

## OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE DE SOLO VIA XRF: AVALIAÇÃO DE CENÁRIOS COM DIFERENTES TEMPOS DE ANÁLISE E REPLICATAS

GABRIEL VILLELA BEDUM<sup>1</sup>, MATEUS SILVA GELAIN<sup>2</sup>, TIAGO RODRIGUES TAVARES<sup>3</sup>, HUDSON WALLACE PEREIRA DE CARVALHO<sup>4</sup>, JOSÉ PAULO MOLIN<sup>5</sup>

1. Eng<sup>o</sup> Agrônomo, Graduando, ESALQ, USP, Piracicaba – SP, Fone: (19) 996236967, gabrielbedum@usp.br
2. Eng<sup>o</sup> Agrônomo, Graduando, ESALQ, USP, Piracicaba – SP, Fone: (14) 997583056, mateus.gelian@usp.br
3. Eng<sup>o</sup> Agrônomo, Pesquisador Pós-Doc, Lab. de Instrumentação Nuclear, CENA, USP, Piracicaba – SP
4. Químico, Professor da University Mohammed VI Polytechnic, Benguerir, Marrocos
5. Eng<sup>o</sup> Agrícola, Professor do Departamento de Eng. de Biosistemas, ESALQ, USP, Piracicaba – SP

Apresentado no  
**Congresso Brasileiro de Agricultura de Precisão- ConBAP 2024**  
*Porto Alegre, RS, 02 a 04 de julho de 2024*

**RESUMO:** O presente estudo busca sugerir um cenário de tempo de escaneamento e número ótimo de repetição de uma mesma amostra, ou replicatas, para analisar amostras de solo com sensor de fluorescência de raios X (XRF) em ambiente de laboratório. Mais especificamente, avaliaram-se os cenários de 30 s e 1 replicata (30s+1r), 15 s e 2 replicatas (15s+2r), 10 s e 3 replicatas (10s+3r) e 6 s e 5 replicatas (6s+5r), todos mantendo o tempo total de análise em 30 s para a predição dos teores de argila e nutrientes extraíveis (ex-Ca e ex-K) em solos tropicais. Para isso, a pesquisa utilizou 58 amostras de solo provenientes de três áreas agrícolas distintas e calibrou modelos de regressão linear múltipla (RLM) para predição dos teores de argila, ex-Ca e ex-K em cada um dos cenários. Os resultados mostraram que modelos de RLM para argila ( $R^2 = 0,97$ ) e ex-Ca ( $R^2 = 0,55$ ) apresentaram desempenho satisfatório ( $RPIQ \geq 1,7$ ) para os cenários 30s+1r, 15s+2r e 10s+3r. Enquanto, para a variável ex-K ( $R^2 = 0,67$ ) a performance foi ruim ( $RPIQ < 1,4$ ) em todos os cenários. Os cenários 30s+1r, 15s+2r e 10s+3r apresentaram resultados estatisticamente semelhantes, apesar disso, é sugerido o uso de 10s+3r predição de atributos de fertilidade do solo utilizando sensor XRF, uma vez que maximiza o número de replicatas sem perder desempenho analítico em função da redução do tempo. Isso permite lidar melhor com amostras heterogêneas e com a micro heterogeneidade na distribuição do analito na amostra de solo.

**PALAVRAS-CHAVE:** Modelagem preditiva, diagnóstico de fertilidade, sensoriamento proximal

### OPTIMIZATION OF THE SOIL ANALYSIS METHOD VIA XRF: EVALUATION OF SCENARIOS WITH DIFFERENT ANALYSIS TIMES AND REPLICATES

