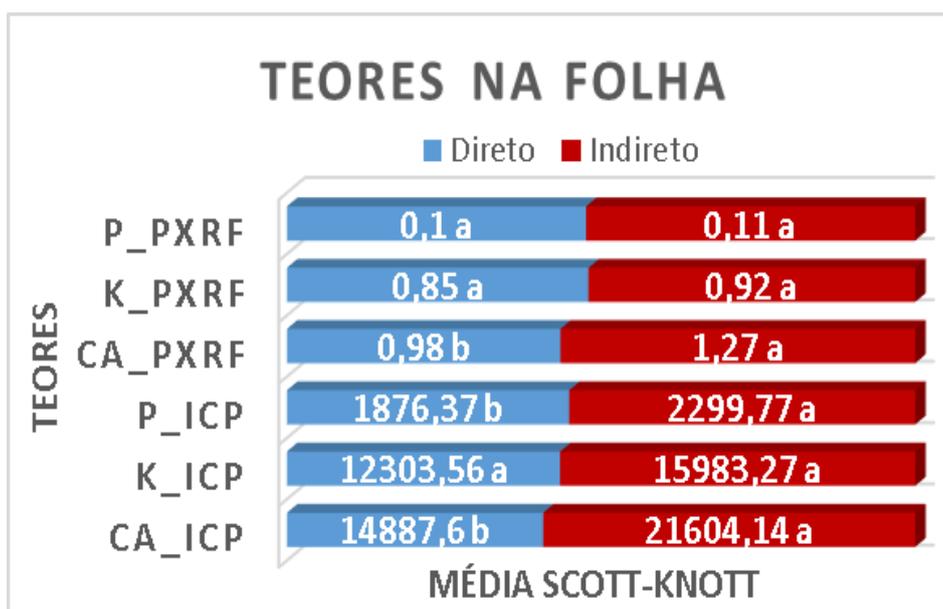


GRÁFICO 2

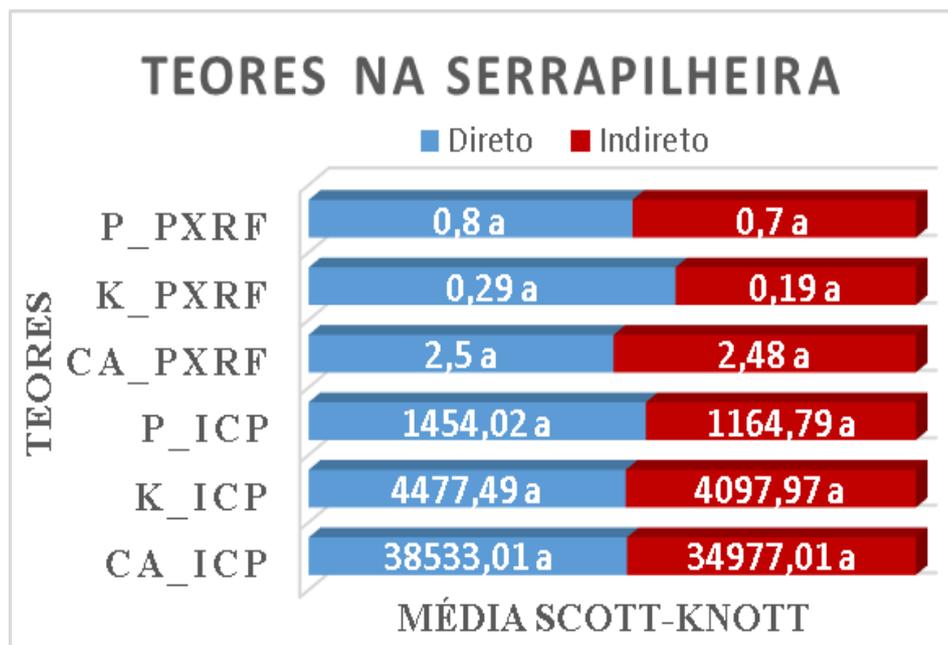
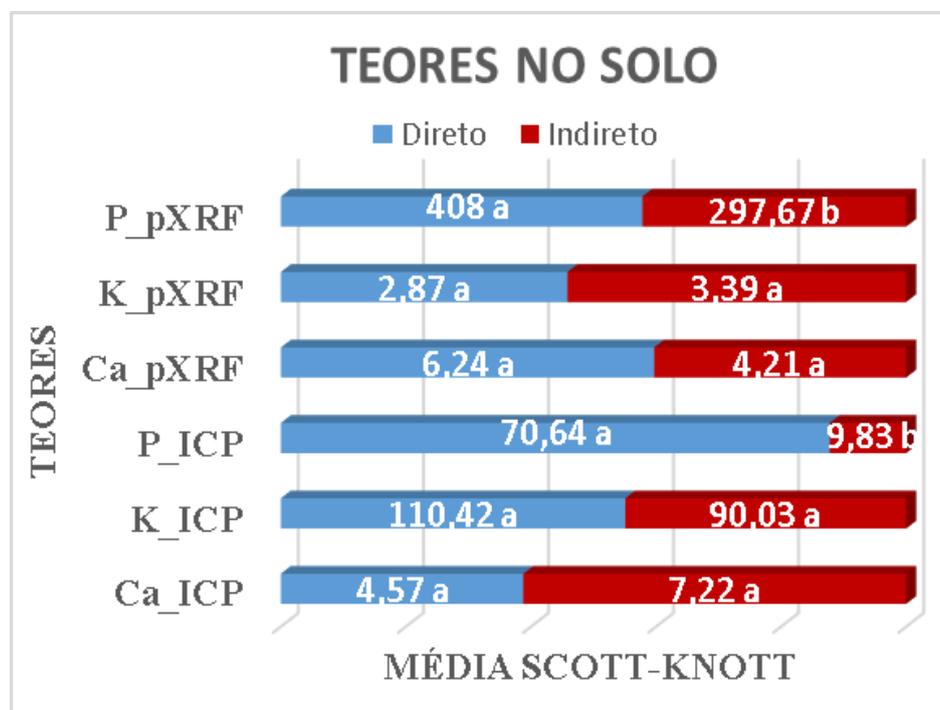


