

DESEMPENHO DE SENSOR XRF PARA PREDIÇÃO DE MICRONUTRIENTES E SULFATO EM SOLOS TROPICAIS DE SÃO PAULO

Mateus Silva Gelain^{1,2}; Larissa Cardoso^{1,2}; Carlos Roberto Pinheiro Junior³; Tiago Rodrigues Tavares⁴; Jose Paulo Molin⁵

¹Engº Agrônomo, Graduando - Lab. de Agricultura de Precisão, ESALQ, USP, Piracicaba - SP. mateus.gelain@usp.br / (14) 9 9758-3056; ²Engº Agrônomo, Graduando - Departamento de Biossistemas, ESALQ, USP, Piracicaba - SP; ³Engº Agrônomo, Doutorando - Departamento de Solos, UFRRJ, Seropédica RJ; ⁴Engº Agrônomo, Pesquisador Pós-Doc - Lab. de Instrumentação Nuclear, CENA, USP, Piracicaba SP; ⁵Engº Agrícola, Professor - Departamento de Eng. 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) permitem verificar teores totais de micronutrientes e enxofre, sendo uma possível alternativa para o diagnóstico rápido dos teores disponíveis desses nutrientes. Além disso, trabalhos em solos tropicais são incipientes nessa área. Neste sentido, este trabalho objetivou avaliar o desempenho de um sensor XRF para a predição dos teores disponíveis de Fe, Mn, Zn, B, Cu e sulfato em solos tropicais do estado de São Paulo. Para isso, utilizaram um total de 137 amostras de solo, coletadas de 0 a 20 cm de profundidade, em cinco talhões agrícolas diferentes. Modelos preditivos foram calibradas e validados utilizando regressão linear múltipla. A tecnologia propiciou predições satisfatórias para S-SO₄²⁻, Mn, B, Zn e Fe (razão do desempenho pela distância interquartil (RPIQ)) de 2,11; 1,54; 2,56; 1,86 e 1,55, respectivamente), enquanto para os micronutrientes Cu apresentaram desempenho ruim (RPIQ < 1,40). Em suma, para a maioria dos micronutrientes avaliados é possível predições satisfatórias usando o sensor XRF, indicando que este sensor pode ser usado como uma alternativa mais rápida para o diagnóstico de micronutrientes no solo. Futuros trabalhos devem ser direcionados para o aprimoramento de modelos preditivos usando uma quantidade maior de dados.

PALAVRAS-CHAVE: Sensoriamento proximal do solo; Modelos de predição; Teor elementar

XRF SENSOR PERFORMANCE FOR MICRONUTRIENT AND SULFUR PREDICTION IN TROPICAL SOILS OF SÃO PAULO

ABSTRACT: X-ray fluorescence (XRF) sensors allow checking total levels of micronutrients and sulfur, being a possible alternative for the rapid diagnosis of available levels of these nutrients. Furthermore, work on tropical soils is incipient in this area. In this sense, this work aimed to evaluate the performance of an XRF sensor for the prediction of available Fe, Mn, Zn, B, Cu and sulfate contents in tropical soils in the state of São Paulo. For this, they used a total of 137 soil samples, collected from 0 to 20 cm in depth, in five different agricultural plots. Predictive models were calibrated and validated using multiple linear regression. The technology provided satisfactory predictions for S-SO₄²⁻, Mn, B, Zn and Fe (ratio of performance to interquartile distance (RPIQ)) of 2.11; 1.54; 2.56; 1.86 and 1.55, respectively), while the micronutrients Cu showed poor performance (RPIQ < 1.40). In summary, for most micronutrients evaluated, satisfactory predictions are possible using the XRF sensor, indicating that this sensor can be used as a faster alternative for the diagnosis of micronutrients in soil. Future research should be directed towards improving predictive models using a larger amount of data.

