DESEMPENHO DE SENSOR XRF PARA PREDIÇÃO DE MACRONUTRIENTES, CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS E SATURAÇÃO DE BASES EM SOLOS TROPICAIS

Gabriel Toledo Marques¹; Tiago Rodrigues Tavares²; Thainara Rabelo da Silva ³; Carlos Roberto Pinheiro Junior⁴; José Paulo Molin⁵

 ¹Graduando em Engenharia Agronômica, Graduando - Grupo de Mecanização e Agricultura de Precisão, ESALQ, USP, Piracicaba - SP. gabriel.toledomarques@usp.br / (19) 9 9832-0491; ²Engenheiro Agrônomo , Pesquisador Pós-Doc - Lab de Instrumentação Nuclear , CENA, USP, Piracicaba - SP; ³Engenheira Agricola, Mestranda - Departamento de Engenharia de Biossistemas , ESALQ, USP, Piracicaba - SP;
⁴Engenheiro Agrônomo, Doutorando - Departamento de Solos, UFRRJ, Seropédica - RJ; ⁵Engenheiro Agricola, Professor - Departamento de Engenharia de Biossistemas , ESALQ, USP, Piracicaba - SP

Apresentado no Congresso Brasileiro de Agricultura de Precisão- ConBAP 2022 Campinas, SP, 09 a 11 de agosto de 2022

RESUMO: Sensores de fluorescência de raios X (XRF) são ferramentas de sensoriamento próximo do solo que têm apresentado resultados promissores para predição de atributos químicos de fertilidade, porém pesquisas dessa natureza ainda são incipientes em solos tropicais. Este trabalho objetivou a avaliação do desempenho de um sensor de XRF para a predição de nutrientes extraíveis (ex-P, ex-Ca, ex-K e ex-Mg), capacidade de troca de cátions (CTC) e saturação de bases (V%) em um banco de dados abrangente vindos de solos tropicais. Foi utilizado um sensor portátil de XRF para aquisição de dados espectrais, os quais foram utilizados como variáveis independentes (variáveis X). Os atributos de fertilidade do solo foram avaliados em um laboratório comercial de fertilidade e foram utilizados como referência (variável Y) para a calibração de modelos via regressão linear múltipla. Os resultados mostraram desempenhos bons para ex-Ca (RPD = 2,14 e R² = 0,78) e CTC (RPD = 2,03 e R² = 0,78), razoáveis para ex-Mg (RPD = 1,81 e R² = 0,77) e V% (RPD = 1,49 e R² = 0,56) e ruins para ex-P (RPD = 1,20 e R² = 0,37) e ex-K (RPD = 1,20 e R² = 0,37).Comparações entre o resultados deste trabalho com os reportados na literatura indicam que o XRF apresenta desempenho oscilante em função do conjunto amostral utilizado, trabalhos futuros devem criar estratégias para superar essa limitação. De todas maneiras, é evidente o potencial da técnica para predição de atributos químicos de fertilidade em solos tropicais.

PALAVRAS-CHAVE: Modelagem preditiva; Analise da fertilidade do solo; Sensoriamento proximo ao solo

PERFORMANCE OF XRF SENSOR FOR PREDICTION OF MACRONUTRIENTS, CATION EXCHANGE CAPACITY AND BASE SATURATION IN TROPICAL SOILS

