

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA UNESP

CAMPUS DE JABOTICABAL

**ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X NA
CARACTERIZAÇÃO E PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS DOS
SOLOS DO PLANALTO OCIDENTAL PAULISTA**

Milene Moara Reis Costa

Engenheira Agrônoma

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA UNESP
CAMPUS DE JABOTICABAL

**ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X NA
CARACTERIZAÇÃO E PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS DOS
SOLOS DO PLANALTO OCIDENTAL PAULISTA**

Discente: Milene Moara Reis Costa

Orientador: Dr. José Marques Junior

Tese apresentada à Faculdade de
Ciências Agrárias e Veterinárias –
Unesp, Campus de Jaboticabal,
como parte das exigências para
obtenção do título de Doutor em
Agronomia (Ciência do Solo)

2022

C837p

costa, Milene Moara Reis

Espectrometria de fluorescência de raios x na caracterização e
predição de atributos dos solos do planalto ocidental paulista /
Milene Moara Reis costa. -- Jaboticabal, 2022
127 p. : tabs., mapas

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal
Orientador: José Marques Júnior

1. Espectrometria de fluorescência de raios x. 2.
mapeamento. 3. Random Forest. 4. Pedometria. 5.
geoestatística. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da
Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal. Dados fornecidos pelo
autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X NA CARACTERIZAÇÃO E PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS DOS SOLOS DO PLANALTO OCIDENTAL PAULISTA

AUTORA: MILENE MOARA REIS COSTA

ORIENTADOR: JOSÉ MARQUES JUNIOR

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em Agronomia (Ciência do Solo), pela Comissão Examinadora.



Documento assinado digitalmente
DANIEL DE BORTOLI TEIXEIRA
Data: 13/10/2023 21:24:42-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. JOSÉ MARQUES JUNIOR (Participação Virtual)
Departamento de Ciências da Produção Agrícola / FCAV UNESP Jaboticabal



Documento assinado digitalmente
JOSE MARQUES JUNIOR
Data: 22/09/2023 15:16:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. DANIEL DE BORTOLI TEIXEIRA (Participação Virtual)
UNIMAR / Marília/SP



Documento assinado digitalmente
ZIGOMAR MENEZES DE SOUZA
Data: 02/10/2023 08:56:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. ZIGOMAR MENEZES DE SOUZA (Participação Virtual)
Faculdade de Engenharia Agrícola / Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Dr. DIEGO SILVA SIQUEIRA (Participação Virtual)
Agrônomo Autônomo - Núcleo de Inovação Tecnológica (NIT) - Supera Parque / Ribeirão Preto/SP

Prof. Dr. THIAGO ASSIS RODRIGUES NOGUEIRA (Participação Virtual)
Faculdade de Engenharia/UNESP / Ilha Solteira/SP



Documento assinado digitalmente
DIEGO SILVA SIQUEIRA
Data: 02/10/2023 16:30:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Jaboticabal, 18 de maio de 2022



Documento assinado digitalmente
THIAGO ASSIS RODRIGUES NOGUEIRA
Data: 02/10/2023 10:28:31-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

MILENE MOARA REIS COSTA - Filha de Marlene Antonia Reis Costa e Antônio Cunha da Costa, nasceu em Capanema – PA, no dia 21 de março de 1989. Em março de 2010 ingressou no Curso de Engenharia Agrônômica pela Universidade Federal Rural da Amazônia (UFRA), Campus Belém. Foi bolsista na incubadora tecnológica de Empreendimentos Solidária de 2011 a 2012 pelo programa de pesquisa interno da UFRA e bolsista de Iniciação Científica no período de 2012 a 2014, pelo programa de Inovação Tecnológica do Centro Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Em 2015 ingressou no Mestrado em Agronomia (Produção Vegetal), na Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – Campus de Jaboticabal – SP, desenvolvendo o projeto de pesquisa “Mapeamento Geoquímico dos Solos do Planalto Ocidental Paulista”. Atua como membro ativo do Grupo de Pesquisa Caracterização do Solo para fins de Manejo Específico (CSME) da UNESP, Campus de Jaboticabal, desde 2015.

DEDICO

Ao(s)

Aos meus pais Antônio Cunha e Marlene Reis, que sempre me apoiaram nos meus estudos.

Aos meus avós, Maria Reis, José Ferreira, Idalina Cunha (*in memoriam*) e Carlos Reis, pela dedicação e apoio em todos os momentos da minha vida.

OFEREÇO

Ao(s)

À Deus e a Nossa Senhora de Nazaré, por sempre me conceder sabedoria nas escolhas dos melhores caminhos, coragem para acreditar, força para não desistir e proteção para me amparar.

Estranha é nossa situação aqui na Terra. Cada um de nós vem para uma curta passagem, sem saber por que, ainda que algumas vezes tentando adivinhar um propósito. Do ponto de vista da vida cotidiana, porém, de uma coisa sabemos: o homem está aqui pelo bem de outros homens - acima de tudo daqueles de cujos sorrisos e bem-estar nossa própria felicidade depende.

