



**IAGO DE SOUZA SIQUEIRA**

**ESTUDO DA VARIABILIDADE ESPACIAL DO ESTADO  
NUTRICIONAL DO CAFEIEIRO FACILITADO PELO USO  
DA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X  
PORTÁTIL**

**LAVRAS – MG**

**2023**

**IAGO DE SOUZA SIQUEIRA**

**ESTUDO DA VARIABILIDADE ESPACIAL DO ESTADO NUTRICIONAL DO  
CAFEIRO FACILITADO PELO USO DA ESPECTROMETRIA DE  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL**

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

Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro  
Orientador

Mestranda Marcela Vieira da Costa  
Coorientadora

**LAVRAS-MG**

**2023**

**IAGO DE SOUZA SIQUEIRA**

**ESTUDO DA VARIABILIDADE ESPACIAL DO ESTADO NUTRICIONAL DO  
CAFFEIRO FACILITADO PELO USO DA ESPECTROMETRIA DE  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL**

**ASSESSMENT OF SPATIAL VARIABILITY OF NUTRITIONAL STATUS OF A  
COFFEE PLANTATION FACILITATED BY PORTABLE X-RAY  
FLUORESCENCE SPECTROMETRY**

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

APROVADA em 10/03/2023

Dra. Geila Santos Carvalho UFLA

Msc. Rafaella Tatiane Silva de Sá UFLA

Prof. Dr. Bruno Teixeira Ribeiro

**LAVRAS-MG**

**2023**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pelo dom da vida, pela saúde, força, fé e amparo.

Aos meus pais, Enaura e Dervus, responsáveis pela minha formação como ser humano, pelo esforço incondicional, amor e apoio desde o início.

À minha irmã, Isis, por estar sempre presente e nunca me deixar desistir e sempre me motivar.

Aos meus demais familiares, amigos e colegas, que direta ou indiretamente fizeram parte desta caminhada e torceram por meu sucesso e crescimento.

À Universidade Federal de Lavras, pela oportunidade de estudo e por me proporcionar anos de vivência incrível. Ao Departamento de Ciência do Solo (DCS) por disponibilizar a estrutura laboratorial envolvendo fluorescência de raios X.

A equipe deste estudo também agradece as seguintes agências de fomento: CNPq, CAPES e Fapemig (APQ02613/18). Esta pesquisa é desenvolvida no âmbito do Projeto Rural Sustentável – Cerrado (PP-001-MG-155), fruto da parceria entre o Banco Interamericano de Desenvolvimento (BID), o Governo do Reino Unido, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), o Instituto Brasileiro de Desenvolvimento e Sustentabilidade (IABS), a Embrapa e a Rede ILPF.

Ao Departamento de Química e todos seus docentes, servidores e terceirizados.

Ao meu orientador, Professor Bruno Teixeira Ribeiro, por ter apresentado com este projeto e pelo acompanhamento nessa jornada com seu conhecimento.

À minha co-orientadora Marcela Vieira da Costa, por toda experiência que me transmitiu, sempre com muita paciência, vontade e didática incrível.

Muito Obrigado

## RESUMO

A análise foliar é uma ferramenta de extrema importância para auxiliar o manejo nutricional das culturas. Tradicionalmente essas análises são realizadas por meio de digestão ácida utilizando amostras secas, moídas e peneiradas. As etapas envolvidas nesse processo são demoradas e onerosas, além de utilizarem diversos reagentes químicos para a obtenção do extrato utilizado para a quantificação dos macro- e micronutrientes. O desenvolvimento de novas ferramentas que utilizem outras técnicas para análise química pode contribuir para obtenção mais rápida desses resultados e garantir maior agilidade na avaliação nutricional das áreas de cultivo. A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X portátil (pXRF) é uma alternativa bastante promissora e pode ser empregada para análise foliar de amostras foliares secas e moídas e, também, apresenta potencial de ser utilizada diretamente em folhas intactas e frescas. Nesse sentido, esse trabalho utilizou um pXRF para acessar a composição elementar de folhas intactas de café e verificar a distribuição espacial dos nutrientes em uma lavoura. Para isso, uma fazenda de café localizada no município de Bom Sucesso, MG foi selecionada. Foram definidos 17 pontos de coleta georreferenciados e distribuídos aleatoriamente na área. Cada ponto foi representado por uma planta de café. Foram coletados quatro pares de folhas diagnóstico de cada planta, totalizando 136 amostras (folhas). As amostras foram lidas na condição intacta e úmida diretamente em campo e posteriormente secas em estufa (60°C) e analisadas novamente, dessa vez, sem o efeito da água. Após o término das leituras via pXRF na condição intacta, todas as folhas foram moídas e peneiradas formando uma amostra composta. O material seco e moído foi submetido a análise convencional via digestão ácida e novamente via pXRF. O tempo de leitura adotado via pXRF foi de 90s utilizando o modo de calibração *GeoExploration*. Os nutrientes detectados obtidos diretamente nas folhas intactas foram: P, K, Ca, Mg, S, Cl, Cu, Mn e Zn. Os resultados obtidos foram submetidos a análise estatística descritiva. As médias de cada nutriente em cada ponto foram submetidas a técnica geoestatística de interpolação, obtendo-se mapas de distribuição para cada nutriente. As abordagens utilizadas nesse trabalho permitiram a detecção da maioria dos nutrientes em ambas as condições de leitura na folha, apenas Ca não pode ser detectado na folha intacta e úmida. Os resultados obtidos via pXRF em folhas intactas e frescas foram mais subestimados em relação aos obtidos em folhas secas, principalmente para os macronutrientes. Os resultados obtidos via pXRF para Mg, Cl e Mn em folha úmida e para P, K, Ca, S, Cl e Mn em folha seca se aproximam dos resultados obtidos por análise convencional e via pXRF obtidos em amostra secas e moídas. Apesar das diferenças de grandeza, os mapas para os nutrientes Cu, Mn e Zn apresentaram a mesma distribuição em ambas as condições de leitura da folha, indicando que qualquer condição pode ser adotada para avaliar a distribuição desses micronutrientes via pXRF. Os mapas de distribuição obtidos para P, K e Cl em folhas úmidas e de Ca em folhas secas apresentaram padrões de distribuição similares entre si. O mesmo foi observado entre os mapas de distribuição de Mg e S em folhas secas. Diversas interações podem ocorrer entre esses elementos no sistema solo-planta e os resultados obtidos via pXRF diretamente em folhas úmidas e secas atrelado ao uso de técnicas de geoestatística foram representativos para acessar essa variabilidade e distribuição espacial. O uso da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X portátil (pXRF) demonstrou ser uma alternativa promissora para permitir análise foliar em folhas intactas.

