

ESTABILIDADE TEMPORAL DE MODELOS COM BASE EM XRF PARA PREDIÇÃO DE MAGNÉSIO EXTRAÍVEL E CTC EM SOLOS TROPICAIS

MARCOS MANTELLI RAGAGNIN¹; GABRIEL TOLEDO MARQUES¹; TIAGO
RODRIGUES TAVARES²; HUDSON WALLACE PEREIRA DE CARVALHO⁴; JOSÉ PAULO MOLIN³

1 Graduando, Piracicaba - SP. Depto. Engenharia de Biosistemas, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, USP/ESALQ;

2 Engenheiro Agrônomo, Pesquisador Pós-Doc., Piracicaba-SP. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA, USP;

3 Engenheiro Agrícola, Professor, Piracicaba-SP. Depto. Engenharia de Biosistemas, USP/ESALQ;

4 Químico, Professor, Benguerir, Marrocos.. University Mohammed VI Polytechnic

Apresentado no
Congresso Brasileiro de Agricultura de Precisão e Digital - ConBAP 2024
Porto Alegre, RS, 2 a 4 de julho de 2024

RESUMO: Estudos utilizando a espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) para predição de nutrientes disponíveis no solo tem crescido nos últimos anos na área de ciência do solo e tem apresentado bons desempenhos preditivos. Recentemente foi demonstrado que há estabilidade temporal em modelos para predição de ex-Ca e ex-K, ou seja, modelos feitos em um ano podem ser extrapolados para o futuro em certos casos. Porém, não há estudos que avaliaram a estabilidade temporal de atributos secundários, ou seja, que não possuem linhas de emissão correspondentes no XRF (e.g., CTC e exMg), portanto o objetivo do estudo foi avaliar a predição temporal desses modelos para atributos secundários de solo. Para isso foi utilizado um modelo de predição com um banco de dados de 2015, sendo extrapolado em amostras coletadas em 2019, 2020 e 2022 (realizando três coletas diferentes em 2022) na mesma área. Os resultados obtidos mostraram uma variação de desempenho em todos os anos que o modelo foi extrapolado, com RPIQ (Razão entre o desempenho e o intervalo entre quartis) variando entre 0,64 e 1,55, o que configura modelos pobres e razoáveis. Os resultados desse estudo de caso permitem concluir que modelos locais com dados XRF não apresentam estabilidade temporal para predição dos atributos secundários ex-Mg e CTC.

PALAVRAS-CHAVE: Sensoriamento Proximal do Solo; Espectrometria de Fluorescência de Raio X; Modelagem Preditiva.

SUGARCANE YIELD PREDICTION FROM SAR AND MULTISPECTRAL IMAGES IN HIGH SPATIAL RESOLUTION

INTRODUÇÃO: A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica de análise direta que permite inferências rápidas (em torno de 30 s) e de forma não destrutiva de amostras de solo (WEINDORF; CHAKRABORTY, 2020). Além disso, é alinhada com os princípios da Química Verde por evitar o uso de reagentes químicos nas análises, reduzindo assim o descarte de resíduos ambientais (GREDILLA ET AL., 2016). Sensores XRF têm potencial para ser embarcados em sistemas mecanizados de coleta para conduzir análises diretamente campo (TAVARES et al., 2023). Embora estes sensores mensurem o teor total dos elementos, estudos recentes mostram bons desempenhos ($R^2 > 0,70$) para inferir sobre atributos de fertilidade em solos tropicais, tais como textura (ANDRADE et al., 2020), nutrientes extraíveis (e.g. ex-Ca, ex-K e ex-Mg) (TEIXEIRA et al., 2018) e atributos químicos (e.g. saturação de bases ($V\%$), capacidade de troca catiônica (CTC)) (SILVA et al., 2017). Porém, poucos estudos avaliaram a estabilidade temporal desses modelos preditivos, o que é importante para o amadurecimento desta tecnologia dentro da Agricultura de Precisão. Recentemente, os autores TAVARES et al. (2024, no prelo) avaliaram o desempenho de modelos locais de ex-Ca e ex-K calibrados em amostras coletadas em 2015 ao serem extrapolados em amostras coletadas em anos seguintes (e.g., 2019, 2020 e 2022). Os valores de R^2 , RMSE e BIAS mantiveram padrões satisfatórios, com RPIQ maior que 1,86 para os anos de 2019 e 2020, os quais não tiveram aplicações de insumos que alteraram a relação entre teores totais e extraíveis. Os autores ainda observaram que a aplicação de pó de rocha que alterem a relação desses teores pode comprometer a estabilidade temporal desses modelos. Esses estudos são incipientes e precisam ser mais