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Primeiro a Deus, por conceder-me a oportunidade de aumentar meus conhecimentos, ter me dado força para a realização deste trabalho.

Aos meus pais Antônio e Marlene e minha avó Maria, pelo amor incondicional, além de me proporcionarem a oportunidade de estudar.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Marques Junior, pela orientação e a confiança que tornaram possível a realização desse trabalho.

Aos membros da Banca de Qualificação, Prof. Dr. Marcílio Vieira Martins Filho e Prof. Dr. Daniel De Bortoli, cujas correções e sugestões contribuíram para a melhoria do presente estudo.

Aos meus avós José Ferreira e Idalina e Carlos Reis, que mesmo de longe sempre estiveram presentes ajudando e torcendo por mim.

A minha Irmã Milena e a minha prima Islanna, pelo incentivo, força e apoio incondicional.

A todos os meus amigos por participarem da minha formação, o meu eterno agradecimento, Aline Santos, Maria Pimentel, Suzane Moreira, Cristina, Ani e Netti Abreu. Muito obrigada pela amizade!

Aos amigos que fiz na Pós-graduação: Renato, Priscila e Deise. Obrigada por dividirem comigo as angústias e as alegrias. Obrigada pelas contribuições valiosas durante toda a jornada.

Aos companheiros do grupo definir (CSME). A ajuda de vocês foi essencial para esse trabalho em todos os momentos, sempre dispostos a ajudar. Vocês foram fundamentais nesses anos de trabalho, desde os pequenos até os grandes problemas.

Meu agradecimento especial ao meu melhor amigo, amor e companheiro de todas as horas, João Thiago, nos momentos mais difíceis sempre me fez acreditar que eu conseguiria chegar ao final desse trabalho. Muito obrigada!!!

Meu agradecimento ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura – (CENA/USP), e a equipe do laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN) e ao professor Hudson Wallace Pereira de Carvalho pelos ensinamentos e apoio a essa pesquisa.

À Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, e ao Programa de Pós-graduação em Agronomia (Ciência do Solo) pela oportunidade de realização do Doutorado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa concedida e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP pelo financiamento da pesquisa.

Durante esses anos, os momentos de alegria serviram para me permitir acreditar na beleza da vida e, os momentos de sofrimento, serviram para um crescimento pessoal único.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIACÕES	vi
RESUMO	vii
CAPÍTULO 1 – Considerações Gerais	1
1.1 Introdução	1
1.2 Revisão de Literatura	4
1.2.1 Importância da caracterização do solo	4
1.2.2 Espectrometria de Fluorescência de raio X – FRX	9
1.2.3 FRX na caracterização e predição de atributos de solo	11
1.2.4 Modelagem matemática aplicada a solos	13
1.2.4.1 Random Forest- RF	13
1.2.4.2 Regressão Linear Múltipla- RLM	18
1.2.4.3 Geoestatística	19
1.3 Referências Bibliográficas	22
CAPÍTULO 2 – Espectrometria de fluorescência de raios X na caracterização do silício, alumínio e ferro dos solos do Planalto Ocidental Paulista	31
2.1 Introdução	32
2.2 Material e Métodos	34
2.2.1 Área de estudos	34
2.2.2 Análises químicas e granulométricas do solo	36
2.2.3 Fluorescência de Raios X por energia dispersiva - FRX	37
2.2.4 Análises dos dados	37
2.2.3.1 Estatística multivariada	37

2.2.3.2	Análise geoestatística	38
2.3	Resultados e Discussão	39
2.3.1	Caracterização dos solos	39
2.3.2	Espectroscopia de Fluorescência de Raios X e Ataque Sulfúrico	44
2.3.3	Concentração do conteúdo elementar obtidos por FRX nas classes de solo em função da textura do solo	47
2.3.4	Análises de componentes principais – ACP	51
2.3.5	Geoestatística: variabilidade espacial dos atributos por diferentes técnicas	56
2.4	Referências Bibliográficas	60
CAPÍTULO 3 – Espectrometria de fluorescência de raios X na predição de atributos dos solos do Planalto Ocidental Paulista		71
3.1	Introdução	72
3.2	Material e Métodos	74
3.2.1	Caracterização da área de estudo	74
3.2.2	Análises químicas e granulométricas do solo	76
3.2.3	Análises mineralógicas	77
3.2.4	Fluorescência de Raios X por energia dispersiva - FRX	77
3.2.5	Análises estatísticas	78
3.2.5.1	Estatística descritiva	78
3.2.5.2	Processamento dos dados	78
3.2.5.3	Parâmetros e padronização dos modelos	79
3.2.5.4	Avaliação do desempenho dos modelos	80
3.2.5.5	Análise geoestatística	81
3.3	Resultados e Discussão	82
3.3.1	Correlações lineares entre a textura do solo e o conteúdo elementar	84
3.3.2	Modelagem e predição da textura do solo a partir de dados FRX	88

3.3.3 Geoestatística: Variabilidade espacial dos atributos por diferentes técnicas	95
3.4 Conclusões	101
3.5 Referências Bibliográficas	102