**Palavras chave:** análise foliar, folha intacta, sensor aproximado, distribuição nutricional.

## ABSTRACT

Foliar analysis is an extremely important tool to help soil nutritional management. Traditionally, these analyzes are carried out using acid digestion using dried, ground and sieved leaf samples. The steps involved in this process are time-consuming and costly, in addition to using several chemical reagents to obtain the extract used for the quantification of macro and micronutrients. The development of new tools that use other chemical analysis techniques can help to obtain these results more quickly and ensure greater agility in the nutritional assessment of cultivated areas. The portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) technique is a very promising alternative and can be used for foliar analysis of dried and ground leaf samples and also has the potential to be used directly on intact leaves. In this sense, this work sought to use pXRF equipment to access the elemental composition of intact coffee leaves and verify the spatial distribution of essential nutrients. For this, a coffee farm located in the municipality of Bom Sucesso/MG was selected. 17 georeferenced collection points were defined and randomly distributed in the area, each point was represented by a coffee tree. Four pairs of diagnostic leaves were collected from each tree, totaling 136 samples (leaves). The samples were read in the intact and humid condition directly in the field and subsequently dried in an oven (60°C) and analyzed again, this time without the presence of water in the material. After completion of pXRF readings in the intact condition, all leaves were ground and sieved and used to represent a composite leaf sample. The dried and ground material was subjected to conventional analysis via acid digestion and again via pXRF. The reading time adopted via pXRF was 90s and the GeoExploration calibration mode was used. The essential nutrients detected obtained directly from intact leaves were: P, K, Ca, Mg, S, Cl, Cu, Mn and Zn. The results obtained were submitted to descriptive statistics analysis. The averages of each nutrient at each point were submitted to the geostatistical interpolation technique and thus distribution maps for each nutrient were generated for the area. The approaches used in this work allowed the detection of most of the nutrients in both reading conditions in the leaf, only Ca could not be detected in the intact and wet leaf. The results obtained via pXRF in intact and wet leaves were more underestimated than those obtained in dry leaves, mainly for macronutrients. The results obtained via pXRF for Mg, Cl and Mn in wet leaf and for P, K, Ca, S, Cl and Mn in dry leaf are close to the results obtained by conventional analysis and via pXRF in dry and ground sample. Despite the differences in size, the maps for Cu, Mn and Zn nutrients showed the same distribution in both leaf reading conditions, indicating that any condition can be adopted to evaluate the distribution of these micronutrients via pXRF. The distribution maps obtained for P, K and Cl in wet leaves and Ca in dry leaves showed similar distribution patterns. The same was observed between the distribution maps of Mg and S in dry leaves. Several interactions can occur between these elements in the soil-plant system and the results obtained via pXRF directly in wet and dry leaves linked to the use of geostatistical techniques were representative. to access this variability and spatial distribution. The use of portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF) technique proved to be a promising alternative to allow leaf analysis on intact leaves.

**Keywords:** foliar analysis, intact leaves, proximal sensor, nutritional distribution.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>8</b>
<b>2. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>9</b>
<b>2.1 Espectrometria de fluorescência de raios-X portátil .....</b>	<b>9</b>
<b>2.2 Espectrometria de fluorescência de raios-x portátil (pXRF) em análises de plantas .....</b>	<b>10</b>
<b>2.3 Limitações da técnica.....</b>	<b>11</b>
<b>2.4 Análises convencionais.....</b>	<b>13</b>
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>14</b>
<b>3.1 Descrição da área de estudo e amostragem.....</b>	<b>14</b>
<b>3.2 Equipamento de fluorescência de raios-X portátil (pXRF).....</b>	<b>15</b>
<b>3.3 Preparo das amostras e leitura via pXRF .....</b>	<b>16</b>
<b>3.4 Análise Convencional.....</b>	<b>17</b>
<b>3.5 Análise Estatística .....</b>	<b>17</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>4.1 Descrições dos dados.....</b>	<b>18</b>
<b>4.2 Distribuição nutricional via pXRF .....</b>	<b>21</b>
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>25</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>25</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de café (NICIKAVA; JUNIOR 2022). Em 2022 a área plantada representou cerca 1,84 milhões de hectares e a produção foi de 50,38 milhões de sacas de 60 kg (CONAB, 2022). O estado de Minas Gerais é o maior produtor nacional de café e é responsável por cerca de 60% da produção total do país, apresentando 1,02 milhões de hectares de área plantada (CONAD, 2022).

Para que uma boa produtividade seja alcançada o manejo nutricional dessa cultura deve ser feito de maneira adequada. As análises químicas de solo e de folha são as principais ferramentas usadas para acessar o status nutricional das áreas de cultivo. A análise foliar é importante por complementar a análise de solo e apresentar um panorama geral da planta, verificando possível deficiência ou excesso na absorção de macro e micronutrientes (EMBRAPA SOLOS, 2000). Entretanto, os métodos tradicionais utilizados para análise são demorados, onerosos e várias etapas são envolvidas desde a coleta da amostra até a obtenção dos resultados. O desenvolvimento de novas técnicas que possibilitem acessar a composição química desses materiais e que favoreçam a obtenção mais rápida dos resultados pode contribuir para garantir maior agilidade em campo.

Técnicas baseadas em espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) que consistem em detectar e identificar os sinais de raios X específicos emitidos pelos átomos de cada elemento químico do material que está sendo irradiado (ASVORA, 2010) pode ser uma alternativa para permitir uma caracterização mais rápida de amostras foliares. Atualmente existem diversos modelos de equipamentos de espectrometria de fluorescência de raios X portátil (pXRF) que vem sendo amplamente empregados para analisar uma série de matrizes ambientais, como rochas, solos e sedimentos. Diversos estudos também já demonstraram seu potencial para análise foliar em amostras secas e moídas, no entanto poucos estudos obtiveram sucesso em realizar leituras diretamente em folhas intactas (BORGES et al., 2020; MCGLADDERY et al., 2018; RIBEIRO et al., 2021; WEINDORF et al., 2014).

Existem diversas limitações que podem comprometer a eficiência dessa técnica para acessar a composição elementar diretamente em folhas de planta. Dentre as principais limitações relacionadas a análise dessa matriz estão: i) a presença de água em folhas frescas, que pode promover o espalhamento do sinal recebido pelo equipamento; e ii) por se tratar de uma matriz muito fina, a espessura mínima de leitura não é atingida. Abordagens que visem eliminar ou atenuar esses efeitos podem contribuir para que essas análises sejam bem-

sucedidas. A utilização de material inerte como background pode garantir a espessura mínima necessária para permitir a leitura dessa matriz (RIBEIRO et al., 2021).

Apesar das limitações, a técnica de fluorescência de raios X portátil (pXRF) tem um grande potencial de utilização devido ao fácil acesso do equipamento em campo. De maneira rápida o equipamento pode acessar a composição elementar diretamente nas folhas. A obtenção desses dados em tempo real pode contribuir para um diagnóstico mais rápido sobre o status nutricional das áreas. Os dados obtidos via pXRF podem ser utilizados para elaborar mapas de manejo baseados na distribuição de macro e micronutrientes na área de cultivo, fornecendo uma perspectiva sobre a falta ou excesso de nutrientes. Nesse sentido, esse trabalho teve os seguintes objetivos: i) comparar os resultados obtidos via pXRF diretamente em folhas intactas e úmidas e intactas e secas de café com aqueles obtidos por métodos convencionais; e ii) utilizar dados obtidos via pXRF diretamente em folhas intactas para elaborar mapas de distribuição para avaliar a variabilidade do estado nutricional de uma área de cultivo de café.

## **2. REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Espectrometria de fluorescência de raios X portátil**

A espectrometria de fluorescência de raios X portátil (pXRF) é uma técnica capaz de quantificar elementos químicos em matrizes de solo (WEINDORF et al., 2014), água (PEARSON et al., 2017) e outras materiais (MCGLADDERY et al., 2018). Comparando com métodos tradicionais de laboratórios, a utilização do pXRF apresenta uma série de vantagens, como ao possibilitar análises mais rápidas e não destrutivas (BORGES et al., 2020).

Essa técnica não destrutiva permite identificar elementos presentes em uma amostra e também determinar sua concentração. Os equipamentos que utilizam essa técnica incidem raios X para excitar os níveis eletrônicos dos átomos que compõem as amostras analisadas. Quando uma amostra é irradiada pela fonte de raios X do equipamento, os seus átomos emitem fótons de raios X que são específicos e característicos em cada elemento da amostra. Esses fótons possuem um comprimento de onda e uma energia específica que são característicos de cada elemento químico. Conseqüentemente, a análise qualitativa dos elementos presentes em uma amostra pode ser realizada através da investigação dos comprimentos de onda de raios X emitidos quando a amostra é irradiada. (SINGH et al., 2022). Quando um elétron é ejetado, uma vacância é gerada na camada eletrônica do átomo.

Essa vacância é preenchida por um elétron de um nível de energia mais elevado, normalmente um elétron de orbital K ou L, e a energia liberada nesse processo é emitida na forma de um fóton de raios X (raios X secundário). Este processo é chamado de fluorescência. (WEINDORF; CHAKRABORTY, 2020).