GRÁFICO 3



Gráficos 1, 2 e 3. Média dos teores a partir do teste Scott-Knott, com 5% de significância. Médias seguidas da mesma letra, não diferem estatisticamente.

4.4. Correlação entre os resultados via pXRF e ICP OES.

A partir dos resultados obtidos pelas duas técnicas pXRF e ICP OES, utilizou do coeficiente de correlação, para analisar separadamente cada nutriente, em cada amostra e se os resultados possuíam uma relação, e se possivelmente o pXRF, poderia substituir parcialmente, o método convencional, devido o equipamento ICP OES ser mais caro para a realização da leitura das amostras, o material ser destruído e produzindo resíduo, no qual é necessário o descarte correto dessa amostra. A seguir, os gráficos com a correlação dos equipamentos:

GRÁFICO 4

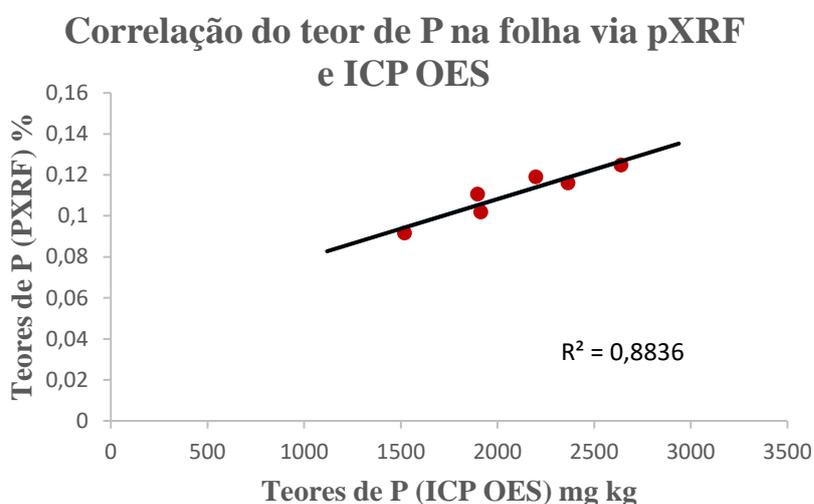
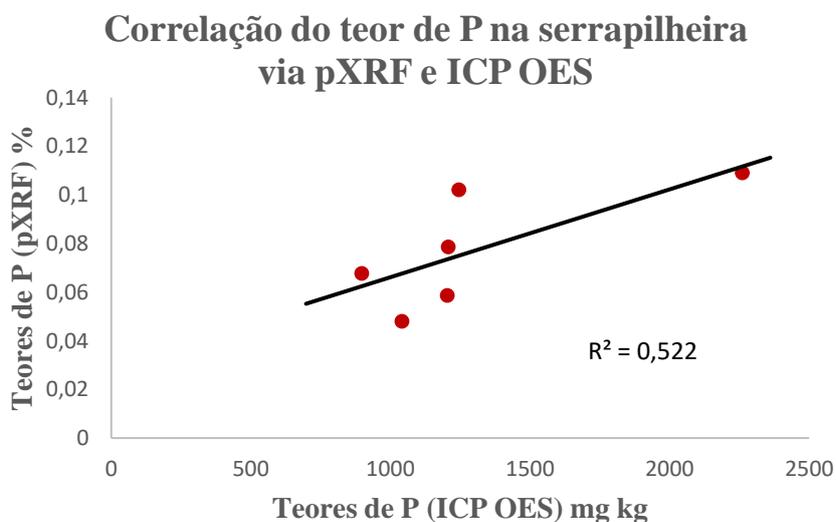
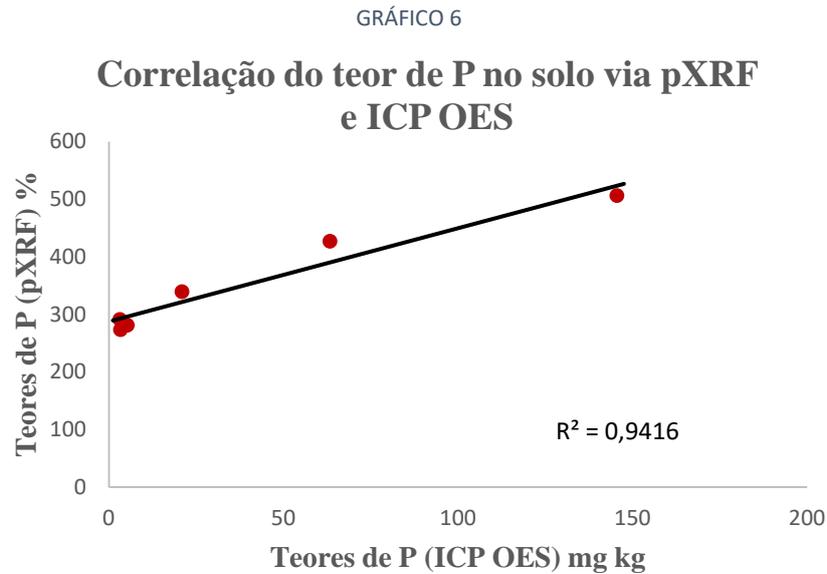