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2 - Espectrometria de fluorescência de raios X na caracterização do silício, alumínio e ferro dos solos do Planalto Ocidental Paulista

Figura 1. Mapa de localização do Planalto Ocidental Paulista (a); Mapa geológico atualizado do Planalto Ocidental Paulista (escala de semi-detelhe 1:200.000). Fonte: Mod. de Fernandes & Magalhães-Ribeiro (2015) (b); Mapa de pontos amostrais gerais e pontos de amostras gerais e pontos de amostras estratificadas (c); e Mapa pedológico (Escala: 1:300.000). FONTE: Instituto Agrônomo de Campinas (d). 35

Figura 2. Regressão linear entre teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 obtidos por ataque sulfúrico (AS) e teores de Fe, Al, Si dados por FRX para amostras de solos da camada 0,0 - 0,20 m do Planalto Ocidental Paulista. 45

Figura 3. Diagrama ternário de classificação das amostras de solo usadas neste estudo. As amostras são agrupadas de acordo com seu teor de Si, Al, e Fe, encontrado por fluorescência de raios-X para as classes de solo do Planalto Ocidental Paulista. 48

Figura 4. Gráfico biplot da distribuição das classes de solo (a) e da geologia (b) a partir das variáveis argila, areia, Fe, Al e Si determinada por FRX nos solos derivados do basalto e arenito no Planalto Ocidental Paulista. 53

Figura 5. Padrão espacial dos atributos (a) ferro, (b) silício e (c) alumínio e seus respectivos parâmetros de modelagem dos semivariogramas, para camada 0 – 0,20 m dos solos derivados de basalto e arenito no Planalto Ocidental Paulista. Co =; C0 + C1; A = alcance (m), GDE = grau de dependência espacial. 58

CAPÍTULO 3 - Espectrometria de fluorescência de raios X na predição de atributos dos solos do Planalto Ocidental Paulista

Figura 1. Mapa de localização do Planalto Ocidental Paulista (a); Mapa geológico atualizado do Planalto Ocidental Paulista (escala de semi-detelhe 1:200.000). Fonte: Mod. de Fernandes & Magalhães-Ribeiro (2015) (b); Mapa de pontos amostrais gerais e pontos de amostras gerais e pontos de amostras estratificadas (c); e Mapa pedológico (Escala: 1:300.000). FONTE: Instituto Agrônomo de Campinas (d). 75

Figura 2. Associações lineares entre os conteúdos elementares determinados por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) e os teores de areia, silte, argila, Fed, Feo, Ct/(Ct+Gb) do solo. 85

Figura 3. Relação entre os valores observados e os estimados nos modelos Fed-MLR (a), Fed-RF (b), Feo-MLR (c), Feo-RF (d), Ct/(Ct+Gb)-MLR (e), Ct/(Ct+Gb)-RF (f), Areia-MLR (g), Areia-RF (h), Silte-MLR (i), Silte-RF (j), Argila-MLR (k), Argila-RF (l). Os pontos são valores de cada amostra de solo. 94

Figura 4. Mapas de distribuição espacial dos teores de argila, silte, areia. 98

Figura 5. Mapas de distribuição espacial dos teores de Fed, Feo, Ct/(Ct+Gb). 99

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2 - Espectrometria de fluorescência de raios X na caracterização do silício, alumínio e ferro dos solos do Planalto Ocidental Paulista

Tabela 1. Estatística descritiva da granulometria e teores de SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 dados pelo ataque sulfúrico (AT) e de Fe, Si e Al dados por (FRX), em solos grupados por compartimentos geológicos e por classes. 40

Tabela 2. Correlação entre os atributos avaliados e as componentes extraídas da análise componentes principais (ACP). 51

CAPÍTULO 3 - Espectrometria de fluorescência de raios X na predição de atributos dos solos do Planalto Ocidental Paulista

Tabela 1. Parâmetros testados pelo GridSearch, e melhores parâmetros selecionados para as variáveis dependentes estudadas. 80

Tabela 2. Estimadores estatísticos de média, desvio padrão, coeficiente de variação, quartis da média, valores mínimo e máximo para todas as variáveis utilizadas. 83

Tabela 3. Desempenho dos modelos de Regressão Linear Múltipla (RLM) e *Random forest* (RF) na estimação das variáveis de mineralogia do solo. 88

Tabela 4. Parâmetros dos modelos ajustados aos semivariogramas dos atributos estudados. 96