explorados pela comunidade científica. Além disso, o estudo mencionado avaliou a estabilidade temporal apenas em atributos primários (ex-Ca e ex-K), ou seja, que tem relação direta com o espectro XRF. A predição dos atributos primários ex-Ca e ex-K ocorre devido sua relação com as linhas de emissão Ca-K α e K-K α . Por sua vez, os atributos secundários (e.g., ex-Mg e CTC), que não possuem linhas de emissão específicas no espectro XRF, ainda não foram explorados na literatura. Teores de ex-Mg e CTC são corriqueiramente preditos utilizando a linhas Ca-K α como variável mais importante do modelo. Ao mesmo tempo, nestes casos de sucesso, os teores de ex-Ca e o atributo secundário em questão geralmente apresentam correlação entre si (TAVARES et al., 2020; RIBEIRO et al., 2024). Essas constatações dão uma natureza indireta para a inferência de atributos secundários com sensores XRF. Sugere-se que a estabilidade temporal de predições de atributos secundários dependeria tanto da estabilidade das relações inter atributo (e.g., ex-Ca e ex-Mg), quanto da estabilidade entre os teores totais e disponíveis do elemento que se relaciona com o atributo secundário (e.g., ex-Ca e Ca-K α).

OBJETIVOS: O presente trabalho explora esse contexto e tem por objetivo avaliar a estabilidade temporal do desempenho dos modelos XRF para a predição de ex-Mg e CTC ao extrapolar esses modelos em amostras coletadas em diferentes anos.

MATERIAL E MÉTODOS: A área de estudo está situada na Fazenda Areão, propriedade da ESALQ - USP, em Piracicaba, SP. O monitoramento da área foi realizado entre 2015 e 2022 ao mesmo tempo que o manejo da área era realizado com o cultivo de diferentes culturas agrícolas, todas recebendo adubação de plantio e cobertura utilizando fontes solúveis de fertilizantes NPK e aplicações de calcário nos anos de 2015 e 2022 (doses entre 1000 e 9000 kg ha⁻¹ em ambos os anos). Coletas de solo para a avaliação dos modelos com base em XRF foram realizadas nos anos de 2015 (designada C15), 2019 (C19), 2020 (C20) e 2022 (C22a, C22b, C22c), sendo que nesse último ano, foram feitas três coletas após a aplicação de diferentes doses de calcário para avaliar a influência dessa aplicação nos modelos preditivos. As doses foram aplicadas em diferentes parcelas instaladas na área nas doses de 0 kg/ha, 1000 kg/ha, 3000 kg/ha, 5000 kg/ha, 7000 kg/ha e 9000 kg/ha para calcário. Essas aplicações tiveram o objetivo de alterar a relação entre teor total e disponível do Ca, uma vez que o calcário apresenta solubilidade gradual (0,014 g L⁻¹) com efeito residual até 12 meses após a aplicação (MINATO et al., 2023). A primeira coleta de 2022 foi realizada 30 dias após a aplicação, a segunda, 130 dias após a aplicação e, a terceira, 190 dias pós aplicação. Em todos os anos, foram coletadas 60 amostras de 0 a 10 cm de profundidade.

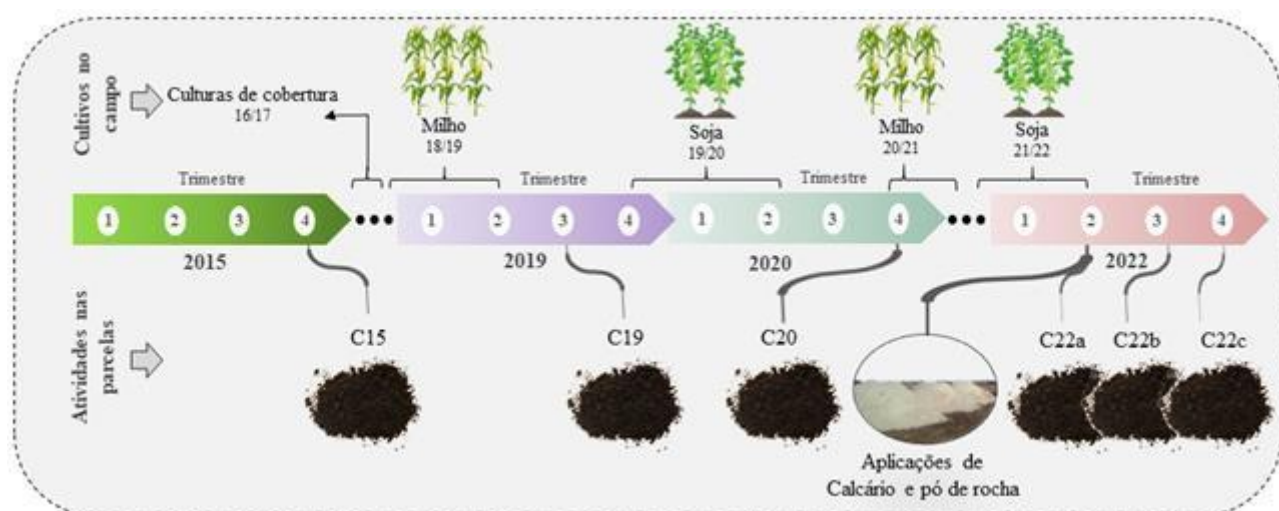


Figura 1 - Histórico de cultivos da área e intervenções de manejo entre 2015 e 2022.