ABSTRACT: X-ray fluorescence sensors (XRF) are a proximal soil sensing tool that have shown promising results for predicting chemical fertility attributes, but research of this nature is still incipient in tropical soils. This work aimed to evaluate the performance of an XRF sensor for the prediction of extractable nutrients (ex-P, ex-Ca, ex-K and ex-Mg), cation exchange capacity (CEC) and base saturation (V%) in a comprehensive database from tropical soils. A portable XRF sensor was used to acquire spectral data, which were used as independent variables (X variables). The soil fertility attributes were evaluated in a commercial fertility laboratory and were used as reference (variable Y) for the calibration of models via multiple linear regression. The results showed good performances for ex-Ca (RPD = 2.14 and R² = 0.78) and CEC (RPD = 2.03 and R² = 0.78), reasonable for ex-Mg (RPD = 1.81 and R² = 0.77) and V% (RPD = 1.49 and R² = 0.56) and poor for ex-P (RPD = 1.20 and R² = 0.37) and ex-K (RPD = 1.20 and R² = 0.37). Comparisons between the results of this work and those reported in the literature indicate that XRF presents oscillating performance depending on the sample set used, future work should create strategies to overcome this limitation. In any case, the potential of the technique for predicting chemical fertility attributes in tropical soils is evident

KEYWORDS: Predictive modeling; Soil fertility tests; Proximal soil sensing

INTRODUÇÃO: A busca por métodos rápidos, versáteis e precisos para a análise da fertilidade do solo é um tópico proeminente dentro da agricultura de precisão desde sua concepção (KHOSLA; ALLEY, 1999). Diversas técnicas de sensoriamento já foram propostas e testadas para avaliações práticas da fertilidade do solo de forma a incrementar a densidade espacial de análises, e.g., sensores de condutividade elétrica aparente, sensores de espectroscopia de reflectância difusa no visível e infravermelho (vis-NIR), entre outros (VISCARRA ROSSEL et al., 2011). Recentemente sensores XRF têm sido considerados uma ferramenta importante dentro do sensoriamento próximo do solo e da agricultura de precisão (MOLIN; TAVARES, 2019). A técnica de XRF é capaz de caracterizar a composição de elementos químicos presentes nas amostras de solo, permitindo assim melhores inferências sobre atributos químicos de interesse agronômico do que outras técnicas utilizadas no sensoriamento do solo, e.g., sensores vis-NIR (O'ROURKE et al., 2016). Em solos de regiões temperadas, Javadi et al. (2021) mostraram predições satisfatórias (R² > 0,80) para ex-Mg e ex-Ca e O'Rourke et al. (2016) apresentaram bons desempenhos (R² > 0,75) para CTC. Além disso, sensores XRF tem potencial para evoluir em direção a aplicações diretamente no campo, uma vez que suas leituras são menos afetadas pela umidade do solo que técnicas tradicionalmente aplicadas in situ (e.g., sensores vis-NIR), além de também ser bastante flexível quanto ao preparo de amostra (Tavares et al., 2019). Apesar disso, pesquisas em solos tropicais brasileiros são incipientes, sendo poucos os trabalhos que exploram bancos de dados abrangentes, i.e., com diversidade geográfica e número robusto de amostras. Neste contexto, visando contribuir para a compreensão do potencial do XRF para diagnósticos de atributos de fertilidade em solos tropicais, o objetivo deste trabalho é calibrar e avaliar modelos preditivos utilizando dados de XRF para determinação de teores de ex-K, ex-Ca, ex-Mg, ex-P, V% e CTC em solos provenientes de oito áreas agrícolas diferentes.