LISTA DE ABREVIATÖES

ACP – Análise de Componentes Principais

CP – Componente Principal

CSME – Caracterização do Solo para fins de Manejo Específico

EDXRF - Fluorescência de Raios X por energia dispersiva

FIV – Fator de Inflação de Variância

FRX – Fluorescência de Raios X

GDE - Grau de Dependência Espacial

MAE - Mean Absolute Error

MAPE - Mean Absolute Percentage Error

MDA - Mean Decrease Accuracy

MDG – Mean Decrease Gini

ME – Mean Error

OOB – Out of Bag

FRXp – Fluorescência de Raios X portátil

POP – Planalto Ocidental Paulista

PRONASOLOS - Programa Nacional de Solos Brasileiros

pXRF – portable X Ray Fluorescence

RF – Random Forest

RLM – Regressão Linear Múltipla

RMSE – Root Mean Square Error

SG – Serra Geral

SNLCS - Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo

VIP - Variable Inflation Factor

VRP – Vale do Rio do Peixe

XRF – X Ray Fluorescence

PREDIÇÃO DE ATRIBUTOS DOS SOLOS DO PLANALTO OCIDENTAL PAULISTA POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTÂNCIA DIFUSA E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

RESUMO — Resultados obtidos por Fluorescência de Raios-X (FRX) e a variabilidade espacial das propriedades do solo são importantes para o mapeamento de áreas de manejo específico do solo e das culturas agrícolas. Sendo assim, o estudo foi desenvolvido com o propósito de avaliar o potencial da FRX na quantificação e mapeamento de Fe, Si e Al em solos do Planalto Ocidental Paulista (POP) e na predição de atributos físicos, químicos e mineralógicos. Um total de 262 amostras de solos provenientes do intemperismo da rocha basáltica — Serra Geral (SG) e do arenito — Vale do Rio do Peixe (VRP) foram coletadas na camada 0,0–0,2 m. O conteúdo total de Fe, Si e Al foi mensurada por Fluorescência de raios-X e confrontada por método químico tradicional, a digestão sulfúrica (H_2SO_4). As medidas preditivas foram obtidas por análises de aprendizagem de máquinas — *Random Forest* e Regressão Linear Múltipla. Os resultados foram submetidos à análise estatística descritiva e geoestatística. A técnica geoestatística permitiu descrever a distribuição espacial de Fe, Si e Al como fator covariativo da variação litológica e mineralógica da área de estudo. A fluorescência de raios X permite a quantificação confiável do conteúdo total de Fe, Si e Al dos solos derivados de complexos litológicos no Planalto Ocidental Paulista. O conteúdo total de SiO_2 , Fe_2O_3 e Al_2O_3 determinado por FRX mostra-se pedoindicador seguro da composição química da rocha basalto e arenito. Os teores de Fe, Si e Al obtidos pela FRX auxiliar a identificação de diferentes compartimentos geológicos e pedológicos, podendo ser uma técnica alternativa para o desenvolvimento de mapeamento de atributos do solo para fins de manejo específico em grandes áreas. A regressão linear múltipla (RLM) e Random Forest (RF) foram testados para prever textura, mineralogia da argila e química do solo. Os modelos foram usados para representar espacialmente os atributos em toda a área. Os dados elementares de FRX forneceram previsões confiáveis das variáveis estudadas. Os modelos de RLM e RF foram sensíveis e similares na detecção da variabilidade espacial dos parâmetros químicos em solos sob as diferenças litológicas.

Palavras-chave: mapeamento, pedometria, variabilidade espacial, geoestatística.

PREDICTION OF ATTRIBUTES OF SOILS IN THE WESTERN PLANALTO OF PAULISTA BY DIFFUSE REFLECTANCE AND X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY

ABSTRACT – Understanding and quantitative design of elements quantified by X-Ray Fluorescence (XRF) and the spatial variability of soil properties are important for the development of specific management of soil and agricultural crops. Thus, the study was developed with the purpose of evaluating the potential of XRF in the quantification and mapping of Fe, Si, and Al in soils of the Western Paulista Plateau (WPP) soils. A total of 262 soil samples from the weathering of basaltic rock — Serra Geral (SG) and sandstone — Vale do Rio do Peixe (VRP) were collected in the 0.0–0.2 m layer. The total content of Fe, Si and Al was measured by XRF and compared by the traditional chemical method, sulfur digestion (H_2SO_4). Predictive measures were obtained by machine learning analysis — *Random Forest*. The results were submitted to descriptive statistical and geostatistical analysis. The geostatistical technique allowed to describe the spatial distribution of Fe, Si and Al as a covariate factor of the lithological and mineralogical variation of the study area. Then, the maps obtained by each technique were compared to obtain the error map, that is, to assess how much a technique underestimates or overestimates the content and spatial variability of Fe, Si and Al. The X-ray fluorescence allows for quantification reliability of the total Fe, Si, and Al content of soils derived from lithological complexes in the Western Paulista Plateau. The total content of SiO_2 , Fe_2O_3 , and Al_2O_3 determined by XRF is a safe pedoindicator of the chemical composition of the Basalt and sandstone rock. The Fe, Si, and Al contents obtained by XRF help identify different geological and pedological compartments and may be an alternative technique for the development of mapping of soil attributes for specific management purposes in large areas.

Keywords: mapping, pedometrics, spatial variability, geostatistics.