Após as coletas, as amostras foram secas em estufa na temperatura de 45 °C, por 72 horas. Em sequência, as amostras foram peneiradas em peneira de malha de 2 mm e, em seguida, armazenadas em um local coberto e arejado. Análises com sensor XRF foram realizadas em todas as amostras após a última coleta. Para tal, cerca de 10 gramas foram depositados em uma cubeta de polietileno com fundo selado com filme de polipropileno

de 4 μm de espessura (SPEX, Metuchen, NJ, EUA). As coletas foram realizadas em triplicata, com a posição da cubeta no sensor sendo alterada em cada coleta. O sensor utilizado foi um XRF portátil (Tracer-III-SD, Bruker AXS, Madison, WI, EUA), configurado com uma tensão e corrente do tubo de raios X de 35kV e 7 μA , respectivamente. O tempo de análise foi de 30 segundos, conduzido sob pressão atmosférica (i.e., sem uso de vácuo) e sem a utilização de filtros. Cada amostra foi analisada em triplicata em posições diferentes, após mover levemente a cubeta no sensor. Os teores de ex-Mg foram determinados usando o método descrito por Gianello e Amorim (2015), com extração utilizando NH_4Cl 1 mol L^{-1} e quantificação por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). No cálculo da CTC, que se dá pela adição entre a soma de bases (ex-Ca, ex-Mg e ex-K) e a acidez potencial (H^+Al^{+3}), os componentes da soma de base foram determinados pelo mesmo método utilizado na determinação do ex-Mg. Já o H^+Al^{+3} , foi quantificado via pH em solução SMP (Shoe Maker, McLean & Pratt). Para a verificação da estabilidade temporal das predições de ex-Mg e CTC, modelos foram calibrados com o banco de dados da C15 e, então, extrapolados para os bancos de dados C19, C20, C22a, C22b e C22c. Modelos utilizando regressão linear múltipla foi gerado para ex-Mg e CTC, ambos utilizando as linhas de emissão $K\alpha$ do Ca, K, Si, Ti e Fe, além das linhas de espalhamento Rh-K e Rh-compton. A avaliação de desempenho dos modelos foi feita utilizando o coeficiente de determinação (R^2), a raiz quadrada do erro médio (RMSE), bias (erro sistemático) e a Razão entre o desempenho e o intervalo entre quartis (RPIQ). O RPIQ foi calculado dividindo o intervalo interquartil dos valores de referência de toda a biblioteca local pelo RMSE de cada predição. A avaliação do RPIQ utilizou as seguintes classes de interpretação:

modelos excelentes para o $\text{RPIQ} > 2,5$; modelos muito bons para $2,5 \geq \text{RPIQ} > 2,0$; modelos bons para $2,0 \geq \text{RPIQ} > 1,7$; modelos razoáveis para $1,7 \geq \text{RPIQ} > 1,4$; e modelos pobres para $\text{RPIQ} \leq 1,4$. A Figura 2 ilustra em um fluxograma as etapas da modelagem.