MATERIAIS E MÉTODOS: Foram utilizadas 372 amostras de solo oriundas de oito áreas agrícolas, situadas nos municípios paulistas de Limeira, Cabrália Paulista, Dois Córregos, Monte Azul, Patrocínio Paulista, Coronel Macedo, Catanduva e Torrinha, Estas amostras foram coletadas em diferentes profundidades, em superfície (0-20 cm) e em subsuperfície (20-40 e 80-100 cm), e posteriormente secas ao ar, destorroadas e peneiradas (< 2 mm), para obtenção da fração terra fina seca ao ar, a partir das quais foram realizadas as análises químicas e espectroscópicas. O sensoriamento foi realizado utilizando um equipamento portátil de XRF (Tracer-III-SD, Bruker AXS, Madison, WI, EUA). O tubo de raios X do equipamento foi configurado para operar com voltagem e corrente de 35 kV e 7µA, respectivamente (TAVARES et al., 2020). O tempo de aquisição foi de 30 s para cada replicata. Como porta amostras utilizou-se cubetas plásticas com fundo selado com filme de polipropileno de 4 µm de espessura (SPEX, Metuchen, NJ, USA), comportando cerca de 10 g de cada amostra. Cada amostra foi analisada em duplicata, realizadas em posições diferentes da amostra. Os espectros XRF foram obtidos através do processo de deconvolução utilizando o Artax® (Bruker AXS, Madison, WI, EUA), obtendo-se a intensidade das linhas de emissão do Al-Ka, Si-Ka, P-Ka, S-Ka, K-Ka, Ca-Ka, Ti-Ka, Cr-Ka, Mn-Ka, Fe-Ka, Ni-Ka, Cu-Ka, Zn-Ka, Zr-Ka, Thomson-Ka, Thomson-La e Compton-Kα, todas em contagens por segundo (cps). As análises de referência foram conduzidas em um laboratório comercial de fertilidade do solo seguindo os métodos descritos por Raij et al., (2001). Utilizou-se resina extratora para determinação de ex-P e mehlich-2 para ex-K, ex-Ca e ex-Mg. A acidez potencial do solo (H + Al) foi quantificada através do método de pH em solução tampão (SMP) e utilizada para cálculo da CTC, a qual corresponde à soma da acidez potencial do solo com a soma das bases (ex-Ca + ex-Mg + ex-K). A saturação percentual de bases (V%) foi calculada pela razão entre a soma das bases com a CTC. Para o processamento dos dados foi utilizado o software The Unscrambler (CAMO Software, Oslo 1984, Noruega). O conjunto total de amostras (n = 372) foi dividido em dois grupos pelo algoritmo Kennard-Stone (KENNARD; STONE, 1969), o conjunto de calibração com 70% dos dados (n=263) e o de validação com 30% (n=105). A estatística descritiva foi aplicada para verificar a variabilidade dos conjuntos de calibração e validação. Em seguida, o modelo foi criado utilizando a regressão linear múltipla para cada atributo de fertilidade de solo. As 17 linhas de emissão do XRF, mencionadas acima, foram utilizadas como variáveis explicativas para todos os modelos. O desempenho dos modelos foi avaliado com base nos valores de coeficiente de determinação (R²), raiz do erro quadrático médio (RMSE) e desvio da predição residual (do inglês, Residual Prediction Deviation - RPD) (CHANG et al., 2001). Utilizou-se as seguintes classes RPD para interpretação dos modelos: RPD \geq 3,0 para modelos excelentes; 3,0 > RPD \geq 2,0 para modelos bons; 2,0 > RPD \ge 1,4 para modelos razoáveis e RPD < 1,4 para modelos ruins.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Na Tabela 1 está disposta a estatística descritiva, para os conjuntos calibração e validação, dos atributos de solo estudados. Nesta tabela, pode-se comprovar a efetividade do

método Kennard-Stone em garantir grupos de amostras com estatística descritiva similares, visto que todos os atributos no conjunto de validação apresentaram um desvio padrão e amplitude comparáveis com o de calibração. Além disso, a ampla variação dos atributos nestes conjuntos de dados (CV variando entre 30 e 110%) mostra a alta variabilidade presente nas amostras destas oito áreas agrícolas distintas.

TABELA 1: Estatística descritiva mostrando o valor máximo (Max), mínimo (Min), média, mediana, primeiro quartil (Q1), terceiro quartil (Q3), desvio padrão (DP) e coeficiente de variação (CV) para os atributos do solo dos conjuntos de calibração e validação. Descriptive statistics showing the maximum (Max), minimum (Min), mean, median, first quartile (Q1), third quartile (Q3), standard deviation (SD) and coefficient of variation (CV) for the soil attributes of the calibration and validation sets.