GRÁFICO 5





Gráficos 4, 5 e 6. Correlação dos teores de P via ICP OES e pXRF, presente na folha, serrapilheira e no solo.

Portanto, diante dos resultados, existe uma correlação alta entre os resultados encontrados via pXRF e ICP. No teor de P, a correlação entre os métodos utilizados para folha foi de $R = 0,94$, enquanto na serrapilheira foi de $R = 0,73$ e por último no solo foi $R = 0,97$, ou seja, esses números estão próximos de 1,0 que indica que existe uma correlação entre os resultados.

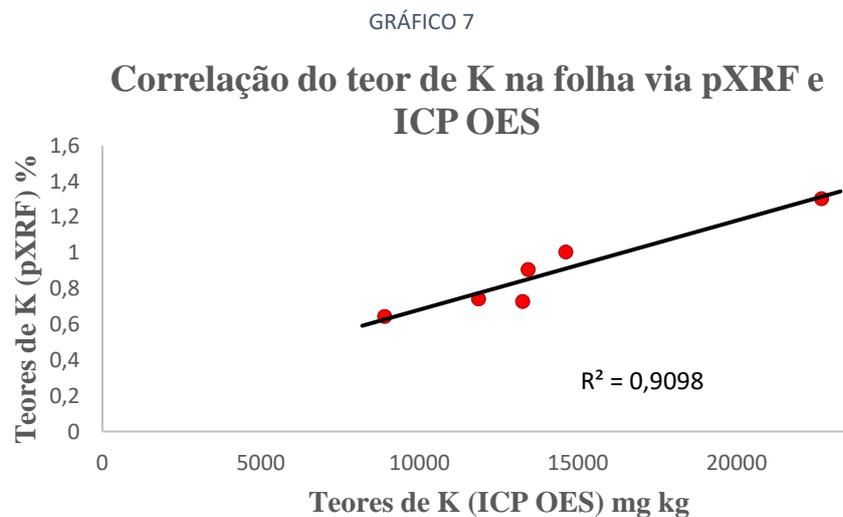


GRÁFICO 8

Correlação do teor de K na serrapilheira via pXRF e ICP OES

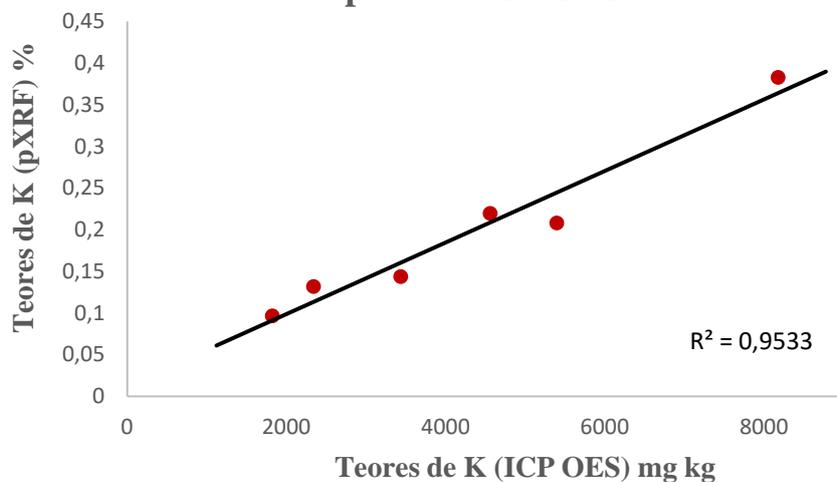
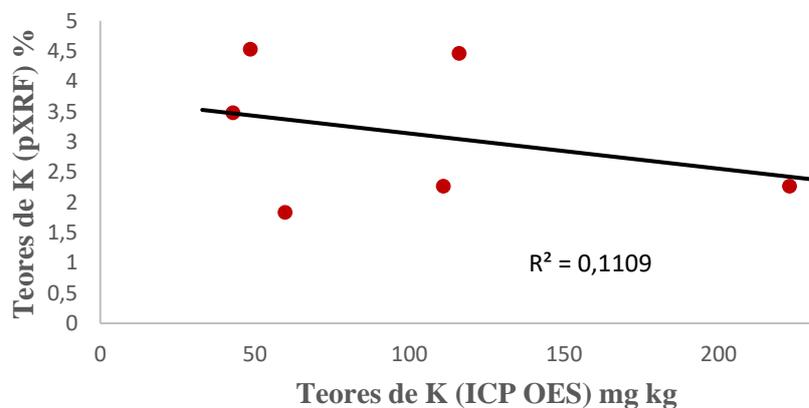


GRÁFICO 9

Correlação do teor de K no solo via pXRF e ICP OES



Gráficos 7, 8 e 9. Correlação dos teores de K via ICP OES e pXRF, presente na folha, serrapilheira e no solo.

No teor de K, a correlação entre os métodos utilizados para folha foi de $R = 0,96$, enquanto na serrapilheira foi de $R = 0,98$, apresentando uma alta correlação entre os equipamentos. E por último no solo foi uma correlação baixa $R = -0,33$, pois os dados do ICP OES são referentes aos teores disponíveis no solo, enquanto no pXRF é o valor total dos teores presente no solo.