**ABSTRACT:** The present study seeks to propose a scanning time scenario and an optimal number of repetitions of the same sample, or replicates, to analyze soil samples with an X-ray fluorescence (XRF) sensor in a laboratory environment. More specifically, the scenarios of 30 s and 1 replicate (30s+1r), 15 s and 2 replicates (15s+2r), 10 s and 3 replicates (10s+3r) and 6 s and 5 replicates (6s+5r) were evaluated, all keeping the total analysis time at 30 s to predict the contents of clay and extractable nutrients (ex-Ca and ex-K) in tropical soils. For this, the research used 58 soil samples from three different agricultural areas and calibrated multiple linear regression models (RLM) to predict clay, ex-Ca and ex-K contents in each of the scenarios. The results showed that RLM models for clay ( $R^2 = 0.97$ ) and ex-Ca ( $R^2 = 0.55$ ) presented superior performance ( $RPIQ \geq 1.7$ ) for the 30s+1r, 15s+2r and 10s+ 3r scenarios. While, for the ex-K variable ( $R^2 = 0.67$ ) the performance was poor ( $RPIQ < 1.4$ ) in all scenarios. The 30s+1r, 15s+2r and 10s+3r scenarios presented statistically similar results, despite this, it is suggested to use 10s+3r for prediction of soil fertility attributes using an XRF sensor, as it maximizes the number of replicates without losing analytical performance due to time reduction. This allows you to better deal with heterogeneous samples and micro heterogeneity in the distribution of the analyte in the soil sample.

**KEYWORDS:** Predictive modeling, fertility diagnostics, proximal sensing

**INTRODUÇÃO:** O sensoriamento do solo permite monitoramento de variáveis agrícolas em escala espacial e temporal compatível com as abordagens da agricultura de precisão (AP) (MOLIN e TAVARES, 2019). Para tanto, o tempo de análise mínimo necessário para que sensores possam obter um sinal analítico preciso é um fator fundamental para entender a compatibilidade de cada técnica com aplicações dentro do contexto da AP, seja *in situ* ou laboratorialmente. O tempo de análise determina o rendimento operacional de um sensor, que representa o número de amostras que conseguirá analisar por unidade de tempo e que é função do tempo de escaneamento e o número de replicatas que são realizadas para cada amostra. Em relação às técnicas de sensoriamento próximo do solo, uma abordagem relativamente consolidada na AP é a espectroscopia de reflectância difusa, a qual utiliza as faixas do visível e infravermelho próximo (vis-NIR) para gerar a informação sobre atributos de solo e planta (JAVADI et al., 2021; MOLIN e TAVARES, 2019; XU et al., 2019). Mais recentemente, há uma expansão de abordagens e aplicações de sensores de fluorescência de raios X (XRF) na AP e pedometria (SILVA et al., 2021). Sensores vis-NIR permitem a realização de leituras praticamente instantâneas, e.g., escaneando o alvo uma vez a cada segundo. Por outro lado, usuários de sensores XRF usualmente utilizam tempos de análise entre 30 e 90s para avaliação de amostras de solo em laboratório, o que destoa das análises instantâneas empregadas por equipamentos vis-NIR. Apesar disso, têm-se observado que equipamentos XRF permitem a caracterização de solo de forma complementar aos dados obtidos por vis-NIR (JAVADI et al., 2021), trazendo informações dos elementos químicos presentes nas amostras (ANDRADE et al., 2020). Frente a este impasse no tempo de análise do XRF, um estudo recente mostrou a possibilidade de se reduzir drasticamente o tempo de análise de solo com o XRF (de 90 para 2 s) mantendo desempenhos analíticos satisfatórios [razão de desempenho para distância interquartil (RPIQ) superior a 2] (TAVARES et al., 2023). Embora aplicações em laboratório não careçam de tempo tão reduzido como aplicações *in situ* (e.g., 2 s), o trabalho TAVARES et al. (2023) demonstrou a possibilidade de se otimizar o tempo que atualmente oscila entre 60 e 90 s. Uma vantagem de reduzir o tempo de análise seria a possibilidade de incrementar o número de replicatas. Neste contexto, surge a seguinte questão que motivou a condução desse trabalho: "Como comportaria o desempenho preditivo de modelos com dados XRF ao reduzir o tempo de análise e aumentar o número de replicatas?"