KEYWORDS: Proximal soil sensing; Prediction models; Elemental content

INTRODUÇÃO: Abordagens e tecnologias de Agricultura de Precisão são promissoras para atender os desafios globais da agricultura do século XXI, alinhando técnicas de produção agrícola que permitem combinar retorno econômico com conservação ambiental (MOLIN et al., 2015). A gestão localizada de fertilizantes, com aplicação da quantidade adequada no local correto, faz parte dos fundamentos de boas práticas para uso eficiente de fertilizantes (BRUULSEMA et al., 2008). Neste sentido, o diagnóstico de atributos do solo via sensores é uma alternativa para incrementar a densidade espacial de informações sobre a

fertilidade de talhões agrícolas, viabilizando mapeamentos mais fidedignos que as abordagens tradicionais que utilizam grades amostrais com densidade espacial de dados limitada (MOLIN et al., 2019). Em consonância, sensores de fluorescência de raios X (XRF) têm recebido atenção dentro da comunidade de sensoriamento próximo do solo por ser uma técnica versátil em relação ao preparo de amostra e que permite análises práticas e rápidas. Além disso, ela permite obter informações sobre a constituição dos elementos químicos presentes na amostra e, com isso, inferir sobre seus atributos de fertilidade (SILVA et al. 2021). Trabalhos recentes têm mostrado o potencial do XRF para avaliação de atributos texturais (ANDRADE et al., 2020), macronutrientes (TEIXEIRA et al., 2018) e outros atributos químicos (e.g., saturação de bases, capacidade de troca catiônica, etc) (SILVA et al., 2017) em solos tropicais brasileiros, mas poucos trabalhos exploraram seu potencial para a predição de micronutrientes. Avaliando solos tropicais brasileiros do estado de Minas Gerais, Andrade et al (2020) obtiveram desempenhos de superfície razoáveis e bons para predição de Cu ($R^2 = 0,68$), Mn ($R^2 = 0,86$), Zn ($R^2 = 0,68$), Fe ($R^2 = 0,07$), B ($R^2 = 0,36$). LIMA et al. (2019) analisaram solos agricultáveis do cerrado obtendo valores de predição de Mn ($R^2=0,51$) e Cu ($R^2=0,69$). Com o melhor de nosso conhecimento, os trabalhos apresentados acima foram os únicos a avaliar micronutrientes em solos tropicais brasileiros, fazendo-se necessário mais trabalhos em solos tropicais para subsidiar a aplicação desse sensor para o diagnóstico de micronutrientes e sulfato. Assim, o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de um sensor portátil de XRF para predição dos micronutrientes Fe, Mn, Zn, B e Cu e do sulfato em solos do estado de São Paulo, de modo a avançar no entendimento do potencial dessa ferramenta para diagnóstico da fertilidade de solos tropicais.

MATERIAIS E MÉTODOS: MATERIAL E MÉTODOS: Foram utilizadas 137 amostras de solo, oriundas de áreas agrícolas dos municípios de Dois Córregos (designada neste estudo como área F), Monte Azul (designada área G), Patrocínio Paulista (designada área H), Coronel Macedo (designada área I), e Torrinha (designada área K), todos no estado de São Paulo. Foi utilizado um total de 10 amostras da área F, 6 amostras da área G, 45 amostras da área H, 50 amostras da área I e 26 amostras da área K. Todas as amostras foram coletadas na profundidade de 0-20 cm. Os teores dos micronutrientes Fe, Mn, Zn, B e Cu foram determinados utilizando solução ácida de etilenodiaminotetraacético (EDTA); e os teores de sulfato ($S-SO_4^{2-}$) foram determinados via extração com água (Teixeira et al., 2017). Estes métodos, os quais foram utilizados como referência para os modelos preditivos via XRF, foram conduzidos em um laboratório comercial de análises de solo. As análises de XRF foram realizadas utilizando o equipamento portátil Tracer III-SD (Bruker AXS, Madison, WI, EUA). Esse equipamento foi configurado para operar com tubo de raios X a 35 kV de tensão e 7 μ A de corrente. As análises foram conduzidas sob pressão atmosférica, sem uso de filtros e com tempo de análise de 30 s. Modelos de regressão linear multivariada foram calibrados utilizando 70% das amostras ($n=96$) e validados nos 30% restantes ($n=41$). Para manter subconjuntos de amostras com amplitude de variância comparáveis dos atributos a serem preditos, essa divisão foi realizada através do método de Kennard-Stone (KENNARD; STONE, 1969). O desempenho dos modelos foi avaliado pelo coeficiente de determinação (R^2), raiz do erro quadrático médio (RMSE), razão do desempenho pela distância interquartil (RPIQ) (BELLON-MAUREL et al., 2010) e o desvio porcentual relativo (RPD) (CHANG et al., 2001). Os modelos foram implementados através do software The Unscramble (Camo AS, Oslo, Noruega). Os valores de RPIQ foram interpretados seguindo as seguintes classes: modelos excelentes para $RPIQ \geq 2,5$, modelos muito bons para $RPIQ < 2,5$ e $RPIQ \geq 2,0$, modelos bons para $RPIQ < 2,0$ e $RPIQ \geq 1,7$, modelos razoáveis para $RPIQ < 1,7$ e $RPIQ \geq 1,4$ e modelos ruins $RPIQ < 1,4$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: RESULTADOS E DISCUSSÃO: Análises de estatística descritiva foram aplicadas aos dados de calibração e validação para verificar se ambos conjuntos são equiparáveis em termos de amplitude e variação (Tabela 1). Essa característica é importante para avaliação da qualidade de modelos preditivos, pois divergências nos conjuntos de calibração e validação podem deteriorar o desempenho do modelo avaliado, o que não será relacionado ao desempenho do sensor.