GRÁFICO 10

Correlação do teor de Ca na folha via pXRF e ICP OES

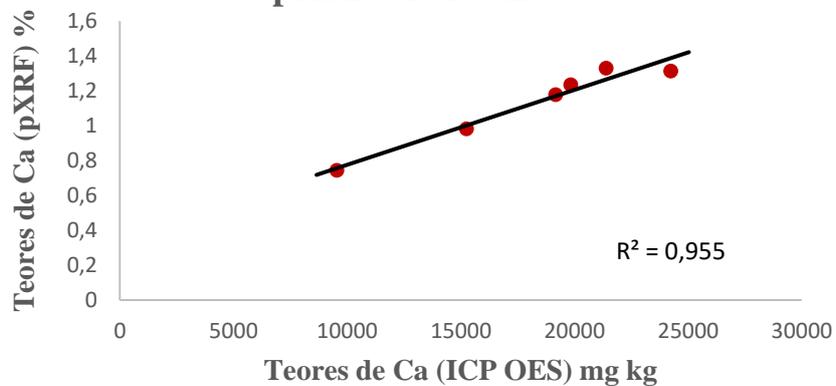


GRÁFICO 11

Correlação do teor de Ca na serrapilheira via pXRF e ICP OES

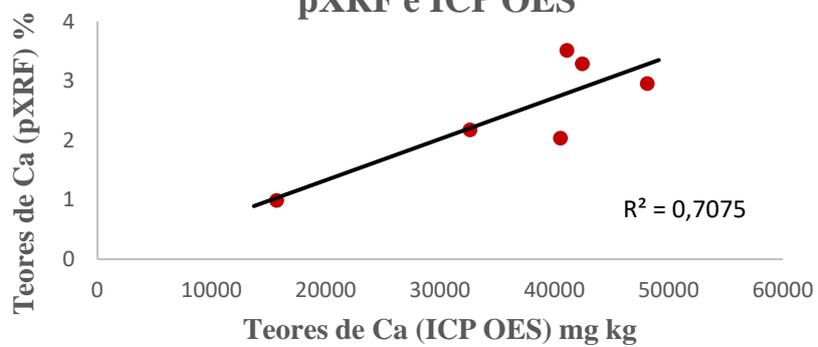
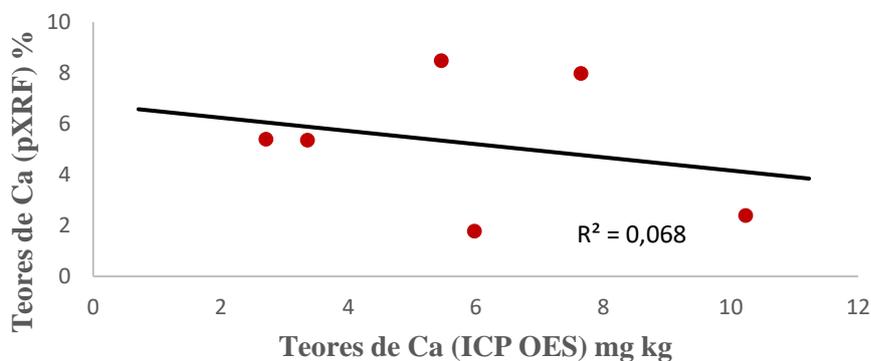


GRÁFICO 12

Correlação do teor de Ca no solo via pXRF e ICP OES



Gráficos 10, 11 e 12. Correlação dos teores de Ca via ICP OES e pXRF, presente na folha, serrapilheira e no solo.

No teor de Ca, a correlação entre os métodos utilizados para folha foi de $R = 0,98$, enquanto na serrapilheira foi de $R = 0,84$, apresentando uma alta correlação entre os equipamentos. E por último no solo foi uma correlação baixa $R = -0,26$, pois os dados do ICP OES são referentes aos teores disponíveis no solo, enquanto no pXRF é o valor total dos teores presente no solo.

5. CONCLUSÃO

Os excrementos da garça-vaqueira não influenciaram diretamente nos teores dos elementos químicos Ca, K e P presentes nas folhas de *Inga sp.* e na serrapilheira. Em relação aos teores dos elementos químicos presentes no solo, em alguns pontos (P1 e P3) de influência direta, o teor de P foi maior em relação aos pontos sem influência. Apesar desse resultado inesperado, é necessário entender que alguns fatores podem influenciar a composição química do solo. Nesse caso, solos brasileiros são considerados velhos, no qual sofreu um intemperismo intenso, onde a lixiviação juntamente com a erosão, consequentemente leva os nutrientes. Em algumas dessas áreas, a cobertura de matéria orgânica, poderia estar liberando P ao solo. O espaçamento das raízes bem distribuído