CAPÍTULO 1 – Considerações Gerais

1.1 Introdução

A agricultura brasileira é uma das maiores no quesito produção de alimento no mundo. Com o avanço da tecnologia de sensores foi possível evoluir na modernização no melhoramento genético, biotecnologia, veículos não tripulados e drones, têm destacado a agricultura de precisão do Brasil (Carrer et al., 2010). Nesse mesmo alinhamento, a pedologia — *Ciência que estuda o solo*, tem inovado sobretudo na compreensão do solo no contexto espacial (Mello et al., 2020). Rastrear o padrão espacial dos atributos do solo desempenha papel significativo no planejamento, avaliação de riscos, tomada de decisão e gestão sustentável (Li e Heap, 2008). Muitos estudos já relataram a necessidade em se caracterizar os solos e seus atributos antes de gerar recomendações de manejo em escala regional (Shepherd e Walsh, 2007), bem como a necessidade de se desenvolver indicadores de impactos do uso e da ocupação do solo para planejamento estratégico local e ou estadual (Rockstrom et al., 2009; Minasny e McBratney, 2015).

Conhecer o solo em seus mínimos detalhes, isto é, na escala de DNA, tem sido a preocupação dos cientistas de solos brasileiros. Há um bom senso na comunidade científica da Ciência do Solo que, para aumentar a produção agrícola de forma racional, sem incremento no custo de produção, é necessário explorar o potencial físico, químico e biológico do solo. Desta forma, não é necessário desmatar para obter grandes produtividades. Uma alternativa para isso é manejar o solo em áreas para fins agrícolas nas chamadas zonas mínimas de manejo, ou seja, mapear

atributos do solo. Entretanto, o estudo de variabilidade espacial de atributos do solo por metodologias convencionais tem sido o principal empecilho.

Entre as dificuldades do estudo de variabilidade espacial de atributos do solo por método convencionais podem ser elencados, de acordo com Silva et al. (2020): (I) o grande número de amostras, que representem bem a área de interesse, considerando as variações da paisagem, diversidade de solo, material de origem entre outros; (II) em campo, é necessário um número grande de mão-de-obra. São profissionais com amplo conhecimento em pedologia, geologia, com habilidades em computação, estatística e geoestatística, por exemplo. Em laboratório, é necessário técnicos e especialistas em métodos analíticos e que saibam processar dados; e, (III) a necessidade de aquisição de equipamentos nos centros de pesquisa brasileiros, mas nem sempre há recurso financeiro disponível para obtê-los, ou para efetuar a manutenção ou ainda a disponibilidade de pessoas capacitadas para operá-los.

O desenvolvimento de metodologias que permitam a avaliação da mineralogia da fração argila, bem como sua correlação com os atributos do solo são necessários. Assim, a adoção de métodos indiretos de quantificação destes minerais, viabiliza a realização em um grande número de amostras com baixo custo e menor tempo de execução, possibilitando o mapeamento de atributos dos solos em grandes áreas e em escala detalhada. Uma alternativa a disposição é a utilização de métodos indiretos, dentre os avanços empreendidos nos últimos anos, destaca-se àqueles potencialmente aplicáveis na melhoria do manejo agrícola, como a utilização da fluorescência de raios X (FRX).

A eficiência destas técnicas tem sido comprovada em vários estudos, para avaliação dos atributos do solo, pois possuem custo e impactos ambientais analíticos relativamente baixos, permitindo detectar conteúdos de elementos químicos em poucos segundos e sem a produção de resíduos de amostra (Ribeiro et al., 2017; Weindorf et al., 2014). A FRX pode ser usada diretamente no campo ou em laboratório para detectar o conteúdo elementar total da Tabela Periódica em amostras de solos e outros materiais (Weindorf et al., 2014; Mcgladdery et al., 2018).

No Brasil, o emprego da FRX tem sido ainda pouco explorado (Ribeiro et al., 2017). Mesmo incipiente, cita-se os estudos de Simabuco e Nascimento Filho (1994), que utilizaram FRX em Latossolo Vermelho e Argissolo Vermelho Amarelo sob influência de vinhaça para estudo pedogeoquímico. Outras aplicações avaliaram o potencial da FRX em perfis de solo para determinar os materiais de origem e a pedogêneses (Stockmann et al., 2016a) e a variabilidade das propriedades do solo (Weindorf et al., 2015; 2016). Assim, a FRX é uma técnica descrita como rápida, que envolve pouca preparação de amostras e altamente sensível às baixíssimas concentrações elementares.

Entretanto, o atual momento que vive a agricultura brasileira, onde as tecnologias têm possibilitado o desenvolvimento de sensores mais modernos, aplicados a Ciência do Solo e com objetivo de facilitar o conhecimento das propriedades do solo, portanto, de forma rápida, às vezes instantânea, de baixo custo, de fácil operação e ambientalmente seguro, isto é, não geram, ou quando geram resíduos, são em níveis baixos ao ambiente (Weindorf e Chakraborty, 2016). Dentre esses sensores, podem ser citados de suscetibilidade magnética (Barrón et al., 2000; Camargo et al., 2016; Mello et al., 2020), espectroscopia de reflectância difusa

(Camargo et al., 2018; Silva et al., 2020) e mais recentemente a fluorescência de raios X (McGladdery et al., 2018; Pearson et al., 2017; Ribeiro et al., 2017; Weindorf et al., 2014).