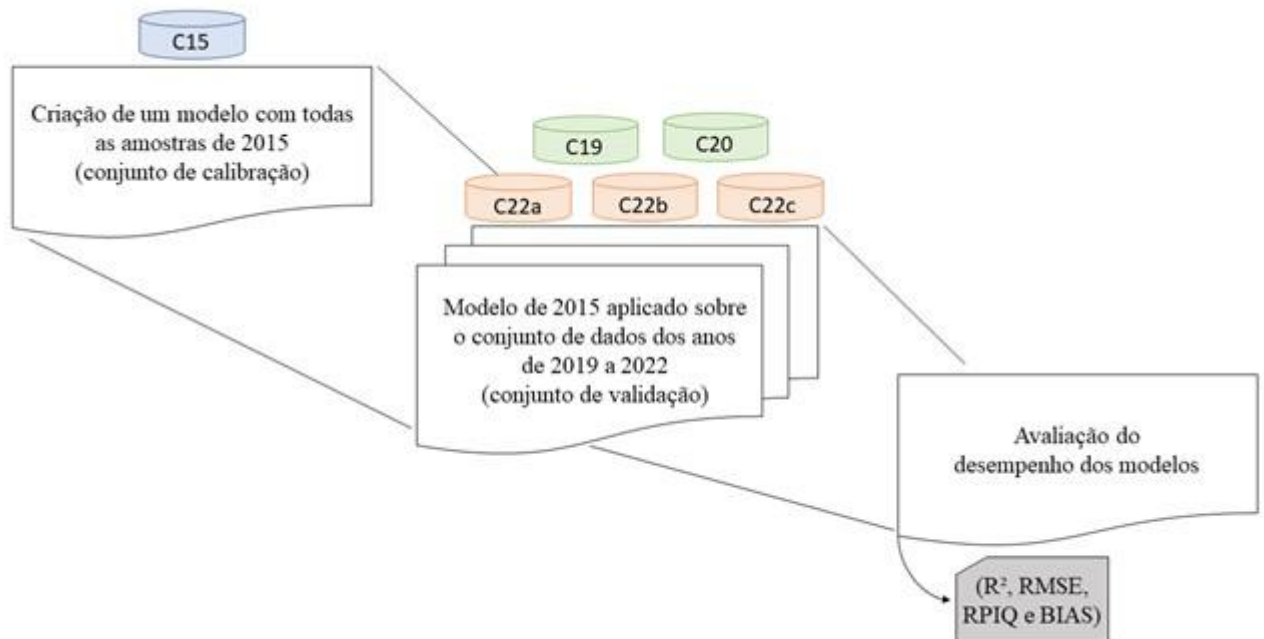


Figura 2 - Fluxograma da modelagem utilizada no trabalho para avaliar a estabilidade temporal do desempenho de modelos preditivos de ex-Mg e CTC usando dados XRF.

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Nas Figuras 3 e 4 são apresentados, respectivamente, os gráficos de dispersão que relacionam os teores de referência e preditos de ex-Mg e CTC. O R^2 e análises das oscilações do RMSE e bias destes modelos são apresentadas na Tabela 2.

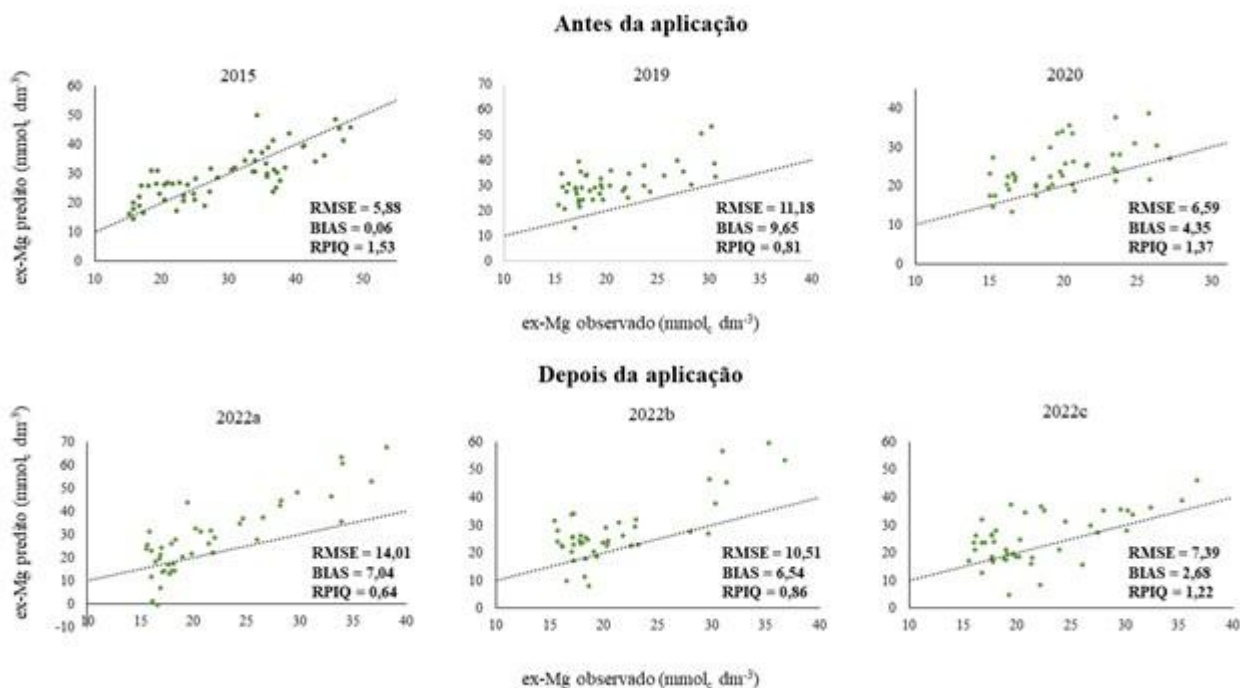


Figura 3 - Gráficos de dispersão dos teores de ex-Mg preditos versus os de referência usando os modelos calibrados no ano de 2015 e extrapolados para as amostras dos anos de 2019, 2020, 2022a, 2022b, 2022c.