pelo solo, aumentando sua área de absorção de P, com isso não pode se afirmar que houve clara influência dos excrementos da garça-vaqueira.

Os resultados dos teores de P, K e Ca obtidos via pXRF e ICP OES, apresentaram alta correlação, indicando que o equipamento pXRF pode substituir, pelo menos parcialmente, sendo um importante método para as análises de folhas de *Inga sp.*, serrapilheiras e solos via ICP OES, podendo ser uma ferramenta para agilizar trabalhos futuros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARÉVALO-PINEDO, F.L. DOS SANTOS, Z.D.S. ARÉVALO, A.D.G. ZUNIGA, R.A. PINEDO, Desorption isotherms for Murici (*Byrsonima sericea*) and ingá (*Inga edulis*) pulps, **J. Food Eng.** 76 (2006) 611–615.

doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.06.011.

BAHIA FILHO, A.F.C. Índice de disponibilidade e fósforo em latossolos do Planalto Central com diferentes características texturais e mineralógicas. Viçosa–MG, 1982. 178p. **Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas)** – Curso de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Universidade Federal de Viçosa, 1982.

BARBER, S.A. Growth requirements for nutrients in relation to demand of the root surface. In: HARLEY, J.L.; RUSSEL, S.R. (Eds.). *The soil-root interface*. **London: Academic Press**, 1979. p.5-20.

BASTOS, R. O.; MELQUIADES, F. L.; BIASI, E. V. Correction for the effect of soil moisture on in situ XRF analysis using low-energy background. *X-Ray Spectrometry*, 41:304-307, 2012.

BAVER, L.D.; GARDNER, W.H. & GARDNER, W.R. Soil structure: Evaluation and agricultural significance. In: BAVAR, L.D.; GARDNER, W.H. & GARDNER, W.R., eds. **Soil physics. 4.ed. New York, J. Wiley**, 1972. p.178-223.