## **2.2 Espectrometria de fluorescência de raios X portátil (pXRF) em análises de plantas**

A análise elementar da vegetação é de grande importância na determinação da concentração de elementos essenciais e tóxicos presentes nas plantas. O conhecimento dessas concentrações é crucial para compreender a nutrição das plantas, identificar possíveis deficiências ou excesso de nutrientes, além de avaliar o impacto de metais pesados e outros elementos potencialmente tóxicos na saúde das plantas (MCGLADDERY et al., 2018).

Os métodos convencionais de análise foliar são baseados em digestão ácida. No entanto, nos últimos anos vem sendo crescente a busca por novas tecnologias que permitam análises mais rápidas, não-destrutivas e menos onerosas e que possam substituir os métodos convencionais. A espectrometria de fluorescência de raios X portátil (pXRF) é uma das técnicas que vem sendo amplamente explorada para isso (BORGES et al., 2020; MCGLADDERY et al., 2018; MCLAREN et al., 2012; RIBEIRO et al., 2021).

Folhas intactas e frescas possuem pequena densidade de amostra e grande quantidade de água, o que é significativamente diferente de outras matrizes comumente analisadas via pXRF, como solo e rochas. Na análise de plantas o maior interesse é em relação aos macros e micronutrientes, que são considerados elementos mais leves na tabela periódica, como P, K, Ca, Mg, S, Fe, Zn, Mn e Cu (ZHOU et al., 2020).

McLaren et al., (2012) utilizaram pXRF para determinar as concentrações de macro e micro nutrientes em algodão, milho e trigo. Towett et al., (2016) relataram medições confiáveis para S, K e Ca em vegetais secos via pXRF sem a utilização de vácuo. Posteriormente foram encontradas relações lineares significativas entre os dados de pXRF e os resultados obtidos por digestão ácida para Ca, Co, Cr, Fe, K, Mn, Ni, P, S, Si e Zn (MCGLADDERY et al., 2018).

O pXRF é uma técnica analítica que tem sido amplamente utilizada para avaliar amostras de material vegetal em áreas impactadas por atividades industriais, como

fundições. Essa técnica permite a análise *in situ* (em campo) e não destrutiva de elementos químicos presentes na amostra, através da emissão de raios X induzidos por uma fonte de radiação. McGladdery et al., (2018) avaliaram amostras de diferentes tipos de materiais vegetais (palha, folhas, gramíneas, cascas de árvores e plantas herbáceas) coletadas em áreas impactadas por fundições na Romênia. As amostras foram analisadas em três condições: intactas e úmidas, intactas e secas em estufa (70°C), secas e moídas (2 mm); e comparadas com resultados obtidos por meio de espectroscopia de emissão atômica com plasma induzido acoplado indutivamente (ICP-OES). Algumas correlações significantes foram observadas entre os resultados obtidos via pXRF e os obtidos por análise convencional para os elementos avaliados, principalmente para os obtidos em material vegetal seco e moído (2 mm) (RIBEIRO et al., 2021).

Ao avaliar diversas amostras foliares secas e moídas de culturas agrícolas do Brasil, Borges et al., (2020) também observaram fortes correlações entre os resultados obtidos via pXRF e resultados obtidos via ICP-OES. Nesse trabalho foram avaliados nutrientes essenciais para as plantas, como P, K, Ca, Mg, S, Cu, Fe, Mn e Zn. Dentre os elementos avaliados, a menor correlação foi obtida para Mg. Devido à baixa energia de fluorescência desse elemento, análises em condição de vácuo são mais indicadas para sua detecção e quantificação independente da matriz avaliada (TOWETT et al., 2016).

Por sua vez, a análise de folhas frescas e intactas de plantas, mesmo que de forma qualitativa, pode ser útil para exploração em campo. Em alguns casos, a avaliação rápida e fácil de plantas contaminadas, deposição de poeira em folhas em áreas potencialmente poluídas e eficácia de estratégias de fitorremediação podem ser avaliadas por pXRF (RIBEIRO et al., 2021). Além das aplicações ambientais, o uso de pXRF diretamente em folhas intactas também pode contribuir para a avaliação de interesse agrícola. Costa Junior et al., (2020) detectaram de maneira satisfatória a concentração de alguns macro (K e Ca) e micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn) diretamente em folha de soja. O equipamento também se mostra eficiente em avaliar níveis de adubação em plantas. Soares et al., (2021) observaram a sensibilidade de um equipamento de pXRF em detectar níveis de adubação de P em cana-de-açúcar.

### **2.3 Limitações da técnica**

A análise de folhas de plantas via pXRF é promissora, no entanto, apresenta limitações técnicas. Alguns fatores devem ser levados em consideração no momento da

leitura, como: teor de água da amostra, presença de filme protetor, profundidade crítica de penetração, espessura da amostra, tempo de medição e tamanho de partícula (ZHOU et al., 2020).

A umidade presente no material vegetal é considerada um dos principais fatores limitantes da técnica, podendo o resultado da análise do pXRF ser alterado pelo teor de água da amostra (KALNICKY et al., 2001). A presença de água intersticial (água presente nos poros das folhas, rochas e solos) afeta diretamente a intensidade dos raios X na leitura da amostra de planta intacta e fresca, sendo assim, para realizar análises *in situ* é necessário levar em consideração o teor água da espécie em questão (ZHOU et al., 2020).

Para a proteção do equipamento, amostras que sejam lidas com equipamento de pXRF devem ser protegidas por filme protetor. Entretanto, a presença desse material pode causar interferência no sinal recebido pelo detector do equipamento. A leitura de elementos mais leves (ex. Mg) pode ser comprometida pela presença desse material (WEINDORF et al., 2014; ZHOU et al., 2020).

A profundidade crítica de penetração (PCP) é uma medida da profundidade abaixo da superfície da amostra em que os raios-X de fluorescência são completamente absorvidos, o que significa que não são detectados pelo detector do equipamento. A CPD depende de vários fatores, incluindo a densidade da amostra, energia dos fótons e o coeficiente médio de atenuação de massa da amostra (POTTS; WEBB, 1992). De modo geral, os elementos mais pesados tendem a ter CPDs maiores que os elementos mais leves, uma vez que eles têm maiores coeficientes de atenuação da massa. Resumidamente, os raios X de elementos mais pesados são absorvidos mais rapidamente do que os elementos mais leves, o que significa que eles não podem penetrar profundamente na amostra (ZHOU et al., 2020).

Amostras que atinjam espessura infinita de leitura seriam ideais para análise de pXRF, pois todos os raios X de fluorescência produzidos dentro da amostra seriam absorvidos e, portanto, nenhum sinal de fluorescência seria perdido pelo detector (KALNICKY; SINGHVI, 2001). No entanto, na prática é necessário levar em consideração a espessura infinita da amostra. Zhou et al., (2020) sugeriram que uma espessura de 3 cm deve ser adotada para a leitura das amostras foliares, enquanto Ribeiro et al. (2021) relataram que a espessura de 1 cm pode ser suficiente para a leitura desse tipo de amostra.

Em relação ao tempo de varredura, este pode apresentar danos à amostra por radiação, em estudos de forragens para determinar a composição elementar obteve-se um tempo de 60 segundos sem perder a precisão. Embora, se o objetivo for detectar elementos

presentes em concentrações mais baixas, tempo de varredura mais longos podem ser necessários (SAPKOTA et al., 2019).

## **2.4 Análises convencionais**

Segundo Souza et al., (2015) na análise química existem técnicas convencionais de espectrofotometria que são conceituadas especificamente para determinação percentual em massa dos principais elementos que constituem a biomassa de um material. Dentre as técnicas usadas, destacam-se a espectrofotometria no UV-VIS (raios ultravioleta e visíveis), espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão atômica em chama (FAES) e espectrometria de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Além dessas, a espectrometria de massas (MS), apesar de não ser uma técnica espectroscópica, também é utilizada para as mesmas finalidades. As técnicas de espectrometria UV-VIS e massas determinam analitos tanto orgânicos como inorgânicos. As demais determinam apenas analitos inorgânicos, onde se destacam os metais tanto em suas características de nutrição, toxicológicos ou tecnológicos.