		Calibra	ção (n = 263)			
Atributos	ex-P	ex-Ca	ex-Mg	ex-K	CTC	V%
Max	150.00	144.00	40.00	11.60	220.00	86.00
Min	1.00	2.00	1.00	0.30	20.00	17.00
Média	13.11	17.04	6.09	1.57	46.76	50.81
Mediana	10.00	16.00	5.00	1.20	44.00	51.00
Q1	6.00	10.00	4.00	0.60	33.00	39.50
Q3	17.00	21.00	7.00	2.15	55.00	63.00
DP	14.46	13.08	4.08	1.28	20.88	15.12
CV	110%	77%	67%	81%	45%	30%
		Validaç	ao (n = 105)			
Max	59.00	71.00	36.00	9.80	136.00	86.00
Min	1.00	1.00	1.00	0.30	22.00	12.00
Média	19.84	20.10	7.53	2.22	54.70	52.79
Mediana	17.00	19.00	6.00	2.00	52.00	53.00
Q1	9.00	13.00	5.00	0.80	40.00	41.00
Q3	28.00	25.00	9.00	3.10	68.00	67.00
DP	14.18	11.63	5.62	1.76	21.15	18.48
CV	72%	58%	75%	80%	39%	35%

A Tabela 2 apresenta a correlação entre as linhas de emissão do XRF e os atributos de fertilidade estudados. De maneira geral, os macronutrientes ex-K, ex-Ca e ex-P apresentaram maior correlação coma linha de emissão de seu respectivo elemento, e.g., a maior correlação do ex-P foi com o P-K α (r = 0,46), a maior correlação do ex-Ca foi com o Ca-K α (r = 0,80) e a segunda maior correlação do ex-K foi com o K-K α (r = 0,41). Possivelmente, em nível local (i.e., avaliado área individuais) essas correlações se apresentem mais fortes, pois haveria menor efeito da variação da composição mineralógica ou de práticas de manejo (e.g., aplicação recente de calcário ou pó de rocha) em cada área, e consequentemente, menor variação da relação entre o teor total e disponível dos elementos avaliados. O ex-Mg apresentou r \geq 0,60 com as linhas de emissão do Ca e do K. Equipamentos portáteis de XRF geralmente não conseguem detectar a fluorescência do Mg-K α ,

pois este elemento tem energia de fluorescência baixa (1,25 keV) e seus teores corriqueiramente encontrados em solos tropicais ficam abaixo do limite de detecção da técnica (WEINDORF; CHAKRABORTY, 2020). V% apresentou correlação mais alta (r = 0,64) com a linha do Ca-K α . A CTC apresentou correlação de 0,51 com o Ca-K α , 0,49 com o K-K α e de 0,45 com o P-K α , sendo que sua correlação mais forte (r = 0,65) foi com o Zn-K α . As relações entre atributos de fertilidade e as linhas de emissão do XRF observadas neste trabalho corroboram com o observado em outras pesquisas conduzidas em solos tropicais (LIMA et al., 2019; ANDRADE et al., 2020; TAVARES et al., 2020)

Atributos	ex-P	ex-Ca	ex-Mg	ex-K	CTC	V%
Al-Ka	-0,06	0,01	0,05	0,20	0,26	-0,13
Si-Ka	0,02	-0,18	-0,25	-0,30	-0,47	0,12
Р-Ка	0,46	0,52	0,49	0,23	0,45	0,30
S-Kα	0,13	0,01	-0,06	-0,08	-0,12	0,17
Κ-Κα	0,08	0,56	0,69	0,41	0,49	0,42
Ca-Ka	0,40	0,80	0,60	0,25	0,51	0,64
Ti-Kα	-0,04	0,17	0,23	0,21	0,43	-0,17
Cr-Ka	0,02	0,27	0,37	0,31	0,28	0,29
Mn-Ka	0,05	0,45	0,53	0,33	0,49	0,19
Fe-Ka	0,01	0,14	0,20	0,27	0,51	-0,26
Ni-Ka	0,02	-0,12	-0,18	-0,25	-0,48	0,30
Cu-Ka	0,17	0,23	0,21	0,36	0,55	-0,19
Zn-Kα	0,21	0,36	0,38	0,51	0,65	-0,09
Zr-Ka	-0,01	0,08	0,18	0,29	0,34	-0,16
Rh Thom. K-Kα	-0,03	-0,14	-0,20	-0,27	-0,43	0,20
Rh Thom. L-Kα	0,04	0,18	0,22	0,28	0,50	-0,17
Rh Com. K-Ka	-0,03	-0,20	-0,26	-0,33	-0,57	0,24