TABELA 1. Estatística descritiva dos atributos químicos do solo para o conjunto de calibração (CAL; $n = 96$) e validação (VAL, $n = 41$). **Descriptive statistics of soil chemical attributes for the calibration (CAL; $n = 96$) and validation (VAL, $n = 41$) set.**

Fe	Mn	Zn	S-SO ₄ ²⁻	B	Cu
----	----	----	---------------------------------	---	----

	mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		g kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹	
	CAL	VAL	CAL	VAL	CAL	VAL	CAL	VAL	CAL	VAL	CAL	VAL
Média	38,01	48,56	6,52	10,75	1,40	2,56	8,78	16,44	0,27	0,34	1,09	2,07
Mediana	35,00	45,00	3,65	9,00	0,70	1,90	5,00	15,00	0,20	0,37	0,70	1,70
Desvio padrão	22,08	27,16	8,32	8,11	1,62	2,17	10,03	13,21	0,14	0,15	1,08	1,89
Mínimo	9,00	9,00	1,10	1,10	0,20	0,30	0,00	0,00	0,11	0,13	0,20	0,10
Máximo	122,00	122,00	51,30	38,70	10,50	9,90	49,00	46,00	0,60	0,75	7,10	6,90

O desempenho dos modelos preditivos calibrados neste trabalho está apresentado na Tabela 1. De maneira geral, ao observar os resultados sobre o conjunto de validação foi observado um desempenho satisfatório ($RPIQ \geq 1,4$) para todos os atributos avaliados, com exceção ao Cu que apresentou $RPIQ = 1,36$. Os melhores modelos foram obtidos para B ($RPIQ = 2,56$ e $R^2 = 0,55$), seguido de sulfato ($RPIQ = 2,11$ e $R^2 = 0,42$), Zn ($RPIQ = 1,86$ e $R^2 = 0,66$), Fe ($RPIQ = 1,55$ e $R^2 = 0,23$), seguido de Mn ($RPIQ = 1,54$ e $R^2 = 0,53$) e Cu ($RPIQ = 1,36$ e $R^2 = 0,50$). Os desempenhos para predição de B e Fe observados neste trabalho foram maiores que os reportados por Andrade et al. (2020), que observaram R^2 de 0,07 para Fe e de 0,36 para B. Por sua vez, os autores observaram desempenhos preditivos melhores para Mn e Cu, com R^2 de até 0,58 e 0,69, e desempenho relativamente semelhante para Zn, com R^2 de 0,68.

Tabela 2. Desempenho obtido nos conjuntos de calibração e validação para predição dos atributos do solo avaliados utilizando dados do sensor XRF associados a regressão linear múltipla. **Performance obtained in the calibration and validation sets for prediction of soil attributes evaluated using XRF sensor data associated with multiple linear regression.**

	Fe		Mn		Zn		S-SO ₄ ²⁻		B		Cu	
	mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		g kg ⁻¹		mg kg ⁻¹		mg kg ⁻¹	
	CAL	VAL	CAL	VAL	CAL	VAL	CAL	VAL	CAL	VAL	CAL	VAL
R²	0,59	0,23	0,86	0,53	0,66	0,66	0,87	0,42	0,86	0,55	0,89	0,50
RMSE¹	14,13	23,90	3,08	6,24	0,94	1,39	3,56	10,45	0,05	0,10	0,36	1,40
RMSE%²	37,17	49,21	47,30	58,08	66,96	54,56	40,54	63,54	18,73	29,92	32,74	67,70
RPD³	1,56	1,14	2,70	1,30	1,72	1,56	2,82	1,27	2,68	1,48	3,02	1,35
RPIQ⁴	1,98	1,55	1,88	1,54	1,38	1,86	3,51	2,11	4,62	2,56	3,08	1,36