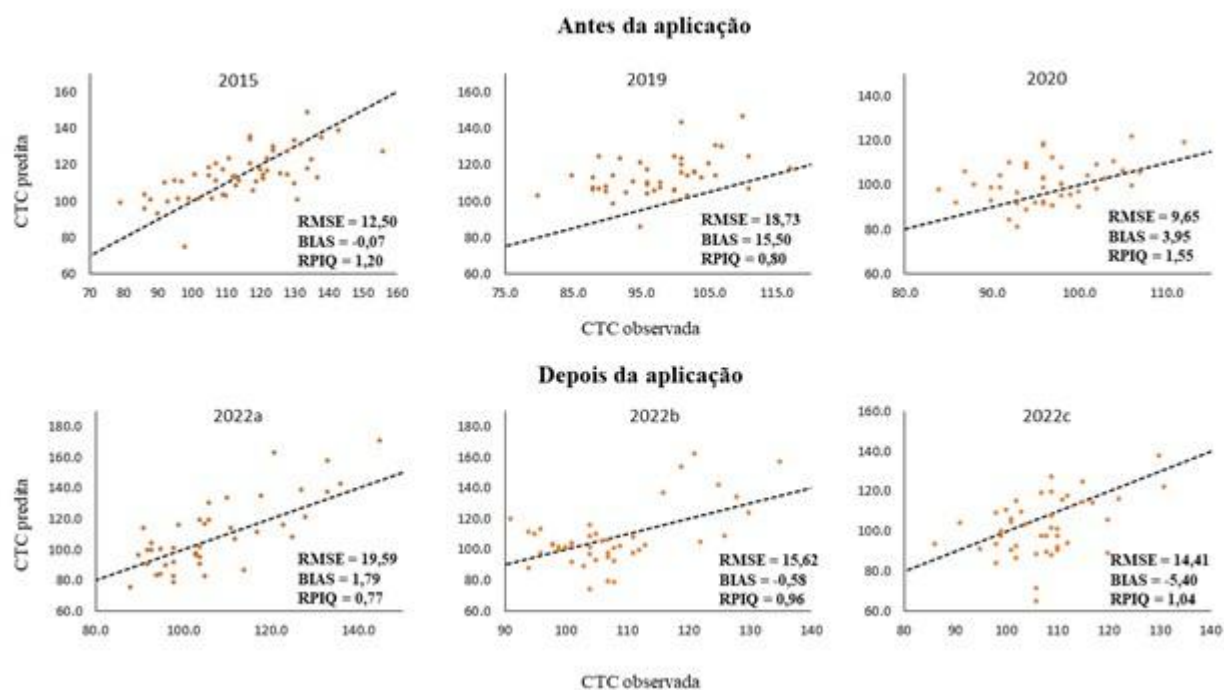


Figura 4 - Gráficos de dispersão dos valores de CTC preditos versus os de referência obtidos com os modelos calibrados no ano de 2015 e extrapolados para as amostras dos anos de 2019, 2020, 2022a, 2022b, 2022c.

É possível observar que o RMSE tanto para a predição temporal de ex-Mg, quanto para a de CTC, apresentou comportamento instável ao longo dos diferentes anos, indicando a instabilidade temporal do modelo calibrado

em 2015. Por exemplo, para ex-Mg, a modelagem de 2015 teve o valor mais baixo (5,88 mmol_c dm⁻³), em 2019 subiu 90%, chegando a 11,18 mmol_c dm⁻³, voltando a reduzir em 2020, quando apresentou RMSE de 6,59 mmol_c dm⁻³ (aumento de apenas 12% em relação a 2015). O RMSE para ex-Mg chegou ao valor máximo em 2022a, com valor de 14,01 mmol_c dm⁻³, um aumento de 138% em relação a 2015. Já para CTC, o RMSE iniciou em 2015 com o valor de 12,50 mmol_c dm⁻³, e logo no ano de 2019 houve um aumento de 50%, indo para 18,73 mmol_c dm⁻³. Em 2020, o RMSE diminuiu em relação à 2015, obtendo valor de 9,56 mmol_c dm⁻³, um comportamento não esperado. Por outro lado, voltou a subir em 2022a, quando atingiu seu valor máximo de 19,59 mmol_c dm⁻³ (aumento de 57% em relação a 2015). Tanto para ex-Mg, quanto para CTC, o Bias em 2015 (momento da calibração dos modelos) é o menor da série histórica, com valor de 0,06 para ex-Mg e -0,07 para CTC, representando apenas 1% do RMSE observado para o ex-Mg e 0,56% do RMSE observado para a CTC naquele momento. À medida que os modelos são extrapolados, o bias sobe, passando a representar entre 36 e 86% do RMSE de ex-Mg e entre 3,7% e 83% para CTC (Tabela 2). Assim como observado para o RMSE, o bias não tem comportamento estável temporalmente. Além da instabilidade do desempenho preditivo de ex-Mg e CTC, mostrado pela oscilação temporal do RMSE e bias, os modelos de forma geral apresentaram desempenho de RPIQ ruim ao serem extrapolados para os anos seguintes. A análise dos valores indica que a modelagem variou de modelos razoáveis até pobres com base na classificação de qualidade do RPIQ. Ao considerarmos os valores de RPIQ menores que 1,4 como modelos ruins e entre 1,4 e 1,7 como razoáveis, das 12 predições, 10 delas apresentaram desempenho ruim e 2 foram razoáveis (ex-Mg em 2015 e CTC em 2020). Com base nas avaliações apresentadas acima, pode-se inferir que os modelos gerados por XRF os atributos secundários CTC e ex-Mg não possuem estabilidade temporal. Não houve estabilidade temporal já nos anos iniciais (2019 e 2020), em que o manejo da área não havia sido modificado devido as aplicações de pó de rocha. Ou seja, acredita-se que a instabilidade temporal desses modelos não depende unicamente da relação entre teores totais e disponíveis, tal como observado por (Tavares et al., 2024) para ex-Ca e ex-K. Sendo assim, acredita-se que oscilações entre as inter-relações do ex-Ca com CTC e ex-Mg seja a causa da instabilidade de desempenho nos anos iniciais de 2019 e 2020, quando aplicações de pó de rocha ainda não haviam sido realizadas.