**OBJETIVOS:** Para este trabalho, objetivou-se avaliar diferentes cenários de tempos de análise e replicatas, pensando em manter a duração total de análise da amostra em 30s, o que é compatível com aquisição de dados espectrais em laboratórios. Mais especificamente, foram analisados os cenários de 30s com 1 replicata (30s+1r), 15s com 2 replicatas (15s+2r), 10s com 3 replicatas (10s+3r) e 6s com 5 replicatas (6s+5r) para a predição dos teores de argila, ex-Ca e ex-K em amostras provenientes de três áreas agrícolas diferentes.

**MATERIAL E MÉTODO:** Foram utilizadas 58 amostras de solo, oriundas de três áreas agrícolas de diferentes municípios do Estado de São Paulo, são eles, Monte Azul, Patrocínio Paulista e Coronel Macedo. As amostras foram enviadas para um laboratório comercial, onde foram submetidas às análises de rotina de fertilidade do solo para determinação de seus teores de argila e os nutrientes extraíveis ex-K e ex-Ca. As determinações de argila foram feitas utilizando o método da pipeta e dos nutrientes via extração usando  $\text{NH}_4\text{Cl}$  1 mol L<sup>-1</sup> e quantificação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os espectros das amostras foram obtidos usando um XRF portátil (Tracer III-SD, Bruker AXS, Madison, WI, EUA). O tubo de raios X foi configurado a uma tensão de 35 kV e corrente de 7  $\mu\text{A}$ . As leituras foram feitas sob pressão atmosférica (ou seja, sem utilização de vácuo) e sem filtro primário. As cubetas foram preparadas com filme de polipropileno de 4  $\mu\text{m}$  de espessura (SPEX, Metuchen, NJ, EUA) e preenchidas com 10 g de amostra. O uso de replicatas, ou seja, o número de leituras com o sensor que são realizadas em uma mesma amostra, é uma forma de explorar a variabilidade interna dela (BELON-MOUREL et al., 2010). Assim, todas as amostras foram escaneadas com o XRF utilizando 4 diferentes cenários de tempo e replicata, são eles: 30s+1r, 15s+2r, 10s+3r e 6s+5r. Em todos os cenários, descontando o tempo gasto para mover a amostra entre cada replicata, o tempo total de análise foi de 30 s, o que é compatível com análises conduzidas em laboratório. Foram utilizados o espectro médio das replicatas para as modelagens. Para tal, as amostras foram divididas em dois conjuntos, um de calibração, contendo 70% dos dados (n = 41), e outro de validação, contendo o restante, 30% (n = 17) das amostras. A divisão foi realizada de modo que o conjunto de calibração apresentasse maior amplitude e desvio padrão semelhante ao conjunto de validação. A modelagem de dados foi realizada com o programa Unscrambler (Camo AS, Oslo, Noruega). Os modelos de regressão linear múltipla (RLM) para predição de argila foram calibrados com as linhas de emissão do alumínio, titânio e ferro, conhecidas como Al-K $\alpha$ , Ti-K $\alpha$  e Fe-K $\alpha$ , respectivamente. Os modelos de ex-Ca utilizaram as linhas de emissão do alumínio, ferro e cálcio (Ca-K $\alpha$ ), por sua vez, os modelos de ex-K foram calibrados com as linhas de emissão do

alumínio, ferro e potássio (K-K $\alpha$ ). Essas linhas de emissão foram escolhidas, pois corriqueiramente são as variáveis mais importantes para predição de cada um desses atributos, como nos trabalhos já realizados em solos tropicais brasileiros (ANDRADE et al., 2020; LIMA et al., 2019; TAVARES et al., 2020). O fluxograma da metodologia empregada está esquematizado na Figura 1.