PARSONS, E.M. GRABULOSA, E. PILI, G.H. FLOOR, G. ROMAN-ROSS, L. CHARLET, Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: considerations for sample preparation and measurement conditions, **J. Hazard. Mater.** 262 (2013) 1213–1222.

BRAGA, J. M. Avaliação da fertilidade do solo (ensaios de campo). Viçosa, **Impr. Univ., UFV**, 1983. 101 p.

CARMO, C. A. F. S. do; et al. Tecidos vegetais. In: NOGUEIRA, A. R. A.; MACHADO, P. L. O.; CARMO, C. A. F. S. do; FERREIRA, J. R. (Ed.) *Manual de laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos*. 1. Coleta, acondicionamento e preparo de amostras. **São Carlos: EMBRAPA - Centro de Pesquisa de Pecuária do Sudeste**, 1998. p. 32 – 42.

CHAKRABORTY, S., LI, B., WEINDORF, D.C., DEB, S., ACREE, A., DE, P., PANDA, P., 2019. Use of portable X-ray fluorescence spectrometry for classifying soils from different land use land cover systems in India. **Geoderma** **338**, 5–13. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.11.043>.

DIEST, A. VAN. Factors affecting the availability of potassium in soil. In: Congress of the international potash institute, 11., 1978, Bern. Proceedigns... **Bern: International Potash Institute**, 1979. p. 75-97.

E. MARGUÍ, R. VAN GRIEKEN, State-of-the art X-ray fluorescence instrumentation for chemical analysis, **Petro Industry News** (2013) 16–18.

E.M. SILVA, J.S. DA SILVA, R.S. PENA, H. ROGEZ, A combined approach to optimize the drying process of flavonoid-rich leaves (*Inga edulis*) using experimental designing and mathematical modelling, *Food Bioprod. Process.* 89 (2011) **39–46**. doi.org/.

FAGERIA, N.K. Calibração de análise de fósforo para arroz em casa de vegetação. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.25, n.4, p.579-586, abr. 1990.

FARIA, FERNANDA AMARAL. Determinação de ferro em fertilizante por ICP-OES e FAAS: avaliação e estudo de caso dos métodos analíticos. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022. Disponível em:

FONSECA, D.M. Níveis críticos de fósforo em amostras de solos para o estabelecimento de *Andropogon gayanus*, *Brachiaria decumbens* e *Hyparrhenia rufa*. Viçosa–MG, 1987. 146p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Curso de Pós-graduação em Solos e Nutrição de Plantas, **Universidade Federal de Viçosa**, 1987.

GOEDERT, W.J., SOUSA, D.M.G. de, LOBATO, E. Fósforo. In: GOEDERT, W.J. Solos dos cerrados: tecnologias e estratégias de manejo. Brasília: **Embrapa/Cpac**, 1986. p.129-166.

GOMES, J. de C.; BRAGA, J.M. Relação entre a capacidade tampão de fósforo de três Latossolos de Minas Gerais e a absorção diferencial de fósforo em três cultivares de feijão (*Phaseolus vulgaris*, L.). **Revista Ceres**, Viçosa, v.27, n.150, p.134-144, abr./maio 1980.

ISAAC, R.A.; JOHNSON, W.C., JR. Elemental determination by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. In *Handbook of Reference Methods for Plant Analysis*; Kalra, Y.P., Ed.; **CRC Press: Boca Raton, FL, USA**, 1998; pp. 165–170.

J.D. NICHOLS, F.L. CARPENTER, Interplanting *Inga edulis* yields nitrogen benefits to *Terminalia* Amazonia, **Forest. Ecol. Manag.** 233 (2006) 344–351 (doi:0.1016/j.foreco.2006.05.031).

J.I.O. MELLO, C.J. BARBEDO, A. SALATINO, R.C.L. FIGUEIREDO-RIBEIRO, Reserve carbohydrates and lipids from the seeds of four tropical tree species with different sensitivity to desiccation, **Braz. Arch. Biol. Techn.** 53 (2010) 889–899. doi.org/https://doi.org/10.1590/S1516-89132010000400019.

KAMPRATH, E.J., WATSON, M.E. Conventional soil tests for assessing the phosphorus status of soils. In: KHASAWNEH, E.E., SAMPLE, E.C., KAMPRATH, E.J. (eds.) The role of phosphorus in agriculture. **Madison: ASA/CSSA/SSSA**, 1980. p.433-469.

KARASOV, W. H. 1990. Digestion in birds: chemical and physiological determinants and ecological implications. **Studies in Avian Biology.** (13): 391-415.