Tabela 2 - Variação no RMSE durante os anos em relação ao RMSE de 2015 e porcentagem do erro sistemático (Bias) em relação ao RMSE de cada um dos anos avaliados. Todos os resultados são apresentados para ex-Mg e CTC.

	2015	2019	2020	2022a	2022b	2022c
ex-Mg						
Varição RMSE	--	90%	12%	138%	79%	25%
Bias no RMSE	1%	86%	66%	50%	62%	36%
R²	0,63	0,37	0,28	0,71	0,62	0,36
CTC						
Varição RMSE	--	50%	-23%	57%	25%	15%
Bias no RMSE	0,56%	83%	41%	9%	3,7%	37%
R²	0,45	0,17	0,15	0,55	0,33	0,19

A razão entre os teores de ex-Ca o ex-Mg e a CTC, apresentada nas Figuras 5 e 6, permitem entender a relação entre esses atributos ao longo dos anos. Observando a razão entre ex-Ca e ex-Mg, em 2015 observou-se que ela oscilou entre um valor mínimo e máximo de 1,36?3,35, o qual foi reduzido em 2019 (valor mínimo e máximo de 1,75?3,06) e 2020 (valor mínimo e máximo de 1,69?2,81). Em 2022a, a amplitude subiu (valor mínimo e máximo de 1,80?2,93), em seguida, caindo ligeiramente e se estabilizando nas amostragens seguintes de 2022b e 2022c (com valor mínimo de 1,68 e máximo de 2,73). Esse comportamento temporal errático também foi observado para relações locais entre ex-Ca e CTC. Em 2015, obteve-se valor mínimo e valor máximo de 0,41 e 0,62, respectivamente, com a maior amplitude em relação aos demais anos, bem como o maior valor máximo dentro dessa amplitude. No ano de 2019 e 2020 a amplitude reduziu progressivamente, mostrando valores mínimos e máximos entre 0,39 e 0,53 em 2019, e entre 0,41 e 0,50 em 2020. Nos anos após

aplicação de corretivos os valores mínimos e máximos oscilaram entre 0,36 e 0,55 em 2022a, 0,37 e 0,52 em 2022b e 0,37 e 0,53 nas em 2022c. Vale destacar que a relação entre ex-Ca e os demais atributos oscilou menos nas coletas de 2022, realizadas em datas mais próximas entre si, oscilando mais entre os diferentes anos. Com base nesses dados, pode-se observar que dentre os anos plotados na Figura 5, o banco de dados com maior amplitude nas razões ex-Ca:ex-Mg e ex-Ca:CTC foi o de 2015 e que ele também possuiu valores máximos mais elevados do que nos anos subsequentes. Essa diferença na amplitude pode explicar a não estabilidade temporal no desempenho dos modelos, principalmente nos anos de 2019 e 2020 que não havia influência da aplicação de pó de rocha. A predição tanto do ex-Mg e da CTC neste banco de dados tem a linha de emissão do Ca como variável principal. Portanto, a estabilidade temporal dos modelos também depende da estabilidade da relação dos teores de ex-Ca com os atributos secundários. O presente trabalho mostra um estudo de caso com experimento de longo prazo em que a determinação de atributos secundários, tal como o ex-Mg e a CTC, utilizando modelos XRF calibrados em amostras de anos anteriores não mostrou estabilidade temporal no desempenho preditivo. A oscilação temporal da relação entre teores totais e disponíveis de Ca (observada principalmente para as coletas dos anos de 2022 (Tavares et al., 2024)), junto com a variação das relações entre ex-Ca e os atributos secundários preditos, devem ser as causas da alta variação do desempenho preditivo do modelo XRF observado. O presente trabalho indica que modelos com base XRF locais para predição de atributos secundários devem ser utilizados apenas para predições realizadas no momento em que as amostras foram coletadas, garantindo um cenário mais estável das relações que garantem essa predição.