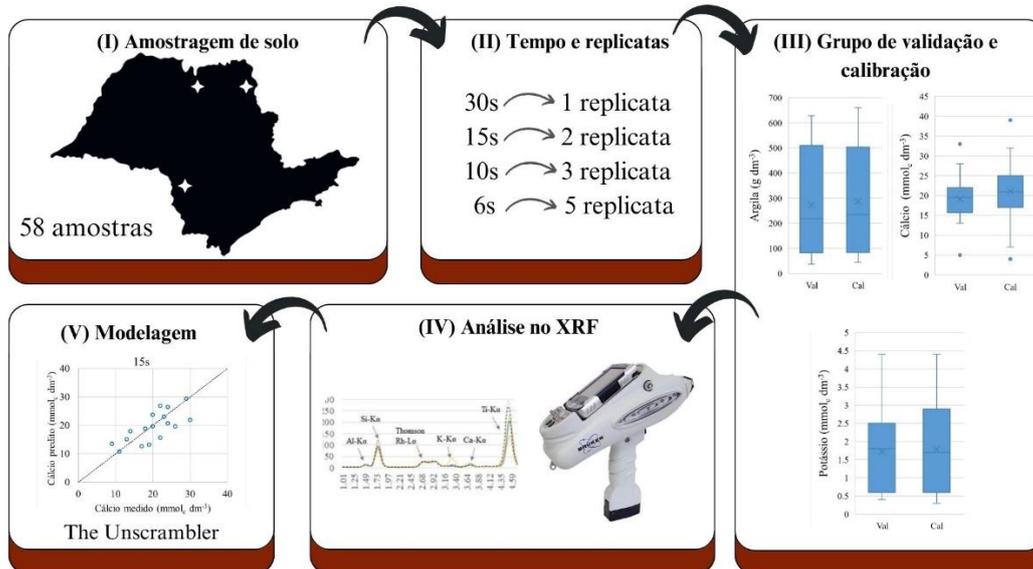


FIGURA 1. Fluxograma da metodologia aplicada para avaliar o efeito dos cenários de análise com redução do tempo de leitura e aumento do número de replicatas em análises realizadas com sensor de fluorescência de raios X (XRF) para predição de argila, ex-Ca e ex-K. **Flowchart of the methodology applied to evaluate the effect of analysis scenarios with reduced reading time and increased number of replicates in analyzes carried out with an X-ray fluorescence (XRF) sensor to predict clay, ex-Ca and ex-K.**

A qualidade dos modelos foi comparada tomando como base o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), a razão de desempenho para distância interquartil (RPIQ), o desvio sistemático do valor real (BIAS) e a raiz do erro quadrático médio (RMSE) (BELON-MOUREL et al., 2010). A interpretação do RPIQ foi fundamentada nas classes apresentadas na Tabela 1. Por fim, os valores de RMSE de cada cenário foram comparados estatisticamente via teste Tukey.

TABELA 1. Classes de RPIQ utilizada para a avaliação da performance de modelos preditivos. **RPIQ classes used to evaluate the performance of predictive models.**

Performance:	Excelente	Muito Bom	Bom	Falho	Ruim
	$RPIQ \geq 2,5$	$2,5 > RPIQ \geq 2,0$	$2,0 > RPIQ \geq 1,7$	$1,7 > RPIQ \geq 1,4$	$1,4 > RPIQ$

**RESULTADO E DISCUSSÃO:** A estatística descritiva dos conjuntos de calibração e validação estão apresentadas na Tabela 2, a qual ambos os conjuntos apresentam métricas de dispersão semelhantes. O conjunto da calibração é sempre mais abrangente que o de validação, de modo a evitar que as predições sejam feitas em um conjunto de validação com intervalos fora daquele utilizado para construção do modelo. Essa estratégia tem como finalidade evitar potenciais impactos negativos no desempenho dos modelos, os quais poderiam estar associados à disparidade na amplitude dos valores dos conjuntos, e não necessariamente à eficácia dos sensores XRF (STENBERG et al., 2010).

TABELA 2. Estatística descritiva dos atributos químicos do solo para o conjunto de calibração e validação.  
**Descriptive statistics of soil chemical attributes for the calibration and validation set.**

	<b>Argila</b>	<b>ex-Ca</b>	<b>ex-K</b>
	<b>g dm<sup>-3</sup></b>	<b>----- mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> -----</b>	
----- Conjunto de calibração (n=41) -----			
Mínimo	37,00	5,00	0,30
Máximo	643,00	32,00	4,30
Média	144,08	19,33	1,05
1° Quartil	68,25	16,25	0,50
3° Quartil	136,00	23,00	0,80
DP	134,00	5,79	0,90
CV	93,08	29,94	85,66
----- Conjunto de validação (n=17) -----			
Mínimo	43,00	9,00	0,40
Máximo	537,00	30,00	3,60
Média	137,77	20,06	1,05
1° Quartil	58,00	17,00	0,50
3° Quartil	125,00	24,00	1,00
DP	136,03	5,95	0,98
CV	98,74	29,68	93,00