1. Raiz do erro quadrático médio 2. RMSE em porcentagem 3. Desvio porcentual relativo 4. Razão do desempenho pela distância interquartil

Os modelos preditivos de Fe, Mn, B, Cu e sulfato apresentaram uma redução relativamente alta de desempenho ao compararmos o conjunto de calibração e validação com o de calibração, e.g., B reduziu seu R^2 de 0,86 para 0,55 e o Cu de 0,89 para 0,50. Essa redução deve estar relacionada ao maior erro observado para amostras com teores altos no conjunto de validação, uma vez que a dispersão de pontos de amostras com teores mais baixos apresenta-se próxima à linha 1:1 (Figura 1). Neste sentido, duas alternativas podem ser sugeridas para trabalhos futuros: (i) aumentar o número de amostras com teores altos para a calibração de modelos e (ii) utilizar modelos preditivos mais sofisticados (e.g., modelos computacionais) para tentar capturar as relações não lineares.

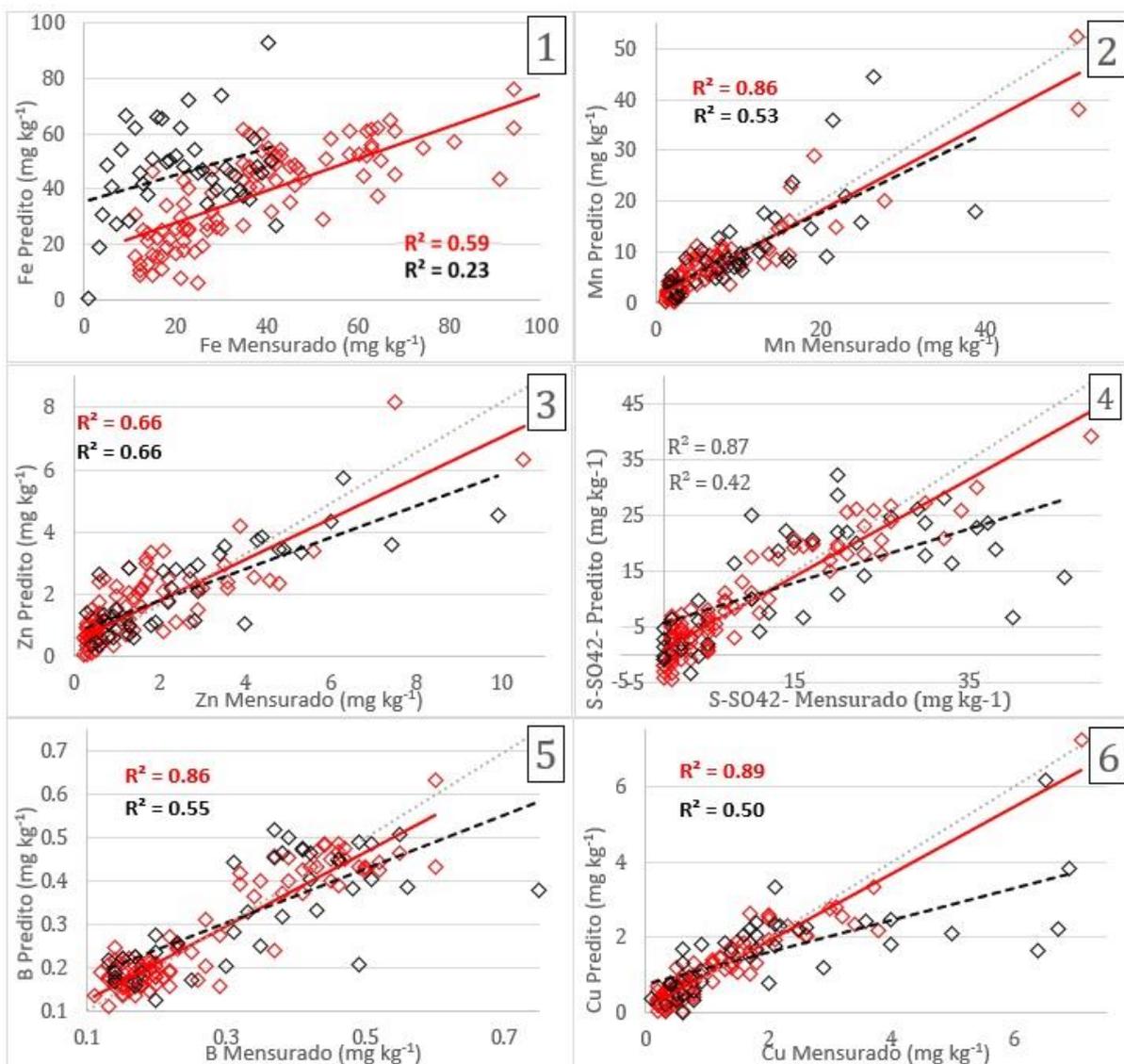


FIGURA 1. Dispersão do modelo de predição com calibração(vermelho) e validação(preto) com cálculos de R^2 de mensuração de XRF e atributos químicos do solo. **Dispersion of the prediction model with calibration (red) and validation (black) with R^2 calculations of XRF measurement and soil chemical attributes.**

A Tabela 3 mostra os coeficientes betas padronizados dos modelos de predição calibrados, indicando as variáveis com maior importância de cada um dos modelos. Observamos que os modelos de Mn e Zn apresentaram as linhas de emissão desses elementos como variáveis mais importantes, indicando a existência de uma relação entre teores totais e disponíveis destes elementos nas amostras analisadas. Os modelos de Fe e Cu, apresentaram com variáveis mais importantes as linhas de emissão do K e do Si, para o modelo de Fe, e as linhas de emissão do K e do Cr, para o modelo de Cu. Todavia, embora as linhas de emissão do Fe e do Cu não tenham apresentado maior importância para a predição desses modelos, ambas apresentaram coeficientes betas com valores intermediários (1,51 para Fe- $K\alpha$, no modelo de Fe, e 3,13 para Cu- $K\alpha$, no modelo de Cu), indicando uma importância secundária na calibração dos modelos. Por sua vez, os modelos de sulfato e B foram preditos utilizando variáveis secundárias, i.e., sem relação direta com o elemento de interesse. O