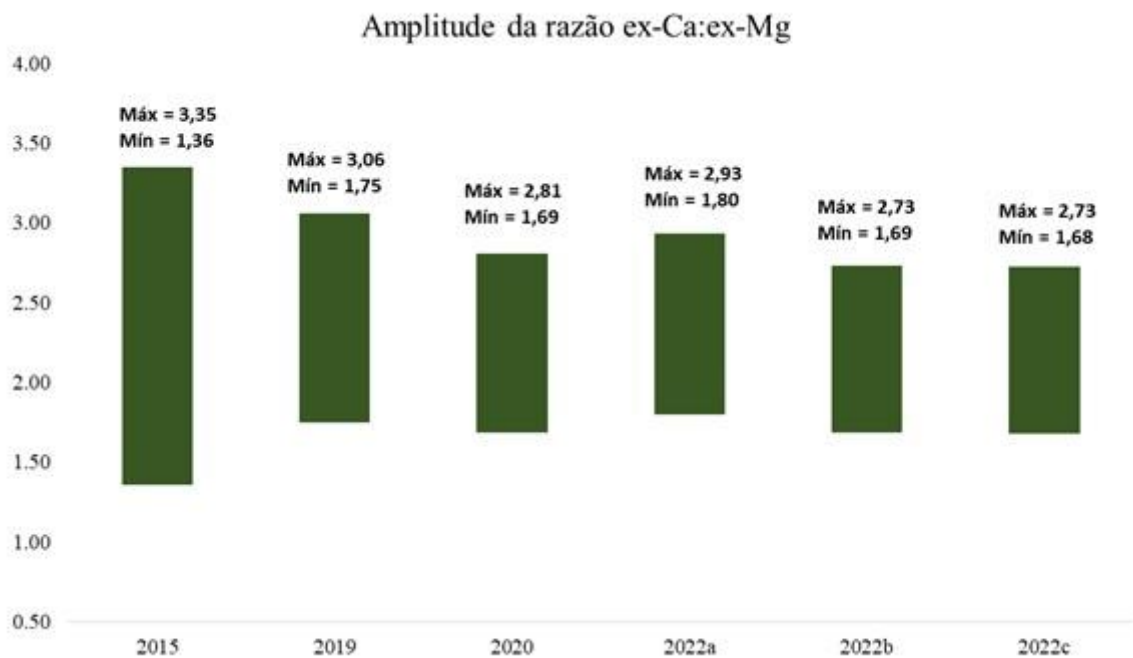


Figura 5 - Gráficos da amplitude dos valores da razão entre ex-Ca e ex-Mg para os bancos de dados de 2015, 2019, 2020, 2022a, 2022b e 2022c.

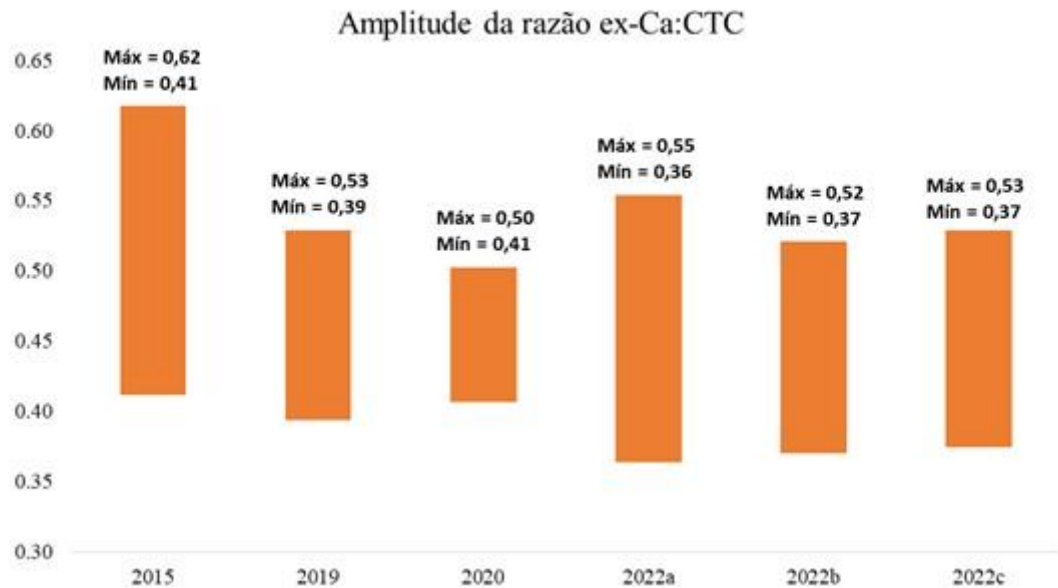


Figura 6 - Gráficos da amplitude dos valores da razão entre ex-Ca e CTC para os bancos de dados de 2015, 2019, 2020, 2022a, 2022b e 2022c