Para aplicar as técnicas analíticas descritas, as amostras necessitam de um preparo prévio, que permitam estarem no estado líquido, geralmente uma solução aquosa ou em suspensão. Alguns fatores devem ser avaliados no preparo das amostras, principalmente o teor de umidade, pois podem tornar os componentes mais ou menos concentrados devido à massa de amostra. Nesse caso, é indicado que as amostras sejam previamente secas, ou o teor de água deve ser expresso no resultado final da análise (SOUZA et al., 2015).

Os métodos convencionais de preparo de amostra em laboratório demandam tempo, utilização de reagentes químicos e conhecimento técnico para garantir que os compostos químicos de interesse sejam preservados, entre eles os mais utilizados são: dissolução, abertura e digestão (SOUZA et al., 2015).

A dissolução é a transformação de uma amostra sólida em uma amostra geralmente aquosa, envolvendo ou não reação química, utilizando um meio adequado em temperatura ambiente ou aquecimento. A abertura corresponde aos métodos de fusão e combustão. Fusão realiza-se queima da amostra no cadinho de platina ou porcelana com presença de hidróxido de metais ou carbonatos normalmente em fornos muflas. Ao final se obtém um carbonato que é solúvel em água ou soluções ácidas. A combustão também é um processo de queima em fornos muflas, microondas ou frascos de combustão de oxigênio para obtenção de um

resíduos inorgânico (cinzas), constituídos de óxidos, silicatos, fosfatos ou sulfatos dos analitos que são solúveis em ácidos diluídos. Digestão ou decomposição por via úmida permite a decomposição de diferentes materiais, compostos orgânicos e inorgânicos, a partir do uso de ácidos e aquecimento. É comum utilização de mistura de diferentes ácidos, ácido nítrico com ácido sulfúrico e ácido nítrico com ácido clorídrico. (SOUZA et al., 2015)

Diante dessas técnicas convencionais, para a análise química elementar de materiais vegetais o padrão analítico sempre foi a espectrofotometria de absorção atômica (AAS) ou a espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Esses métodos requerem que as amostras vegetais sejam submetidas à digestão durante o aquecimento em uma solução ácida que possa ser aspirada através de uma tocha para quantificação elementar (MCGLADDERY et al., 2018). A digestão ácida é uma técnica comum para dissolver amostra da planta, afim de que os elementos presentes estejam disponíveis e possam ser quantificados. A espectrometria de plasma indutivamente acoplado (ICP) e a espectrometria de absorção atômica (AA) são técnicas analíticas amplamente utilizadas para quantificação de elemento em amostras vegetais. A ICP é uma técnica mais sensível e versátil, capaz de detectar uma ampla gama de elementos, enquanto AA são mais seletivos para determinados elementos e apresenta menor sensibilidade (MCGLADDERY et al., 2018).

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

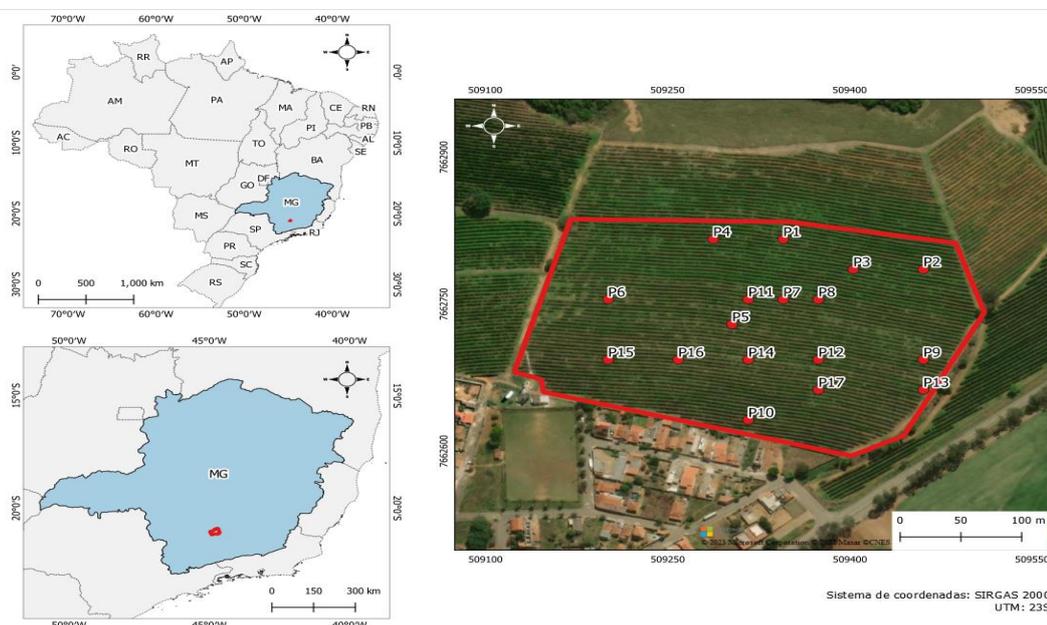
#### **3.1 Descrição da área de estudo e amostragem**

A área de estudo possui 6,25 hectares e está situada nas coordenadas geográficas 21°08'11'', 44°54'36'', localizada no distrito de Macaia, município de Bom Sucesso, sul de Minas Gerais, Brasil (Figura 1). O clima da região é do tipo subtropical úmido, segundo a classificação de Köppen. A temperatura média é de 19,9 °C e a média anual de pluviosidade é de 1399 mm.

A área selecionada é cultivada com lavoura de café da cultivar Mundo Novo. Visando acessar o panorama geral do status nutricional da lavoura, ao longo da área foram distribuídos 17 pontos de coletas, sendo cada ponto representado por uma planta de café (Figura 1). No terço médio de cada planta foram coletados quatro pares de folha diagnóstica (RIBEIRO et al.,1999), totalizando 136 amostras (folhas). Imediatamente após a coleta as

folhas foram cuidadosamente higienizadas utilizando água destilada e algodão para retirar possíveis impurezas e direcionadas para posteriores análises.

**Figura 1:** Mapa de localização da área de estudo e pontos amostrais.



### 3.2 Equipamento de fluorescência de raios X portátil (pXRF)

Neste trabalho foi utilizado, um pXRF da marca Bruker S1 Titan LE com as seguintes características: tudo de Rh como fonte de raios X(15-50 KeV); 5-100  $\mu$ A; com máxima saída de 4W; detector de silício(SSD); e resolução de  $< -145$  eV (Figura 2). Para leitura das amostras, o modo de calibração Geoexploration foi utilizado e o tempo de leitura adotado foi de 90 segundos. Os elementos avaliados foram P, K, Ca, Mg, S, Cu, Cl, Fe, Mn, e Zn.

Para garantia e controle de qualidade, quatro materiais de referência certificados do National Institute of Standards and Technology (NIST) foram analisados, sendo eles: NIST 1515 (folhas de maçã), NIST 1547 (folhas de pêssigo), NIST 1573a (folhas de tomate) e NIST 1575a (folhas aciculadas). Um padrão interno de folhas de soja também foi selecionado. A média de recuperação para cada elemento foi: P (204,63%), K (179,83%), Ca (146,85%), Mg (230,41%), S (232,33%), Cu (216,4%), Cl (486,1%), Fe (59,908%), Mn (323,76%) e Zn (121,94%).

**Figura 2:** Equipamento espectrometria de fluorescência de raio-X utilizado.



Fonte: Autor (2023)

### 3.3 Preparo das amostras e leitura via pXRF

Imediatamente após a limpeza, as folhas de café intactas e úmidas foram analisadas via pXRF *in situ* diretamente na área de coleta (Figura 3).

**Figura 3:** Estrutura utilizada para leitura via pXRF diretamente em campo.



Fonte: Autor (2023)

Para padronizar a região da folha que estava sendo analisada, a superfície adaxial da região mediana de cada amostra foi selecionada. Uma peça de teflon foi utilizada, como material inerte para garantir a espessura de leitura do equipamento (RIBEIRO et al., 2021).