KINGSTON, H.M., JASSIE, L.B., editors. Introduction to Microwave Sample Preparation – Theory and Practice. **ACS Professional Reference Book.** Washington, 1988. 263p.

KRUG, F. J., ed., III Workshop sobre preparo de Amostras - Métodos de Decomposição de Amostras, São Carlos, 23-27/10/2000. 149 pg.

LOPES, A.S., COX, F.R. Relação de características físicas, químicas e mineralógicas com fixação de fósforo em solos sob cerrados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.3, p.82-88, 1979.

MAHTAB, R.J., GODFREY, C.L., SWOBODA, A.B., et al. Phosphorus diffusion in soils: the effect of applied P, clay content and water content. **Proc Soil Sci Soc Am**, Madison, v.35, p.393-397, 1971.

MALAVOLTA, E. Manual de química agrícola: Nutrição de plantas e fertilizantes do solo. São Paulo, **Editora Agronômica Ceres**, 1976. 528 p.

MARSCHNER, H. Mineral nutrition of higher plants. **London: Academic Press**, 1986.

MEURER, E.J. Potássio. In: FERNANDES, M.S. Nutrição mineral de plantas. Viçosa, MG, **Universidade Federal de Viçosa**, 2006. p.281-298.

MIELNICZUK, J. O potássio no solo. 4. ed. **Piracicaba: Instituto da Potassa & Fosfato, Instituto Internacional da Potassa**, 1982. 80 p. (Boletim Técnico, 2).

MILLER, F.P. Soil Science: A scope broader than its identify. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 57:299,564, 1993.

Miller, R. Nitric-Perchloric Acid Wet Digestion in an Open Vessel. In Handbook of Reference Methods for Plant Analysis; Kalra, Y.P., Ed.; **CRC Press: Boca Raton, FL, USA**, 1998; pp. 57–61.

MUNIZ, A.S., NOVAIS, R.F., BARROS, N.F., et al. Nível crítico de fósforo na parte aérea da soja como variável do fator capacidade de fósforo do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.9, p.237-243, 1985.

- NETO, T.A.C. et al. Deposição de serapilheira e mesofauna edáfica em áreas de eucalipto e Floresta secundária. **Floresta e Ambiente**, v.8, n.1, p.70-75, 2001.
- NOVAIS, R.F., KAMPRATH, E.J. Fósforo recuperado em três extratores químicos como função do fósforo aplicado no solo e do “fator capacidade”. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.3, p.41-46, 1979.
- P. CANAVO, et al. Agroforestry associating coffee and Inga densiflora results in complementarity for water uptake and decreases deep drainage in Costa Rica, **Agric. Ecosyst. Environ.** 140 (2011) 1–13. doi.org/https://doi.org/10.1016/j.agee.2010.11.005.
- PINHEIRO, H.S.K. et al. Prediction of topsoil texture through regression trees and multiple linear regressions. **Rev. Bras. Ciênc. Solo** 42, 2018.
- QUAGGIO, J.A. Acidez e calagem em solos tropicais. Campinas: **Instituto Agrônomo**, 2000. 111p.
- R. RAVANSARI, S.C. WILSON, M. TIGHE, Portable X-ray fluorescence for environmental assessment of soils: not just a point and shoot method, **Environ. Int.** 134 (2020) 105250,
- RADU, T.; DIAMOND, D. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. **Journal of Hazardous Materials**, 171:1168-1171, 2009.
- RAIJ, B. VAN. Avaliação da fertilidade do solo. Piracicaba, **Instituto de Potassa & Fosfato, Instituto Internacional da Potassa**, 1981. 142 p.
- REICHENBACH, H.G. VON. Factors of mica transformation. In: Colloquium Of The International Potash Institute, 9., 1972, Landshut. Proceedings. **Bern: International Potash Institute**, 1972. p. 33-42.
- RESENDE, M., CURI, N., RESENDE, S.B., CORRÊIA, G.F., KER, J.C.. Pedologia: base para a distinção de ambientes, 6th ed. **Editora UFLA**, Lavras, 2014.
- RIBEIRO, B.T.; SILVA, S.H.G.; SILVA, E.A.; GUILHERME, L.R.G. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. **Cienc. Agrotec.** 2017, 41, 245–254.
- Rice, D.W. Dynamics of range expansion of Cattle Egrets in Florida. **Auk**. 73(2): 259-266, 1956.
- RITCHEY, K.D.; SILVA, J.E.; COSTA, U.F. Calcium deficiency in clayey B horizons of savanna oxisols. **Soil Science**, v.133, p.378- 382, 1982.
- S. JOHANN. et al. Antifungal activity of extracts of some plants used in Brazilian traditional medicine against the pathogenic fungus *Paracoccidioides brasiliensis*, **Pharm. Biol.** 48 (2010) 388–396. doi.org/https://doi.org/10.3109/ 13880200903150385.