O desempenho dos diferentes cenários de análise avaliados neste trabalho é apresentado na Tabela 3. De maneira geral, obtiveram predições satisfatórias ( $RPIQ \geq 1,7$ ) em sua validação os modelos preditivos de argila e ex-Ca. Por outro lado, modelos preditivos de ex-K mostraram-se sempre com desempenho fraco ( $RPIQ \leq 0,84$ ). Os gráficos de dispersão que correlacionam os valores de referência dos atributos de fertilidade com os preditos pelos modelos RLM são apresentados na Figura 2. Verifica-se que, para o modelo de argila, os ensaios com 30s, 15s e 10s apresentaram dispersão de pontos com um comportamento linear, posicionado próximo à reta 1:1, o que corrobora com desempenhos excelentes reportados na Tabela 3. Por sua vez, ao analisar os scatter plots do ex-Ca, nota-se que os pontos seguem a linha de tendência 1:1, porém com um comportamento mais disperso. Ao estudar o conjunto gráfico referente ao ex-K, constata-se uma maior dispersão dos pontos, o que reflete nos modelos com desempenhos fracos. Os resultados observados corroboram com o reportado na literatura avaliando solos tropicais. Por exemplo, Lima et al. (2019) observaram predições com desempenho alto ( $R^2 = 0,85$ ) para o diagnóstico de argila. Andrade et al. (2020) mostrou desempenhos preditivos com  $R^2$  de 0,71 para ex-Ca e de 0,67 para ex-K. Por sua vez, o desempenho para a predição de ex-K apresenta-se mais variáveis, com desempenhos bons ( $R^2 > 0,80$ ) (TAVARES et al., 2020) e, em alguns casos, com desempenho ruim ( $R^2 < 0,12$ ) (TEIXEIRA et al., 2018). Em solos tropicais, a predição satisfatória de ex-K e ex-Ca é justificada pela mineralogia predominantemente de óxidos e caulinita, ou seja, pobre em minerais com presença de Ca e K em sua estrutura (TAVARES et al., 2023). No presente trabalho, predições ruins foram obtidas para ex-K, provavelmente devido à presença de solos com mica ou feldspato (i.e., fontes naturais de K) em algumas das amostras, o que incrementa a complexidade nas relações entre teores totais e disponíveis e pode minar o desempenho preditivo desses atributos.

TABELA 3. Desempenho obtido nos conjuntos de calibração e validação para predição de argila, ex-Ca e ex-K para os diferentes cenários de tempo de análise e replicatas avaliados neste trabalho. Os gráficos de dispersão das predições do conjunto de validação são apresentados na Figura 2. Os valores de RMSE dos conjuntos de validação foram comparados por teste Tukey e letras diferentes indicam diferença significativa com  $P < 0,01$ .

**Performance obtained in the calibration and validation sets for predicting clay, ex-Ca and ex-K for the different analysis time scenarios and replicates evaluated in this work. The scatterplots of the validation set predictions are presented in Figure 2. The RMSE values of the validation sets were compared using the Tukey test and different letters indicate a significant difference with  $P < 0.01$ .**

Argila								
	30s+1r		15s+2r		10s+3r		6s+5r	
	Cal	Val	Cal	Val	Cal	Val	Cal	Val
R <sup>2</sup>	0,86	0,96	0,88	0,96	0,89	0,97	0,22	0,56
RPIQ	2,33	3,04	2,54	3,10	2,57	3,34	0,92	0,90
Bias	-2,30	-3,30	-2,13	-3,32	-2,06	-3,96	1,07	12,86
RMSE	47,44	27,47 (b)	43,43	26,92 (b)	42,93	24,98 (b)	120,27	93,13 (a)