Visando manter o controle de qual região da folha estava sendo analisada, após a leitura em condições intacta e úmida, foram produzidas exsiccatas individuais para cada folha. Cada exsicata foi identificada e seca em estufa de ventilação forçada (70°C). Após o processo de secagem todas as folhas intactas foram submetidas aos mesmos procedimentos de leituras descritos anteriormente.

Ao término das análises via pXRF em condição intacta, todas as folhas foram moídas e peneiradas para a composição de uma única amostra composta. Parte desse material foi colocado em copo de amostra pXRF usando filme de polipropileno de 0,6 µm e garantindo no mínimo 1 cm de espessura, conforme recomendado por Ribeiro et al. (2021). Essa amostra foi analisada via pXRF, em quintuplicata, seguindo as mesmas condições operacionais descritas previamente. O material restante foi utilizado para realização de análise convencional.

### **3.4 Análise Convencional**

A amostra moída e peneirada foi digerida a úmido seguindo o método nitroperclórico (MALAVOLTA et al., 1997). Para isso, uma sub-amostra (0,5 g) foi transferida para tubos de digestão de vidro de 50 mL e adicionada com 6 mL de solução ácida (HNO<sub>3</sub>:HClO<sub>4</sub> 2:1 v/v). As amostras foram digeridas usando um sistema de digestão de blocos de aquecimento (BORGES et al. 2020). Após a digestão, as amostras ficaram em repouso em condição de laboratório até atingirem a temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras foram transferidas para tubos volumétricos de 50 mL e preenchidos com água ultrapura. As concentrações de macro (P, K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (Mn, Fe, Cu e Zn) foram obtidas usando equipamento de ICP-OES. A análise foi feita em duplicata.

### **3.5 Análise Estatística**

A estatística descritiva (mínimo, máximo, média, desvio padrão e coeficiente de variação) foi calculada para os resultados obtidos via pXRF nas folhas em condição intacta e úmida e na condição intacta e seca. Boxplots foram construídos para comparar e diferenciar a distribuição dos dados em cada condição. A média dos resultados obtidos por meio de análise convencional e via pXRF para a amostra moída e peneirada foram inseridos como linha de meta nos gráficos de boxplots. Todas as análises estatísticas foram realizadas

utilizando a linguagem de programação R (R Core Team, 2023) versão 4.2.0. Os boxplots foram elaborados utilizando o pacote ggplot2 versão 3.4.0 (Wickham, 2016).

Para a criação dos mapas de distribuição dos nutrientes avaliados foi utilizado o método de interpolação Multilevel B-Spline pertencente ao software SAGA GIS (versão 2.3.2). A média da concentração de cada nutriente obtido via pXRF em cada um dos 17 pontos de coleta georreferenciados foram utilizadas para calcular a distribuição contínua de cada elemento em toda a extensão da área de estudo (MANCINI et al., 2019). A resolução espacial adotada foi de 0.5 m (tamanho de cada célula/pixel). Os dados foram processados e os mapas elaborados usando o software QGIS (versão 3.16.1-Hannover). Ao todo foram gerados dezessete mapas de distribuição, sendo oito para elementos detectados na condição intacta e úmida (P, K, Mg, S, Cl, Cu, Mn e Zn) e nove para os detectados na condição intacta e seca (P, K, Ca, Mg, S, Cl, Cu, Mn e Zn).

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 Descrição dos dados**

O resultado da estatística descritiva é apresentado na tabela 1. Com base nos valores mínimos, foi possível observar que em ambas as condições avaliadas a maioria dos micronutrientes não foi detectado em algumas leituras realizadas. Os micronutrientes são elementos exigidos em pequenas concentrações pela planta (EPSTEIN; BLOOM, 2005), o que pode ter contribuído para que o limite de detecção inerente ao equipamento não tenha sido alcançado. Cloro foi o único micronutriente que pôde ser detectado em todas as leituras realizadas. Apesar de ser exigido em pequenas quantidades, esse elemento pode ser absorvido em maiores concentrações pelas plantas sem causar toxidez (DECHEN; NACHTIGALL, 2007).

Ao observar os valores máximos desses elementos, foi possível verificar que os resultados obtidos para Cu e Zn em ambas as condições de leitura foram próximos, enquanto para Cl e Mn a diferença foi mais acentuada. Apesar de estarem contidos em pequenas concentrações em tecido vegetal, Cu ( $Z = 29$ ) e Zn ( $Z = 30$ ) são elementos mais pesados e apresentam maior energia de fluorescência, o que contribui para que tenham resultados menos atenuados pela presença de água na condição intacta e úmida.

Parâmetro	Mg (g.kg <sup>-1</sup> )	P (g.kg <sup>-1</sup> )	S (g.kg <sup>-1</sup> )	K (g.kg <sup>-1</sup> )	Ca (g.kg <sup>-1</sup> )	Cl (mg.kg <sup>-1</sup> )	Mn (mg.kg <sup>-1</sup> )	Cu (mg.kg <sup>-1</sup> )	Zn (mg.kg <sup>-1</sup> )
Folha úmida									
Min.	4.24	LOD	LOD	5.26	--*	0.31	LOD	LOD	LOD
Máx.	9.92	1.13	2.23	21.89	--	5.19	97.00	8.00	6.00
Média	6.48	0.17	0.52	14.93	--	3.26	44.30	3.72	0.72
Desv. Padrão	1.20	0.22	0.62	3.21	--	0.86	17.67	1.18	1.02
CV (%)	18.47	131.99	118.32	21.51	--	26.28	39.89	31.83	142.02
Folha seca									
Min.	5.80	1.16	4.71	21.36	LOD	1.46	LOD	LOD	LOD
Máx.	18.11	11.26	14.59	62.07	17.69	10.67	249.00	10.00	11.00
Média	10.02	4.09	8.21	39.23	2.62	3.12	57.99	5.18	1.88
Desv. Padrão	2.25	1.82	1.80	8.51	3.31	1.17	31.32	1.94	1.59
CV (%)	22.46	44.42	21.97	21.70	126.06	37.43	54.01	37.43	84.62

**Tabela 1:** Estatística Descritiva das concentrações via pXRF nas condições avaliadas.

Min: Mínimo; Max: Máximo; Dv: Desvio Padrão; CV: Coeficiente de variação; LOD: Limite de detecção.

Ao avaliar os resultados obtidos para os macronutrientes (Mg, P, S, K, Ca), foi possível verificar que esses elementos foram mais atenuados quanto aos resultados obtidos nas folhas intactas e úmidas em comparação aos resultados obtidos nas folhas intactas e secas (Tabela 1). O elemento Ca não foi detectado em nenhuma leitura realizada em folhas úmidas. Apesar de serem nutrientes presentes em maiores concentrações nas plantas, esses elementos são mais leves e possuem menor energia de fluorescência (BORGES et al.,2020).

A presença de água na amostra pode ter contribuído para o espalhamento do sinal espectral (ZHOU et al.,2020), limitando a detecção desses elementos nesta condição. O elevado coeficiente de variação (CV) obtido para os elementos P e S auxiliam a observar esse comportamento. Ao utilizar outras abordagens, Costa Junior et al., (2020) tentaram utilizar pXRF para avaliar folhas intactas de soja. Apesar de obterem bons resultados para alguns elementos (ex. K, Ca, Cu, Zn), a abordagem utilizada não obteve sucesso para a detecção de elementos mais leves, como Mg, P e S.