Portanto, a FRX, se bem calibrada, pode ser considerada um método indireto capaz de auxiliar nos trabalhos de mapeamento de atributos do solo e, desta forma, orientar as atividades neles desenvolvidas. Entretanto, é necessário que estudos sejam realizados visando compreender quão úteis e confiáveis são os resultados obtidos na FRX, a fim de expor quaisquer limitações técnicas e indicação do potencial de uso para Ciência do Solo.

1.2 Revisão de Literatura

1.2.1 Importância da caracterização do solo

Os solos são fundamentais para a vida na Terra e os responsáveis pela manutenção da biosfera. Todavia, esse recurso está cada vez mais limitado devido diversos processos de degradação como erosão, compactação, contaminação, salinização, entre outros. Estes processos resultam na perda da produtividade e impactos socioambientais, como a ocupação não planejada e pouco sustentável. Com o aumento populacional projetado para os próximos anos e uma maior demanda por um aumento na produção agrícola em torno de 110%, haverá uma grande sobrecarga em nossos solos (Desa, u. 2017). O nosso maior desafio será garantir a segurança alimentar por meio de uma agricultura sustentável e melhoria da saúde do solo para isso é necessário conhecer e promover um adequado manejo e planejamento sustentáveis dos solos (Demattê et al., 2015).

O Brasil é um dos principais produtores de alimento no mundo e tem produzido quantidade suficiente para abastecer o mercado interno e externo. É atualmente o 4º maior produtor de alimento no mundo, ficando atrás da China e dos Estados Unidos (G1, 2021). É neste cenário agrícola que o Estado de São Paulo assume papel importante como maior produtor de cana-de-açúcar e de etanol (Maliszewski et al., 2019). São 358 milhões de toneladas de cana, 26 milhões de toneladas de açúcar e 14,3 bilhões de litros de etanol. Além da cana, o estado contribui com 54,1% da produção do país (Nachiluk, 2021). Porém, um dos maiores desafios da atualidade é a manutenção do crescimento da produção agropecuária nos próximos anos, mas de forma sustentável.

Para muitos cientistas, a potencialidade da agricultura brasileira poderia ser melhor se conhecidas fossem as potencialidades e as peculiaridades dos solos. Desta forma, seria possível traçar medidas mais assertivas para manejar o solo e as culturas, com reflexo direto na produtividade. Uma alternativa para isso é o mapeamento dos ambientes de produção. As informações especializadas dos solos, apesar de satisfatórias, estão desatualizadas para as demandas atuais, necessitando de levantamentos mais detalhados (Arrouays et al., 2014). Atualmente, 95% do território nacional não conta com mapas de solos em escala de 1:100.000 ou maior (Santos et al., 2018). Isto, muitas das vezes, não satisfaz as necessidades do produtor e dificulta o desenvolvimento de uma agricultura, de fato, de precisão.

Os registros sobre a última intervenção estadual visando o levantamento e mapeamento dos solos do Estado de São Paulo foi realizada pelo Instituto Agrônomo de Campinas na década de 1980. Este estado foi dividido em 118 quadrículas de aproximadamente 280.000 ha, cujo objetivo era levantar e mapear os

solos em nível de detalhe melhor do que o feito pelo Projeto Radam Brasil. Das 118 quadriculas propostas, somente 14 foram concluídas (aproximadamente 3,9 milhões de hectares, 12% do estado). A necessidade de aprimorar o sistema produtivo e descobrir novas rotas tecnológicas de maneira sustentável, fez com que o setor privado contratasse serviços de empresas privadas para levantar e mapear os solos em parte das quadriculas não mapeadas, além de refinar o detalhe em locais já mapeados pelo antigo Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo (SNLCS).

Contudo, muitos dos mapas de solo existentes, mesmo os detalhados e ultra detalhados não possuem controle da variabilidade dos atributos do solo (EMBRAPA, 2006) e, ainda por cima, tem acesso irrestrito. Esse falso sentido de homogeneidade expresso nas legendas dos mapas (Graham e Buol, 1990) é repassado para trabalhos que usufruem dessa informação, a exemplo dos mapeamentos técnicos como o ambiente de produção para cana-de-açúcar (Lepsch, 1987; Maule et al., 2001). O principal motivo para a falta de mapas de solos detalhados e devido os métodos tradicionais de levantamento envolverem metodologias caros e demorados, além dos trabalhos feitos a campo (Kempen et al., 2012; McBratney et al. 2003). Cada vez mais a utilização de métodos indiretos vem sendo utilizados para agilizar os levantamentos de solos, substituindo os métodos de laboratório.