Ex-Ca								
	30s+1r		15s+2r		10s+3r		6s+5r	
	Cal	Val	Cal	Val	Cal	Val	Cal	Val
R <sup>2</sup>	0,61	0,61	0,59	0,53	0,56	0,55	0,15	0,29
RPIQ	1,96	2,16	1,89	2,04	1,84	2,09	1,27	1,63
Bias	0,06	-0,77	0,06	-0,74	0,09	-0,68	0,23	1,53
RMSE	3,58	3,94 (a)	3,70	4,17 (a)	3,80	4,06 (a)	5,51	5,22 (a)

Ex-K								
	30s+1r		15s+2r		10s+3r		6s+5r	
	Cal	Val	Cal	Val	Cal	Val	Cal	Val
R <sup>2</sup>	0,57	0,66	0,50	0,67	0,59	0,67	0,22	0,28
RPIQ	1,37	0,80	1,27	0,84	1,40	0,81	0,99	0,62
Bias	0,01	-0,19	0,02	-0,16	0,01	-0,20	0,03	0,02
RMSE	0,73	0,63 (a)	0,79	0,59 (a)	0,71	0,62 (a)	1,01	0,81 (a)

Observa-se que as predições de argila e ex-Ca com os cenários 30s+1r, 15s+2r e 10s+3r apresentaram desempenho excelente para argila ( $RPIQ > 3,0$ ) e muito bom para ex-Ca ( $RPIQ > 2,0$ ). Por sua vez, o cenário 6s+5r mostrou desempenho ruim ( $RPIQ < 1,4$ ) para todos os atributos avaliados. A redução do desempenho ao reduzir o tempo para 6 s ocorre, pois o desvio padrão dos espectros XRF aumenta de forma exponencial à redução do tempo de análise (MONDIA et al., 2015). Ou seja, espectros obtidos com tempos de análise mais curtos têm um maior ruído que espectros obtidos com maior tempo de permanência. TAVARES et al. (2023) ao utilizar um equipamento semelhante ao deste trabalho observaram incrementos do desvio padrão estáveis até tempos de análise de 10 s e, ao continuar reduzindo o tempo de análise para 7, 4 e 2 s, incrementos crescentes do desvio padrão dos dados (i.e., perda de precisão) foram observados. No presente trabalho, embora o cenário com 10s+3r não tenha diferido estatisticamente dos cenários de 30s+1r e de 15s+2r, ele apresentou o menor erro para predição de argila e o segundo menor erro para a predição de ex-Ca e ex-K. Além disso, é um cenário que maximiza o número de replicatas, o que permite uma melhor caracterização de amostras da micro-heterogeneidade usualmente presente em amostras solo (TAVARES et al., 2019). Também é importante comentar que aumentar o número de replicatas em análises espectrais pode ser uma alternativa para identificar amostras com contaminação, e.g., amostras de subsuperfícies contaminadas com amostras de superfície, e removê-las da calibração de modelos preditivos. Os resultados observados no presente trabalho, bem como o ganho analítico de se aumentar o número de replicatas, permitem sugerir o cenário de 10s+3r para a calibração e validação de modelos preditivos de atributos de solo utilizando sensores XRF em bancada. Comenta-se ainda que, à medida que tecnologias de fonte de raios X e detectores forem sendo aprimoradas, cenários com tempo de análise mais reduzidos devem ser avaliados. Por fim, mencionamos que otimizações do tempo de análise e replicatas são fundamentais para o planejamento do processo de automação da análise com sensores em

laboratórios, bem como para entender o rendimento operacional de análises. Considerando o cenário 10s+3r, podemos estimar um tempo de análise total de 37s por amostra, ou seja, 30s de tempo de análise, acrescido do tempo para alterar a posição entre replicatas ( $\pm 2s$ ) e entre amostra ( $\pm 5s$ ). Esse tempo total de análise por amostra permitiria um rendimento de aproximadamente 97 amostras por hora.