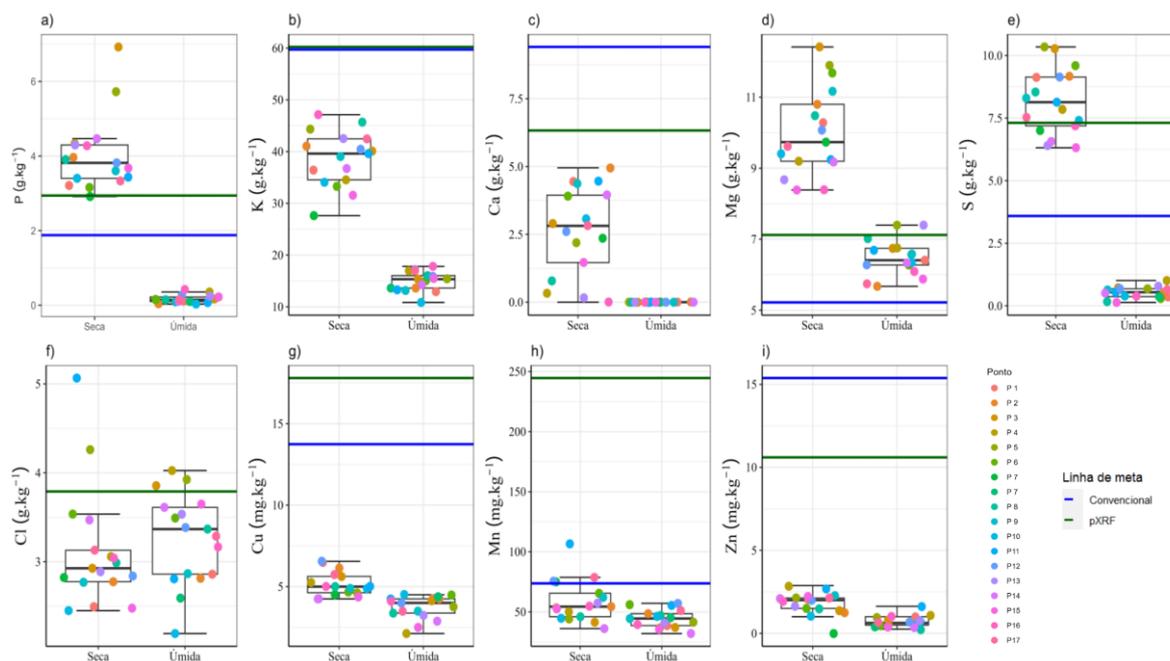
Os boxplots apresentados na figura 4 utilizam a média dos resultados coletados para cada um dos 17 pontos de coleta e auxiliam a demonstrar os resultados obtidos para macro e micronutrientes. Assim como discutido anteriormente, é possível observar que existe uma diferença de grandeza significativamente mais acentuada entre as concentrações obtidas para macronutrientes (Figuras 4a, 4b, 4c, 4d e 4e) em relação aos resultados obtidos para os

micronutrientes (Figuras 4f, 4g, 4h e 4i) nas condições de leitura avaliadas (folha úmida e folha seca).

Em condição intacta e úmida, exceto para os elementos Cl (Figura 4f) e Mn (Figura 4h), as concentrações obtidas foram menores que as obtidas em folhas secas, bem como para os resultados obtidos via pXRF em amostra moída e também via ICP-OES (convencional). Assim como mencionado anteriormente, esse resultado pode ser explicado pela interação física do sinal do raios X com a água presente na amostra, fazendo com que a intensidade dos fótons seja diminuída e os valores de concentração dos elementos sejam mais baixos ou não detectados nessa condição, como ocorrido para Ca (figura 4c).

Os boxplots para os macronutrientes auxiliam a verificar que as concentrações obtidas via pXRF em folhas secas obtiveram resultados relevantes comparando com a linha de meta dos resultados obtidos via pXRF em amostra seca e moída e por análise convencional (ICP-OES), principalmente para Mg (Figura 4d), P (Figura 4a) e S (Figura 4e). Esses resultados demonstram que sem a presença de água nas amostras, mesmo ao analisar uma matriz de espessura mais fina (folha intacta), os resultados obtidos diretamente na folha se aproximam dos obtidos por métodos convencionais. O mesmo pode ser observado para Cl (Figura 4f) e Mn (Figura 4h). Enquanto para elementos mais pesados como Cu (Figura 4g) e Zn (Figura 4i) a diferença da concentração dos boxplots para as linhas de metas são significativamente mais altos. Alguns fatores como o limite de detecção (relacionado a baixa concentração do nutriente na amostra) bem como a profundidade crítica de penetração (RIBEIRO et al., 2021; ZHOU et al., 2020) desses elementos podem ter contribuído para que essa diferença tenha sido mais acentuada.

**Figura 4:** Boxplots das concentrações obtidas via pXRF nas condições avaliadas.



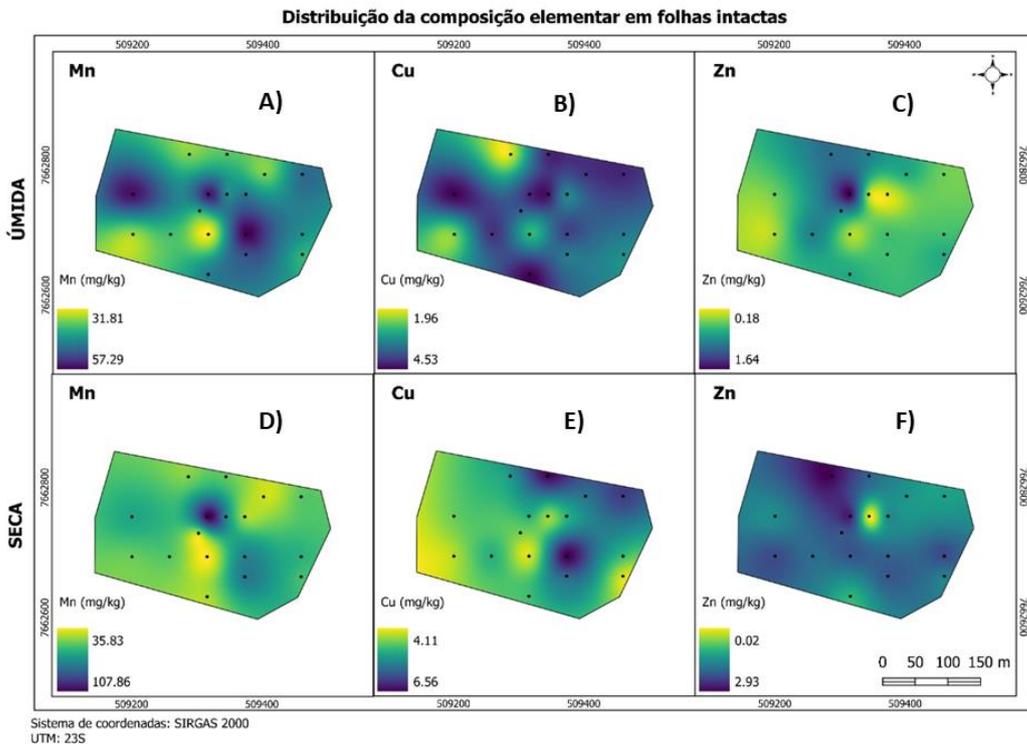
Fonte: Autor (2023)

## 4.2 Distribuição nutricional via pXRF

Com base na média dos valores obtidos em cada um dos 17 pontos da área foi possível elaborar os mapas de distribuição nutricional para cada um dos elementos avaliados (Figura 5, 6 e 7). Assim como apresentado no tópico anterior, foi possível observar que a distribuição da maioria dos nutrientes variou de acordo com o elemento que estava sendo avaliado bem como de acordo com a condição de leitura adotada.

Apenas alguns elementos apresentaram padrões de distribuição semelhantes ao comparar os resultados obtidos em folha úmida e em folha seca. Apesar da diferença de grandeza entre os resultados obtidos para Mn, Cu e Zn (Figura 5), por meio dos mapas é possível observar que existem similaridades nos padrões de distribuição desses elementos, indicando que, independente da condição de leitura, o equipamento de pXRF conseguiu detectar o mesmo comportamento nas amostras avaliadas. A coerência e similaridades desses resultados pode refletir o status nutricional real apresentado pela cultura de café para esses elementos na área de estudo.