TABELA 2: Correlação entre as linhas de emissão do XRF e os atributos de fertilidade do solo. **Correlation** between each XRF emission line and the soil fertility attributes.

TABELA 3: Importância das variáveis explicativas para cada modelo de predição. Correlação de Pearson para cada linha de emissão do XRF para cada variável resposta. Importance of X-variables for each predictive model.Pearson correlation for each XRF emission line for each response variable

Atributos	ex-P	ex-Ca	ex-Mg	ex-K	CTC	V%
Al_Ka	-1,34	0,24	-0,60	-0,32	0,64	0,32
Si_Ka	0,04	0,48	-0,78	-1,23	0,50	-0,49

Ρ_Κα	5,83	-1,01	-0,40	-0,18	-0,18	-1,48
S_Ka	0,31	0,23	0,78	1,17	1,15	1,29
Κ_Κα	-1,39	4,49	4,91	4,26	5,63	0,79
Ca_Ka	4,13	30,85	15,61	1,39	19,30	10,86
Ti_Kα	-2,29	-3,86	-2,97	-1,94	-4,71	-1,70
Cr_Ka	1,59	2,24	1,91	-0,07	-0,58	4,66
Mn_Ka	-2,31	-0,27	0,48	-0,58	-1,17	-0,37
Fe_Ka	-0,67	-0,41	1,82	-2,19	0,27	-0,32
Ni_Ka	1,00	-1,05	-1,01	0,12	-0,88	1,02
Cu_Ka	2,33	0,65	-1,20	3,87	2,27	-2,01
Zn_Ka	2,22	0,67	1,35	4,78	4,20	-2,44
Zr_Ka	1,19	1,17	1,22	-0,25	2,13	-1,88
Rh_Thom_K_Ka	0,03	-0,04	-1,05	0,35	0,48	0,29
Rh_Thom_L_Ka	1,09	1,58	0,01	2,19	2,14	1,86
Rh_Com_K_Ka	-1,14	-2,27	0,44	-1,19	-2,96	-0,95

A Figura 1 mostra os gráficos de dispersão que representam o desempenho dos modelos preditivos de ex-P, ex-Ca, ex-Mg, ex-K, CTC e V% com seus respectivos indicadores de desempenho R², RMSE e RPD. Os piores desempenhos preditivos foram observados para P-ex e K-ex, ambos com RPD inferiores a 1,40 e R² inferiores a 0,40, indicando modelos com desempenho ruim. Modelos razoáveis foram obtidos para Mg-ex (RPD = 1,81 e R² = 0,77) e V% (RPD = 1,49 e R² = 0,56), enquanto que modelos bons foram observados para Ca-ex (RPD = 2,14 e R² = 0,78) e CTC (RPD = 2,03 e R² = 0,78). De maneira geral, as variáveis de maior importância para cada um dos modelos (Tabela 3) corroboraram com as variáveis que já haviam apresentado maior correlação com cada atributo do solo (Tabela 2). Os modelos de ex-P, ex-Ca e ex-K apresentaram suas respectivas linhas de emissão (P-K\alpha, Ca-K\alpha e K-K\alpha) como variáveis mais importantes e os modelos de CTC, V% e ex-Mg utilizaram a linha Ca-K\alpha como variável de maior importância.