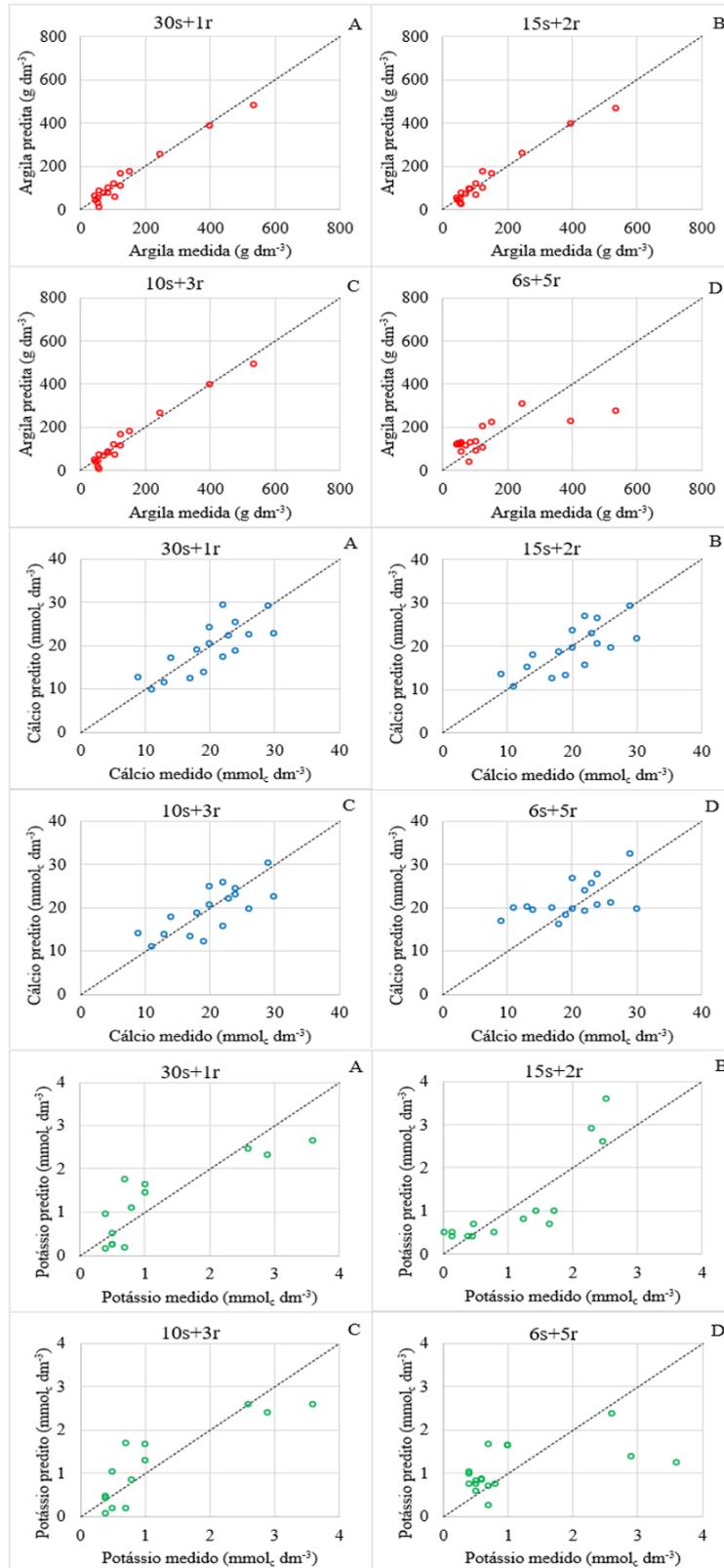


FIGURA 2. Dispersão do conjunto de validação para as previsões de argila (vermelho), ex-Ca (azul) e ex-K (verde) em cada um dos quatro cenários de tempo de análise e replicatas avaliados neste estudo. **Dispersion**

**of the validation set for clay (red), ex-Ca (blue) and ex-K (green) predictions in each of the four analysis time scenarios and replicates evaluated in this study.**