modelo de sulfato apresentou as linhas de emissão do Zn e do Ca como principais variáveis, tendo importância baixa para a linha de emissão do S; e o modelo de B teve as linhas de emissão do Mn e os espalhamento Rh Compton- $K\alpha$ como variáveis explicativas mais importantes. Linhas de emissão de B em amostras de solo são dificilmente detectadas com sistemas portáteis de XRF, devido a seu baixo número atômico ($Z = 5$) que promove uma energia de fluorescência muito baixa (B- $K\alpha = 0,18$ keV), a qual é praticamente toda atenuada pelo efeito matriz de amostras de solo (WEINDORF; Chakraborty, 2020). A linha de emissão do S também apresenta características semelhantes, embora tenha energia de fluorescência mais alta que o do B (S- $K\alpha = 2,31$ keV),

este elemento também sofre com os efeitos de atenuação exercidos pelo efeito matriz presente em amostras de solo, tornando difícil sua avaliação quando se encontra em níveis de concentração mais baixos.

TABELA 3. Importância das variáveis do sensor de fluorescência de raios X (XRF) para a predição dos atributos de fertilidade do solo estudados. Os valores apresentados correspondem aos coeficientes beta padronizado obtido na calibração das regressões. **Importance of X-ray fluorescence (XRF) variables for the prediction of studied soil fertility attributes. The values presented correspond to the standardized beta coefficients obtained in the regressions calibration.**

	Fe	Mn	Zn	S-SO ₄ ²⁻	B	Cu
Al-K α	-2,05	-0,24	1,19	2,53	1,67	1,31
Si-K α	-3,14	-0,45	1,29	1,75	1,83	-0,05
P-K α	0,82	1,53	0,90	2,39	-0,96	1,13
S-K α	0,70	0,65	0,38	1,26	0,38	-0,54
K-K α	3,57	2,73	2,40	-0,43	3,37	7,35
Ca-K α	-2,27	-2,95	-0,44	-3,06	0,88	-1,97
Ti-K α	-1,52	-1,14	-0,72	1,18	-1,70	-1,46
Cr-K α	0,44	0,64	1,88	1,03	2,66	4,01
Mn-K α	-0,89	10,08	-0,30	-1,19	-3,95	2,33
Fe-K α	1,51	-1,74	-0,17	1,01	-1,80	-0,66
Ni-K α	-0,03	1,06	0,47	1,55	0,99	1,67
Cu-K α	-2,83	1,11	-1,47	-2,51	1,85	3,13
Zn-K α	1,52	2,28	5,64	6,48	1,95	0,76
Zr-K α	2,42	-0,28	-0,96	-2,70	0,89	-3,52
Thom-K α	-0,96	1,61	0,51	-0,73	1,16	1,61
Thom-L α	-0,66	1,41	1,44	-0,98	2,77	1,70
Com-K α	1,65	-1,35	-0,68	-2,10	-3,78	-2,15

*Classificação gradual por desvio padrão referente a cada nutriente onde vermelho representa os valores negativos, branco valores próximos a zero e azul valores positivos.