CONCLUSÕES: Este estudo abordou a estabilidade temporal da predição de atributos secundários (e.g., ex-Mg e CTC), que não apresentam linha de emissão no espectro XRF, utilizando os dados deste sensor. Ao extrapolar modelos calibrados em 2015 em amostras coletadas em anos seguintes para predição de atributos secundários, observou-se a perda de desempenho dos modelos, tanto pelo aumento do RMSE, quanto do bias. O estudo lança luz sobre as causas para essa instabilidade de desempenho, que pode ser relacionada a dois fatores: (i) alteração da relação entre ex-Ca:ex-Mg e ex-Ca:CTC e (ii) alteração da relação entre Ca total e ex-Ca após a aplicação dos pós de rocha de 2022; enfatiza-se as relações do Ca com os atributos secundários, pois este atributo é a principal variável do XRF nos modelos dos atributos secundários.

AGRADECIMENTOS: Agradecemos a fundação AGRISUS pelo apoio financeiro no projeto (PA 3411/22)

REFERÊNCIAS:

AMORIM, M.B.; Rogeri, D.A., Gianello, C., 2021. Potassium Available to Corn Plants Extracted by Ammonium Acetate, Ammonium Chloride, Mehlich-1 and Mehlich-3 Solutions in Southern Brazilian Soils. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.** 52, 1790-1797. 2021.

ANDRADE, R.; FARIA, W.M.; SILVA, S.H.G.; CHAKRABORTY, S.; WEINDORF, D.C.; MESQUITA, L.F.; GUILHERME, L.R.G.; CURTI, N. Prediction of soil fertility via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry and soil texture in the Brazilian Coastal Plains. **Geoderma**, v. 357, 1 jan. 2020.

BOEIRA, R.C.; Raij, B. van; Silva, A.S.; Maximiliano, V.C.B. Extração simultânea de alumínio, cálcio, magnésio, potássio e sódio do solo com solução de cloreto de amônio. **Rev. Bras. Ciência do Solo** 28, 929-936. 2004.

GIANELLO, C., A.; M.B. Ammonium Chloride Solution as an Alternative Laboratory Procedure for Exchangeable Cations in Southern Brazilian Soils. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.** 46, 94-103. 2015.

GREDILLA, A.; Fdez-Ortiz V.; S., Elejoste, N.; de Diego, A.; Madariaga, J.M. Non destructive Spectroscopy combined with chemometrics as a tool for Green Chemical. Analysis of environmental samples: A review. **TrAC Trends Anal. Chem.** 76, 30-39. 2016.

MINATO, E.A.; Brignoli, F.M.; Neto, M.E.; Besen, M.R.; Cassim, B.M.A.R.; Lima, R.S.; Tormena; C.A., Inoue, T.T.; Batista, M.A. Lime and gypsum application to low-acidity soils: Changes in soil chemical properties, residual lime content and crop agronomic performance. **Soil Tillage Res.** 234, 105860. 2023.

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.

RIBEIRO, J.V. et al. Optimization of pXRF instrumentation conditions and multivariate modeling in soil fertility attributes determination. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 211, p. 106835, 2024.

SILVA, S.H.G.; TEIXEIRA, A.F.D.S.; MENEZES, M.D.D.; GUILHERME, L.R.G.; MOREIRA, F.M.D.S.; CURI, N. et al. Regressão linear múltipla e random forest para predição e mapeamento de atributos do solo utilizando dados de espectrômetro portátil de fluorescência de raios-X (pXRF). **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 41, n. 6, p. 648-664, 1 nov. 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, p. 963, 2020.

TAVARES, T.R.; Molin, J.P.; Alves, E.E.N.; Melquiades, F.L.; de Carvalho, H.W.P.; Mouazen, A.M. Towards rapid analysis with XRF sensor for assessing soil fertility attributes: Effects of dwell time reduction. **Soil and Tillage Research**, 232, p.105768. 2023

TAVARES, T. R. et al. Do XRF local models have temporal stability for predicting plant-available nutrients in different years? A long-term study showing the effect of soil fertility management in a tropical field. **Soil & Tillage Research**. 2024, no prelo.

TEIXEIRA, A. F. DOS S. et al. Portable x-ray fluorescence (pXRF) spectrometry applied to the prediction of chemical attributes in inceptisols under different land use. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 42, n. 5, p. 501-512, 1 set. 2018.

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.