FIGURA 1: Gráficos de dispersão (dos conjuntos de calibração e validação) relacionando os valores preditos e medidos de ex-P (A), ex-Ca (B), ex-Mg (C), ex-K (D), CTC (E) e V% (F), obtidos via modelos de regressão linear múltipla Scatter plot (for the calibration and validation dataset) of measured versus predicted ex-P (A), ex-Ca (B), ex-Mg (C), ex-K (D), CTC (E), and V% (F), which were obtained using multiple linear regression.

Ao comparar o desempenho obtido pelo presente trabalho com outros resultados reportados na literatura, observa-se que o desempenho do XRF para predição de atributos químicos é bastante oscilante. Kaniu et al. (2012) utilizando um XRF de bancada, analisaram amostras provindas de duas áreas agrícolas no Kenya e apresentaram modelos de ex-P e ex-Mg com R² acima de 0,90; ambos superaram o desempenho observado no presente trabalho, especialmente o modelo de ex-P. Tavares et al. (2020) obtiveram modelos ruins para ex-P, de forma semelhante ao observado pelo presente trabalho. Por outro lado, os autores reportaram desempenhos excelentes para modelos de V% e ex-K, com R² de 0,95 e 0,80, respectivamente. Ainda, para a predição de ex-K, estudos conduzidos por Silva et al. (2017) e Andrade et al. (2020) mostraram desempenho satisfatório, com R^2 de 0,81 e 0,67, respectivamente. Em contraste, Teixeira et al. (2018) relataram modelos preditivos ruins para ex-K ($0.04 \le R^2 \le 0.12$) usando amostras de solo adquiridas em áreas com diferentes usos do solo. Um comportamento semelhante também é observado para o ex-Ca ao comparar os resultados de diferentes trabalhos publicados sobre solos tropicais brasileiros (Silva et al., 2017; Teixeira et al., 2018; Lima et al., 2019; Silva et al., 2019; Andrade et al., 2020; Tavares et al., 2020), com R² oscilando entre 0,71 e 0,90. Essa variação no desempenho de modelos preditivos reportados por diferentes trabalhos indica a complexidade da relação entre teores totais e atributos de fertilidade do solo. Por outro lado, também é evidente a capacidade do XRF de inferir de forma acurada sobre alguns atributos químicos do solo, tal como observado para ex-Ca e CTC

neste trabalho. Neste sentido, é necessário entender as características das amostras que afetam a diluição da acurácia do XRF (e.g., tipo de mineralogia, manejo, etc) para que seja possível estabelecer diretrizes para o desenvolvimento de bibliotecas espectrais. Ao agrupar amostras com características semelhantes e que não são compatíveis com análises via XRF será possível estabelecer uma estratégia que as desconsidere para ser avaliada via sensoriamento. Uma forma para isso seria estabelecer um modelo classificatório, a ser implementado de forma prévia ao modelo preditivo, que indique a possibilidade ou não de avaliação daquela amostra pelas vias do sensoriamento.

CONCLUSÃO: Os modelos preditivos utilizando dados do sensor XRF associados a regressão linear múltipla, calibrados e validados com um conjunto amostral composto por solos oriundos de oito áreas agrícolas do estado de São Paulo, apresentaram desempenhos bons para ex-Ca (RPD = 2,14 e R² = 0,78) e CTC (RPD = 2,03 e R² = 0,78), razoáveis para ex-Mg (RPD = 1,81 e R² = 0,77) e V% (RPD = 1,49 e R² = 0,56) e ruins para ex-P (RPD = 1,20 e R² = 0,37) e ex-K (RPD = 1,20 e R² = 0,37). Comparações dos desempenhos obtidos neste trabalho com os observados na literatura mostram uma alta variação de desempenho para atributos químicos, indicando a necessidade de entender mais a fundo as causas dessa variação para que possam ser desenvolvidas estratégias de modelagem robustas.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos à empresa Ribersolo Laboratório de Análises Agrícolas, pela disponibilização das amostras e análises de referência, bem como à FAPESP pelo suporte financeiro ao T.R.T. (processo nº 2020/16670-9).