**Figura 5:** Mapa de distribuição dos elementos Mn, Cu e Zn.



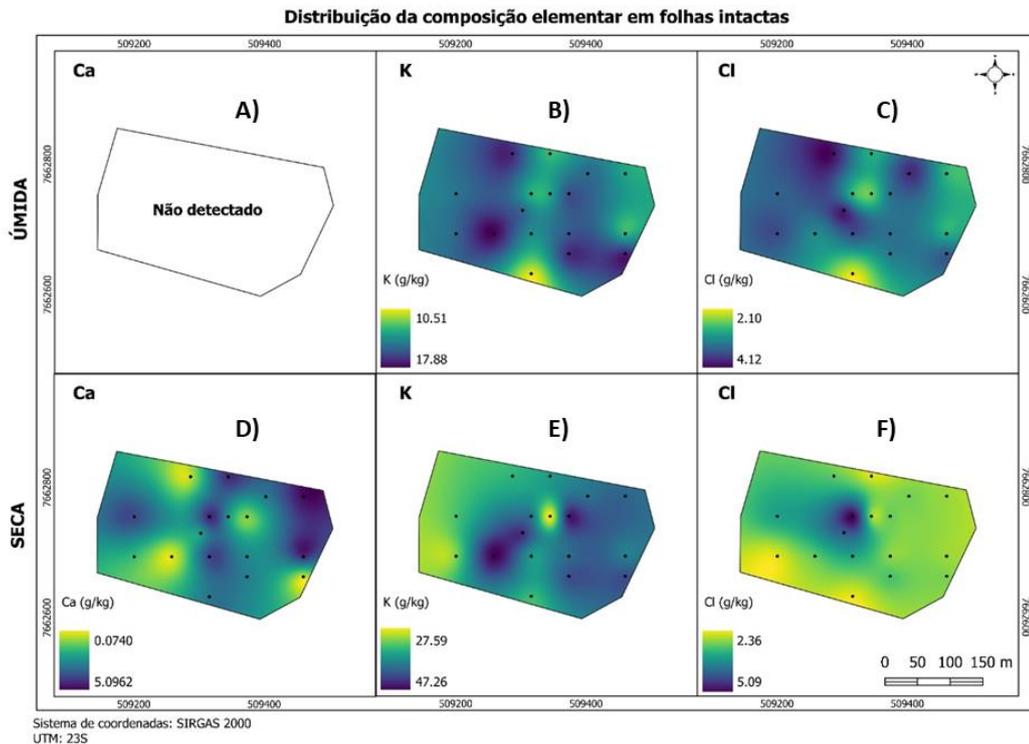
Fonte: Autor (2023)

A comparação dos padrões de distribuição não foi possível para Ca (Figura 6a e 6d), tendo em vista que esse elemento não foi detectado pelo equipamento pXRF na condição intacta e úmida, como explicado no tópico anterior (4.1). Ao avaliar o único mapa gerado para esse nutriente foi possível observar que o equipamento de pXRF indicou as áreas que podem possuir as maiores e menores concentrações desse elemento, distribuídas principalmente na região central e na região direita do mapa. Esse elemento é aplicado em solos agrícolas principalmente por meio da técnica de calagem, que consiste na utilização de calcário para correção dos valores de pH (WIERBICKI, 2023). As concentrações de Ca apresentado pelas plantas podem refletir as concentrações do elemento no solo e indicar possíveis zonas de manejo.

Por outro, para os demais elementos (Mg, P, S, K e Cl), o mesmo padrão de distribuição não foi observado nas duas condições de leitura avaliadas (folha úmida e folha seca) (Figuras 6 e 7). Apesar disso, os mesmos padrões de distribuição puderam ser observados entre elementos de acordo com a condição adotada. Os elementos Mg e S apresentaram distribuição muito similares nas leituras realizadas em folha seca (Figura 7a e 7f). Essa similaridade pode estar relacionada com o tipo de fertilizante utilizado na área de

estudo, tendo em vista que o sulfato de magnésio ( $MgSO_4$ ) é uma das principais fontes desses elementos utilizadas na cafeicultura (JÚNIOR et al., 2021).

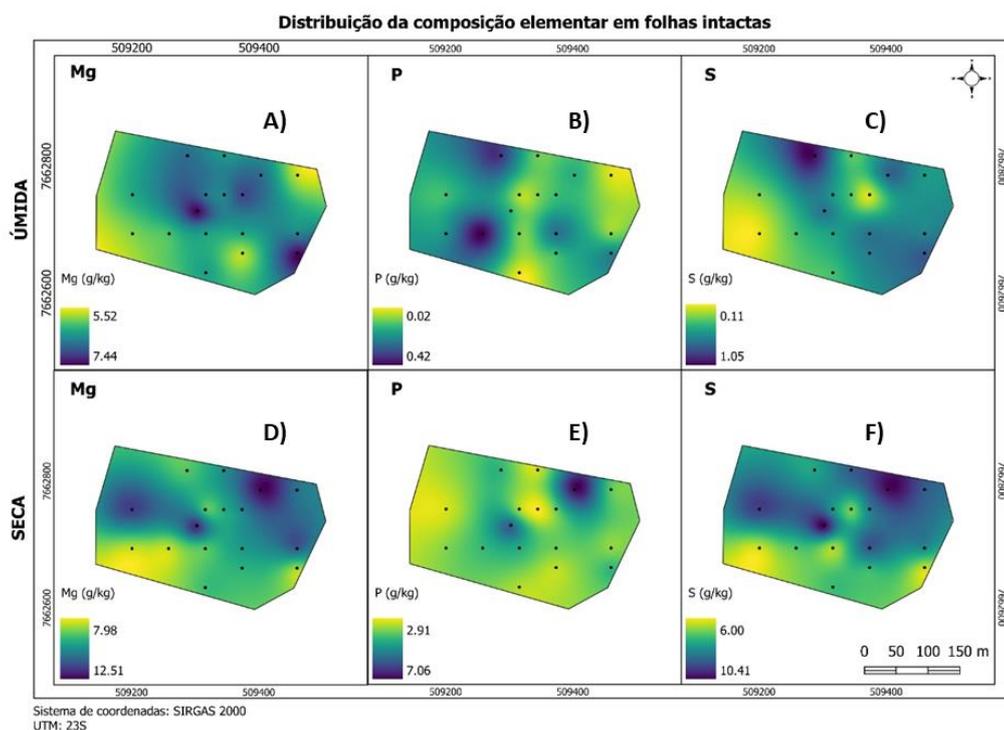
**Figura 6:** Mapa de distribuição dos elementos Ca, K e Cl



Fonte: Autor (2023)

Além disso, padrões de distribuição similares também foram observados entre os elementos K, Cl e P (figuras 6b, 6c e 7b) na condição intacta e úmida. Os fertilizantes utilizados e o modo de adubação adotados nessa área podem estar relacionadas a esse resultado. De maneira geral, a aplicação de alguns nutrientes como N, P e K podem ser feitas ao mesmo tempo por meio de adubos formulados que misturem as principais fontes desses nutrientes (RAIJ, 1996), o que auxilia a entender as distribuições semelhantes apresentadas por K e P (Figura 6b e 7b). Além disso, uma das principais fontes comerciais de K utilizadas na cafeicultura é o cloreto de potássio (KCl) (SILVA et al., 2021). Os padrões de distribuição semelhantes apresentadas por K e Cl (Figura 6b e 6c) nos mapas permitem visualizar o possível comportamento desses elementos no solo e sua absorção pelas plantas.

**Figura 7:** Mapa de distribuição dos elementos Mg, P e S



Fonte: Do autor (2023)

Diversos mecanismos complexos podem estar envolvidos na absorção de nutrientes no sistema solo-planta. Algumas das interações mais frequentemente abordadas são interações de sinergismo e antagonismo entre os elementos. Essas interações refletem quando a absorção de um elemento pode aumentar ou diminuir a absorção de outro (SILVA; TREVIZAM 2015). Nessa perspectiva, foi possível observar similaridades inversas entre o mapa de distribuição de Ca (Figura 6d) e os mapas de distribuição e K, Cl e P (Figuras 6b, 6c e 7b). Onde as áreas que apresentavam as maiores concentrações de P, K e Cl também apresentavam as menores concentrações de Ca. Enquanto as áreas com maiores concentrações e Ca apresentavam as menores concentrações de P, K e Cl. Estudos contidos na literatura relatam que as concentrações de P e Ca em café podem ser inversas (NAGAI et al., 1975). As interações de antagonismo entre Ca e K para café e outras culturas também são amplamente relatadas (JAKOBSEN, 1993; MARTINS NETO et al., 2020; OLIVEIRA et al., 2001).