CONCLUSÃO: CONCLUSÃO: A modelagem de dados do sensor XRF aplicada em amostras de solos de cinco áreas agrícolas diferentes do estado de São Paulo apresentou predições ruins para Cu (RPIQ = 1,36 e R² = 0,50), predições razoáveis para Fe (RPIQ = 1,55 e R² = 0,23) e Mn (RPIQ = 1,54 e R² = 0,53), boas para Zn (RPIQ = 1,86 e R² = 0,66) e excelentes para sulfato (RPIQ = 2,11 e R² = 0,42) e B (RPIQ = 2,56 e R² = 0,55). As predições de Mn e Zn utilizaram a linha de emissão destes elementos como variáveis mais importantes, indicando relações diretas entre os teores totais e extraíveis destes elementos. Enquanto, que as demais predições apresentaram caráter indireto, i.e., utilizando as linhas de emissão de elementos secundários para a predição. De maneira geral, os modelos apresentaram perda de acurácia ao avaliar amostras com teores elevados dos nutrientes estudados, havendo a necessidade de incrementar o número dessas amostras com essas concentrações em trabalho futuros, bem como avaliar modelos de predição não lineares que podem apresentar melhores desempenhos que os reportados neste trabalho. Os resultados obtidos no presente trabalho mostram o potencial do XRF para ser utilizado como um método rápido para diagnósticos satisfatórios de micronutrientes e aponta perspectivas para futuros trabalhos que desejam aprofundar neste tema.

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*, 357, p.113960, 2020.

- Bellon-Maurel, V.; Fernandez-Ahumada, E.; Palagos, B.; Roger, J.M.; McBratney, A. Critical review of chemometric indicators commonly used for assessing the quality of the prediction of soil attributes by NIR spectroscopy. **Trac Trends in Analytical Chemistry**, v.29, n.9, p.1073-1081, 2010.
- BRUULSEMA, T. et al. Global framework for fertilizer BMPs. **Better Crops**, v. 92, p. 13-15, 2008.
- 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.
- Kennard, R.W.; Stone, L.A. computer aided design of experiments. **technometrics**, v.11, n.1, p.137-148, 1969.
- LIMA, T. M. de et al. Elemental analysis of Cerrado agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometry: Inferences for soil fertility assessment. **Geoderma**, [S.I.], v. 353, p. 264-272, Nov. 2019.
- MOLIN, José Paulo; AMARAL, Lucas Rios do; COLAÇO, André Freitas. Agricultura de precisão. [S.l.: s.n.], 2015.
- MOLIN, J.P. et. al. Sensor systems for mapping soil fertility attributes: Challenges, advances, and perspectives in brazilian tropical soils. *Engenharia Agrícola*, 39, pp.126-147, 2019.
- SILVA, S.H.G.; TEIXEIRA, A.F.D.S.; MENEZES, M.D.D.; GUILHERME, L.R.G.; MOREIRA, F.M.D.S.; 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**, v.41, n.6, p.648-664, 2017.
- SILVA, S.H.G., Ribeiro, B.T., Guerra, M.B.B., de Carvalho, H.W.P., Lopes, G., Carvalho, G.S., Guilherme, L.R.G., Resende, M., Mancini, M., Curi, N. and Rafael, R.B.A., 2021. pXRF in tropical soils: Methodology, applications, achievements and challenges. *Advances in Agronomy*, 167, pp.1-62.
- Teixeira, A.F.D.S.; Weindorf, D.C.; Silva, S.H.G.; Guilherme, L.R.G.; Curi, N. Portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry applied to the prediction of chemical attributes in Inceptisols under different land uses. **Ciência e Agrotecnologia**, v.42, n.5, p.501-512, 2018.
- TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. **Manual de métodos de análise de solo**. Embrapa, Brasília, 2017.
- 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.