REFERÊNCIAS

ANDRADE, R.; FARIA, W.M.; SILVA, S.H.G.; CHAKRABORTY, S.; WEINDORF, D.C.; MESQUITA, L.F.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Prediction of soil fertility via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry and soil texture in the brazilian coastal plains. **Geoderma**, v.357, p.113960, 2020.

CHANG, C.W.; LAIRD, D.A.; MAUSBACH, M.J.; HURBURGH, C.R. Near?infrared reflectance spectroscopy–principal components regression analyses of soil properties. **Soil Science Society of America Journal**, v.65, n.2, p.480-490, 2001.

JAVADI, S.H.; MOUAZEN, A.M. Data Fusion of XRF and Vis-NIRUsing Outer Product Analysis, Granger–Ramanathan, and LeastSquares for Prediction of Key Soil Attributes. **Remote Sensing**. 2021

KANIU, M. I. et al. Direct rapid analysis of trace bioavailable soil macronutrients by chemometrics-assisted energy dispersive X-ray fluorescence and scattering spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 729, p. 21–25, 1 jun. 2012.

KENNARD, R.W.; STONE, L.A. Computer aided design of experiments. **Technometrics**, v.11, n.1, p.137-148, 1969.

KHOSLA, R.; ALLEY, MM. Soil-specific nitrogen management on Mid-atlantic coastal plain soils. **Better Crop**, 83(3), 6-7, 1999.

LIMA, T.M., WEINDORF D., CURI N. Elemental analysis of Cerrado agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometry: inferences for soil fertility assessment. **Geoderma**, v.353, p.264–272, 2019.

MOLIN, J. P.; TAVARES, T. R. Sensor systems for mapping soil fertility attributes: challenges, advances, and perspectives in Brazilian tropical soils. **Engenharia Agrícola**, v. 39,p. 126–147, 2019.

O'ROURKE, S.M., STOCKMANN, U., HOLDEN, N.M., MCBRATNEY, A.B. AND MINASNY, B. An assessment of model averaging to improve predictive power of portable vis-NIR and XRF for the determination of agronomic soil properties. **Geoderma**, 279, pp.31-44. 2016

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas, Instituto Agronômico, 285p. 2001

SILVA, E.A., WEINDORF, D.C., SILVA, S.H., RIBEIRO, B.T., POGGERE, G.C., CARVALHO, T.S., GONCALVES, M.G., GUILHERME, L.R. AND CURI, N. Advances in tropical soil characterization via portable X-ray fluorescence spectrometry. **Pedosphere**, 29(4), pp.468-482., 2019

SILVA, S.H.G., TEIXEIRA, A.F.D.S., MENEZES, M.D.D., GUILHERME, L.R.G., MOREIRA, F.M.D.S. AND CURI, N., Multiple linear regression and random forest to predict and map soil properties using data from portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF). Ciência e Agrotecnologia, 41(6), pp.648-664. 2017

TAVARES, T.R.; MOLIN, J.P.; NUNES, L.C.; ALVES, E.E.N.; MELQUIADES, F.L.; CARVALHO, H.W.P.; MOUAZEN, A.M. effect of X-ray tube configuration on measurement of key soil fertility attributes with XRF. **Remote Sensing**, v.12, n.6, p.963, 2020.

TAVARES, T.R., NUNES, L.C., ALVES, E.E.N., ALMEIDA, E.D., MALDANER, L.F., KRUG, F.J., CARVALHO, H.W.P.D. AND MOLIN, J.P. Simplifying sample preparation for soil fertility analysis by X-ray fluorescence spectrometry. **Sensors**, 19(23), p.5066, 2019

TEIXEIRA, A.F.D.S., WEINDORF, D.C., SILVA, S.H.G., GUILHERME, L.R.G. AND CURI, N., Portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry applied to the prediction of chemical attributes in Inceptisols under different land uses. **Ciência e Agrotecnologia**, 42(5), pp.501-512. 2018.

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. Advances in Agronomy, v. 113, p. 243–291, 2011.

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