No estado de São Paulo, especificamente no domínio do Planalto Ocidental Paulista, estudos pilotos têm sido desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa de Caracterização do Solo para Fins de Manejo Específico – CSME, coordenado pelo Prof. Dr. José Marques Jr. São inúmeros artigos científicos que provam a eficiência dos sensores como suscetibilidade magnética e espectroscopia de reflectância difusa

na caracterização de minerais do solo, em especial da fração argila e de atributos covariativos dela. Esses estudos estão voltados no uso da mineralogia do solo para compreensão de processos pedogenéticos, unidades de mapeamento, pedometria, variabilidade espacial de atributos do solo, enfim, no reconhecimento detalhado do solo, o que pode futuramente preencher as informações em nível de série para o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS (Santos et al., 2018).

Em estudo recente foi utilizado uma propriedade morfológica do solo, a cor, para reconhecimento dos principais óxidos-Fe da fração argila, goethita e hematita, em 50% do Estado de São Paulo, o então, Planalto Ocidental Paulista (Silva et al., 2020). Os autores observaram que a ocorrência, predominância e a variabilidade espacial dos supracitados óxidos foram subordinadas ao tipo de material de origem, basalto e arenito, e grau de dissecação da paisagem. Em seguida, estudo realizado nas condições foi verificado comportamento semelhante para caulinita e gibbsita (Fernandes et al., 2020). Conforme esses autores, a espectroscopia de reflectância difusa é um método indireto, de baixo custo e de fácil operação que pode auxiliar os métodos convencionais no mapeamento dos minerais do solo, reduzindo o custo e o tempo dos mapeamentos de atributos do solo.

O reconhecimento dos atributos do solo em escala detalhada é, indubitavelmente, fundamental para o desenvolvimento de uma agricultura sustentável e menos onerosa, sobretudo no contexto da variabilidade espacial. O mapeamento preciso dos atributos do solo pode auxiliar no planejamento estratégico (e.g., taxa variada de adubação fosfatada) (Peluco et al., 2015; Gomes, 2021). Os sensores podem ser úteis para produção de mapas de trafegabilidade, sendo possível definir o melhor momento da entrada dos maquinários para realização das operações

agrícola, evitando a compactação do solo, o custo com combustível e as emissões de gases estufa (Cortez, 2020).

A mineralogia é a chave para definir estratégias de práticas mais eficazes nas chamadas áreas mínimas de manejo (Camargo et al., 2013, 2016; Peluco et al., 2016; Silva et al., 2020; Cortez et al., 2020; Peluco et al., 2020). Por isso, a mineralogia do solo tem sido objeto de estudos frequentes da pedometria, pois a partir dessa é possível inferir outros atributos correlacionados. Aliás, cabe aqui definir o conceito de pedometria — trata-se de um ramo da pedologia, que visa aplicar métodos quantitativos ao estudo dos solos por meio de cálculos e modelos estatísticos e geoestatística. A Pedometria tem avançado em função de novas tecnologias disponíveis, como novas ferramentas, novos sensores etc. (Minasny et al., 2014; Demattê et al., 2019; Carvalho et al., 2020).

Os métodos convencionais são, entre outros fatores, os principais limitantes no mapeamento de grandes áreas (Silva et al., 2020). É neste cenário da pedologia aplicada que a fluorescência de raios-X tem ganhado espaço (Stockmann et al., 2016a; 2016b). Essa é uma técnica promissora para os trabalhos de unidades de levantamento de solo (Simabuco e Nascimento Filho, 1994). Segundo Camargo et al. (2018) também pode ser utilizada para identificação de contaminantes do solo, qualidade nutricional e produtividade das culturas agrícolas entre outras aplicações às Ciências Agrárias (McGladdery et al., 2018; Pearson et al., 2017; Ribeiro et al., 2017; Weindorf et al., 2014).

1.2.2 Espectrometria de fluorescência de raio X – FRX

Em 1895, com a descoberta dos raios x pelo físico alemão Wilhelm K. Röntgen, muitos outros cientistas vieram com novos avanços importantes nessa área como a descoberta da radioatividade do urânio por Becquerel em 1896 e rádio e por Marie e Pierre Curie em 1898. A primeira evidência da aplicação do raio-X para análise elementar foi observada por Charles Glover Barkla, a partir do seu estudo sobre a natureza dos raios-X e sua distinção entre raios-X contínuos e característicos, foi esse estudo que rendeu a ele o prêmio Nobel de Física de 1917. Em 1913 a 1923 Siegbahn produziu um espectrômetro de raios-X e mediu os comprimentos de onda dos raios-X característicos de acordo com as intensidades dos raios-X nas camadas de elétrons (Arai, 2006; Zschornack, 2007).

O princípio de funcionamento do FRX está relacionado ao efeito fotoelétrico no qual os elétrons são retirados das camadas internas do átomo pela incidência de um feixe de raios-X externo. Como consequência, para estabilizar o átomo, os elétrons das camadas externas preenchem essas lacunas, consequentemente, uma emissão de energia secundária é produzida, denominada fluorescência de raios-X. Cada elemento tem sua própria característica de energia associada à configuração eletrônica do elemento. Assim, a energia emitida como fluorescência é geralmente específica do elemento. Hoje em dia temos vários tipos de equipamento de FRX disponíveis: WDXRF, EDXRF e PXRF (Kalnicky e Singhvi, 2001; Marguí et al., 2009; Bosco, 2013).