S. ZHOU, D.C. WEINDORF, Q. CHENG, B. YANG, Z. YUAN, S. CHAKRABORTY, Elemental assessment of vegetation via portable X-ray fluorescence: sample preparation and methodological considerations, *Spectrochim. Acta B* 174 (2020) 10599 .

SARKHOT, D.V., GRUNWALD, S., GE, Y., MORGAN, C.L.S. Comparison and detection of total and available soil carbon fractions using visible/near infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Geoderma* 164, 22–32, 2011.

SCHROEDER, D. Relationship between soil potassium and the potassium nutrition of the plant. In: Congress Of The International Potash Institute, 10., 1974, Budapest. Proceedings... **Bern: International Potash Institute**, 1975. p. 43-63.

SHARMA, A., WEINDORF, D.C., MAN, T., ALDABAA, A.A.A., CHAKRABORTY, S. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH). *Geoderma* 232–234, 141–147, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.05.005>.

SHARMA, A., WEINDORF, D.C., WANG, D., CHAKRABORTY, S. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC). *Geoderma* 239, 130–134, 2015.

SHI, T., CHEN, Y., LIU, Y., WU, G. Visible and near-infrared reflectance spectroscopy an alternative for monitoring soil contamination by heavy metals. *J. Hazard. Mater.* 265, 166–176, 2014.

SOODAN, R.K., PAKADE, Y.B., NAGPAL, A., KATNORIA, J.K. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: a tabulated review. *Talanta* 125, 405–410, 2014.

SICK, H. *Bubulcus ibis* (1.) na ilha de Marajó, Pará: garça ainda não registrada no Brasil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. 37: 567-570, 1965.

SICK, H. 2001. Ornitologia Brasileira. **Editora Nova Fronteira**. Rio de Janeiro, 2001.

Silva, S.H.G. et al. Soil texture prediction in tropical soils: a portable X-ray fluorescence spectrometry approach. *Geoderma* 362, 114136, 2020.

SILVEIRA, P.M. DA, MOREIRA, J.A.A. Resposta do feijoeiro a doses de fósforo e lâminas de água de irrigação. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v.14, p.63-67, 1990.

STERNER, R. W. & ELSER, J. J. Ecological stoichiometry. The biology of elements from molecules to the biosphere. **Princeton University Press**. Princeton, 2002.

STOCKMANN, U. et al. Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for infield investigation of pedogenesis. *Catena*, 139:220-231, 2016a.

STOCKMANN, U.; JANG, H. J.; MINASNY, B.; McBRATNEY, A. The effect of soil moisture and texture of Fe concentration using portable X-ray fluorescence

spectrometers. In: HARTEMINK, A. E.; MINASNY, B. (Eds.). *Digital Soil Morphometrics*. Springer International Publishing, 2016b. p.63-71.

THOMPSON, C. F., LANYON, S. M. & THOMPSON, K. M. The influence of foraging benefits on association of cattle egrets with Cattle. *Oecologia*. 52 (2): 167-170, 1982.

VISCARRA ROSSEL R.A., ADAMCHUK V.I., SUDDUTH K.A., MCKENZIE N.J, LOBSEY C. Proximal soil sensing: an effective approach for soil measurements in space and time. In: *Advances in agronomy* 113, p 243-291. Academic Press, 2011.

WANG D. et al. Synthesized use of VisNIR DRS and PXRF for soil characterization: Total carbon and total nitrogen. *Geoderma*, 243: 157-167, 2015. DOI:

WEINDORF, D. C. et al. Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 2. Spodic and Albic horizons. *Geoderma* , 189-190:268-277, 2012b.

WEINDORF, D. C. et al. Enhanced pedon horizonation using portable X-ray fluorescence spectrometry. *Soil Science Society of America Journal*, 76:522-531, 2012a.

WEINDORF, D. C. et al. Influence of ice on soil elemental characterization via portable X-ray fluorescence spectrometry. *Pedosphere*, 24:1-12, 2014b.

WEINDORF, D. C.; BAKR, N.; ZHU, Y. Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. *Advances in Agronomy*, 128:1-45, 2014.

WHITE, P. J. Calcium channels in the plasma membrane of roots cells. *Annals of Botany*, v. 81, p. 173-183, 1998.

ZHU, Y.; WEINDORF, D. C.; ZHANG, W. Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture. *Geoderma* ,167-168:167-177, 2011.

ZUFFI, W. et al. Nota Curta.19012021. Defecacao B ibis. Final. Edição 128, 2020, pag 22-23.