Os resultados obtidos no presente estudo podem contribuir para demonstrar a aplicabilidade e potencialidade de uso de equipamentos de pXRF para serem usados diretamente em folhas intactas. Apesar das limitações apresentadas pela técnica, foi possível observar que ao adotar algumas abordagens simples, como uso de material inerte para garantir a espessura de leitura das amostras, a distribuição nutricional de diversos elementos

de interesse agrícola pode ser acessada diretamente em campo de maneira rápida e eficiente. Análises exploratórias sobre distribuição nutricional das áreas de cultivo podem ser obtidas em tempo real e com um preparo mínimo das amostras avaliadas.

## **5. CONCLUSÃO**

O presente estudo investigou o uso de dados obtidos via espectrometria de fluorescência de raio-X portátil (pXRF) diretamente em folhas intactas de café para acessar a distribuição e variabilidade nutricional de uma área de cultivo. Os resultados demonstraram que a utilização de dados obtidos por pXRF e manipulações por meio de técnicas de geoestatística foram bem sucedidas para avaliar a variabilidade nutricional da área de cultivo, por meio de mapas de distribuições de macro e micronutrientes. Ainda são necessários estudos mais aprofundados sobre a técnica de fluorescência de raios-X portátil em folha intacta e fresca para uma melhor compreensão dos resultados obtidos pela análise convencional. Entretanto, com os resultados obtidos nesse estudo, é possível inferir que a técnica de pXRF tem vantagem em relação a análise convencional. Além de mais rápida e menos onerosa, essa técnica não demanda uso de reagentes químicos e nem digestão de amostras durante a análise, o que pode contribuir para uma menor geração de resíduos e contribuir para o desenvolvimento da Química Verde.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ASFORA, V. Khoury. **Fluorescência de Raios X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco**. Universidade federal de Pernambuco. Recife-PE, p. 105, 2010.

B. VAN RAIJ. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas: IAC, 1996.

BORGES, Camila S. et al. **Foliar elemental analysis of Brazilian crops via portable X-ray fluorescence spectrometry**. Sensors, v. 20, n. 9, p. 2509, 2020.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª aproximação. 1999**.

CONAB - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de café, Brasília, DF, v.9 safra 2022, n. 3, setembro 2022

DA SILVA, Henrique Gabriel et al. **Análise espacial dos atributos químicos do solo e geração de mapas de aplicação de fertilizantes e corretivos na Cultura do Café.** Research, Society and Development, v. 11, n. 12, p. e524111234997-e524111234997, 2022.

DE SOUZA SILVA, Maria Ligia; TREVIZAM, Anderson Ricardo. **INTERAÇÕES IÔNICAS E SEUS EFEITOS NA NUTRIÇÃO DAS PLANTAS.**

DECHEN, Antonio Roque; NACHTIGALL, Gilmar Ribeiro. **Elementos requeridos à nutrição de plantas. 2007.**

JAKOBSEN, Svend Tage. **Interaction between plant nutrients: III. Antagonism between potassium, magnesium and calcium.** Acta Agriculturae Scandinavica B-Plant Soil Sciences, v. 43, n. 1, p. 1-5, 1993.

JÚNIOR, Roberto Cecatto et al. **Fertilização de sulfato de magnésio na cultura do milho submetido à inoculação de bactérias promotoras de crescimento vegetal.** Revista Cultivando o Saber, v. 14, p. 53-64, 2021.

KALNICKY, Dennis J.; SINGHVI, Raj. **Field portable XRF analysis of environmental samples.** Journal of hazardous materials, v. 83, n. 1-2, p. 93-122, 2001..

MALAVOLTA, E. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações/Eurípedes Malavolta, Godofredo Cesar Vitti, Sebastião Alberto de Oliveira.** Piracicaba: Potafos, 1997.

MARTINS NETO, Fabio Lúcio et al. **Soil chemical characteristics on coffee plantations fertilized with continuous application of compost and green manure.** Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 51, n. 6, p. 829-838, 2020.

MCGLADDERY, Candice et al. **Elemental assessment of vegetation via portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry.** Journal of Environmental Management, v. 210, p. 210-225, 2018.

MCLAREN, Timothy I.; GUPPY, Christopher N.; TIGHE, Matthew K. **A rapid and nondestructive plant nutrient analysis using portable X-ray fluorescence.** Soil Science Society of America Journal, v. 76, n. 4, p. 1446-1453, 2012.

**Métodos de análise de tecidos vegetais utilizados na Embrapa Solos /** Ciríaca Arcangela Ferreira de Santana do Carmo ... [et al.]. - Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2000.

NAGAI, Violeta; IGUE, Toshio; HIROCE, Rúter. **Estudo comparativo das relações entre os nutrientes dosados em folhas de café, citros e milho**. *Bragantia*, v. 34, p. XXIII-XXVII, 1975.

NICIKAVA, Antônio Carlos; JUNIOR, Edegar Ferrarezi. **HISTÓRIA E CONSUMO DO CAFÉ NO BRASIL E NO MUNDO**. *Revista Interface Tecnológica*, v. 19, n. 2, p. 713-722, 2022.

OLIVEIRA, Fábio Alvares de; CARMELLO, Quirino Augusto de Camargo; MASCARENHAS, Hipólito Assunção Antonio. **Disponibilidade de potássio e suas relações com cálcio e magnésio em soja cultivada em casa-de-vegetação**. *Scientia Agricola*, v. 58, p. 329-335, 2001

PEARSON, Delaina et al. **Water analysis via portable X-ray fluorescence spectrometry**. *Journal of Hydrology*, v. 544, p. 172-179, 2017.

POTTS, Philip J.; WEBB, Peter C. **X-ray fluorescence spectrometry**. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 44, n. 1-3, p. 251-296, 1992.

RIBEIRO, Bruno Teixeira et al. **Foliar analysis via portable X-ray fluorescence spectrometry: Experimental considerations**. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, v. 186, p. 106320, 2021.

SAPKOTA, Yadav et al. **Portable X-ray fluorescence spectroscopy for rapid and cost-effective determination of elemental composition of ground forage**. *Frontiers in plant science*, v. 10, p. 317, 2019.

SINGH P, DATTA M, RAMANA G V, GUPTA SK, MALIK T. **Qualitative comparison of elemental concentration in soils and other geomaterials using FP-XRF**. *PLoS One* 2022;5.

SOUSA, RAFAEL ARROMBA; CAMPOS, N. S.; ORLANDO, RICARDO. **Preparação de amostras para análise elementar**. Apostila do programa de pós-graduação em química química analítica avançada da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora, 2015.

TADEU COSTA JUNIOR, Geovani et al. **Direct determination of mineral nutrients in soybean leaves under vivo conditions by portable X-ray fluorescence spectroscopy**. *X-Ray Spectrometry*, v. 49, n. 2, p. 274-283, 2020.

TOWETT, Erick K.; SHEPHERD, Keith D.; LEE DRAKE, B. **Plant elemental composition and portable X-ray fluorescence (pXRF) spectroscopy: quantification under different analytical parameters.** X-Ray Spectrometry, v. 45, n. 2, p. 117-124, 2016.

WEINDORF, David C.; BAKR, Noura; ZHU, Yuanda. **Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications.** Advances in agronomy, v. 128, p. 1-45, 2014.

WEINDORF, David C.; CHAKRABORTY, Somsubhra. **Portable X-ray fluorescence spectrometry analysis of soils.** Soil Science Society of America Journal, v. 84, n. 5, p. 1384-1392, 2020.

WIERZBICKI, Rafaella Gai dos Santos et al. **Eficiência do uso da agricultura de precisão em áreas de abertura.** 2023.

ZHOU, Shubin et al. **Elemental assessment of vegetation via portable X-ray fluorescence: sample preparation and methodological considerations.** Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 174, p. 105999, 2020.