**CONCLUSÃO:** De modo geral, obtiveram-se modelos com desempenho satisfatório para a predição de argila e ex-Ca, enquanto o ex-K apresentou performance inferior. Em relação aos quatro cenários de tempo de análise e replicatas avaliados, o cenário 6s+5r apresentou desempenhos preditivos ruins, com RPIQ menor que 1,63 para a predição de todos os atributos avaliados. Por outro lado, desempenhos estatisticamente semelhantes foram obtidos com todos os outros cenários com RPIQ oscilando entre 3,04 e 3,34 para argila, variando entre 2,04 e 2,16 para ex-Ca e entre 0,80 e 0,84 para ex-K. Recomenda-se utilizar o cenário 10s+3r para análise de solo em bancada via XRF, uma vez que o tempo de análise de 10 s permite construir modelos robustos e ainda maximiza o número de replicatas, o que propicia uma melhor caracterização da micro-heterogeneidade da amostra.

**AGRADECIMENTO:** Agradecemos à empresa Ribersolo Laboratório de Análises Agrícolas, pela disponibilização das amostras e análises de referência.

**REFERÊNCIA:**

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.

JAVADI, S. H.; MUNNAF, M. A.; MOUAZEN, A. M. Fusion of Vis-NIR and XRF spectra for estimation of key soil attributes. **Geoderma**, v. 385, p. 114851, 2021.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. Métodos de preparo de amostras para análise elementar. **EditSBQ, Sociedade Brasileira de Química, São Paulo, 572p**, 2016.

LIMA, T.M.; WEINDORF, D.C.; CURI, N.; GUILHERME, L.R.; LANA, R.M.; RIBEIRO, B.T. 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.

MONDIA, J.P., GOH, F., BRYNGELSON, P.A., MACPHEE, J.M., ALI, A.S., WEISKOPF, A. AND LANAN, M. Using X-ray fluorescence to measure inorganics in biopharmaceutical raw materials. **Analytical Methods**, 7(8), p. 3545-3550, 2015.

SILVA, S.H.G.; RIBEIRO, B.T.; GUERRA, M.B.B.; CARVALHO, H.W.P.; LOPES, G.; CARVALHO, G.S.; GUILHERME, L.R.G.; RESENDE, M.; MANCINI, M.; CURI, N. RAFAEL, R.B.A. pXRF in tropical soils: Methodology, applications, achievements and challenges. **Advances in Agronomy**, v. 167, p.1-62, 2021.

STENBERG, B.; VISCARRA ROSSEL, R.A.; MOUAZEN, A.M.; WETTERLIND, J. Visible and near infrared spectroscopy in soil science. **Advances in Agronomy**, v.107, p.163-215, 2010.

TAVARES, T.R., MINASNY, B., MCBRATNEY, A., CHERUBIN, M.R., MARQUES, G.T., RAGAGNIN, M.M., ALVES, E.E.N., PADARIAN, J., LAVRES, J. AND DE CARVALHO, H.W.P. Estimating plant-available nutrients with XRF sensors: Towards a versatile analysis tool for soil condition assessment. **Geoderma**, 439, p. 116701, 2023.

TAVARES, T. R.; MOLIN, J. P.; ALVES, E. E. N.; MELQUIADES, F. L.; CARVALHO, H. W. P. de; MOUAZEN, A. M. Towards rapid analysis with XRF sensor for assessing soil fertility attributes: Effects of dwell time reduction. **Soil and Tillage Research**, v. 232, p. 105768, 1 ago. 2023.

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. de; MALDANER, L. F.; KRUG, F. J.; CARVALHO, H. W. P. de; MOLIN, J. P. Simplifying Sample Preparation for Soil Fertility Analysis by X-ray Fluorescence Spectrometry. **Sensors**, v. 19, n. 23, 2019.

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. **Ciênc. Agrotec**, v.42, p.501–512,2018.

VAN RAIJ, B.; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. Análise química para avaliação de solos tropicais. **IAC**: Campinas, Brasil, p.285,2001.

XU, D.; ZHAO, R.; LI, S. CHEN, S.; JIANG, Q.; ZHOU, L.; SHI, Z. Multi-sensor fusion for the determination of several soil properties in the Yangtze River Delta, China. **European Journal of Soil Science**, v. 70, n. 1, p. 162–173, 2019.