Na FRX as concentrações elementares do solo são obtidas de maneira rápida, preparação mínima de amostra, sem uso de reagentes químicos, sem agressão ao

ambiente, podendo ainda oferecer vantagens quando comparado aos métodos convencionais. Atualmente, com a utilização dos modelos portáteis de FRX, é possível realizar a análise em condições de campo. No entanto, existem algumas desvantagens nas análises FRX, como a dificuldade na leitura para elementos de baixo número atômico, e alguns parâmetros podem atrapalhar a leitura das amostras como: umidade, granulometria, homogeneidade. Problemas esses que podem ser corrigidos com a preparação adequada da amostra. Porém, dependendo do equipamento de FRX utilizado, pode ser obter diferentes níveis de precisão dependendo do preparo da amostra e do elemento que será analisado.

Freitas et al. (2021), fazendo uso de três espectrômetros de FRX, um de bancada e dois portáteis, avaliou a influência da granulometria na determinação dos elementos em amostras de solos tropicais de origem basáltica. Estes autores observaram que os resultados foram afetados em relação ao tamanho da partícula do solo, as concentrações para alguns elementos apresentaram um comportamento crescente, enquanto o tamanho da partícula diminuiu. Para alguns elementos como K, Ca, Ti e Mn não apresentaram diferença significativa nos resultados obtidos, mas para os elementos Al, Si, Fe, Cu e Zn, foi observado que quanto menor o tamanho da partícula, melhores foram os resultados.

Nos últimos anos, as técnicas espectroscópicas têm sido empregadas em vários campos de estudo e estão cada vez mais sendo utilizadas na ciência do solo, como métodos alternativos previsão de propriedades do solo, fertilidade, nutrição e textura, em estudos de mapeamento e qualidade ambiental (Demattê e Terra, 2014; O'Rourke et al., 2016; Qu et al., 2018; Suh et al., 2016). Considerando a aplicação da FRX para predição de atributos do solo, diversos estudos têm sido realizados.

Fica claro que a FRX está se tornando uma ferramenta de análise indireta dos atributos do solo e vem ao encontro das necessidades do desenvolvimento de técnicas alternativas de análises de atributos do solo não destrutivas, de menor impacto ambiental, menor custo e maior eficiência. Além da possibilidade da realização de um maior número de amostra por unidade de tempo e possibilidade das análises serem realizadas in loco com equipamentos de FRX portáteis (McLaren et al. 2012; Weindorf et al., 2012).

1.2.3 FRX na caracterização e predição de atributos de solo

Em muitas áreas da ciência do solo a avaliação das suas propriedades envolve grande esforço de amostragem, tornando-se muito oneroso e deixando as observações insuficientes. Estas questões limitam uma avaliação precisa da distribuição das propriedades do solo em determinadas paisagens e, desta forma, vem reforçando a necessidade de métodos ágeis, baratos e com precisão suficiente para estimar os valores das propriedades para os sítios não visitados a partir das observações esparsas disponíveis (Aoa et al., 2021).

Com o surgimento de novas tecnologias, houve desenvolvimento de vários novos métodos para avaliar as propriedades do solo (Ribeiro et al., 2017; Weindorf et al., 2014), dentre elas, o uso de sensores proximais está se mostrando uma novidade confiável, introduzindo técnicas alternativas que são baratas, não destrutivas e menos demoradas do que as abordagens tradicionais (Lemière, 2018; O'Rourke et al., 2016).

Muitas são as ferramentas utilizadas no sentido de determinar atributos diagnósticos do solo, representados por teores, concentrações e níveis de compostos, elementos ou íons, utilizando técnicas convencionais, as quais envolvem análises

laboratoriais, e as técnicas indiretas, como aquelas que utilizam sensores para detecção de informações baseadas nas propriedades dos materiais constituintes.

As técnicas indiretas têm se destacado por serem mais rápidas e baratas em comparação com as convencionais, que utilizam reagentes químicos e apresentam risco para o homem e para o meio ambiente. Os métodos indiretos combinam técnicas de detecção baseadas em espectrometria de fluorescência de raio X.

É difícil conciliar rapidez e precisão em um mesmo método espectro analítico, que são preferíveis pelo fato de serem rápidos, não-destrutíveis, acessíveis e aplicáveis em análises *in situ*. Métodos indiretos conceituados na identificação e quantificação de espécie elementar, a exemplo da fluorescência de raios-X (FRX) são necessários. Essa técnica fornece simultaneamente uma análise quantitativa e a composição multielementar das amostras. A FRX vem sendo aplicada para análise direta e simultânea da biodisponibilidade macronutrientes do solo e níveis traços. O método é rápido, envolve pouca preparação de amostras e é altamente sensível na determinação de macronutrientes, assim tem potencial para garantia de qualidade da caracterização de ambientes.

Alguns estudos têm mostrado bons resultados do uso da FRX em prever as propriedades químicas do solo, como o pH (Sharma et al., 2014; 2015) e textura (Andrade et al., 2020), mas poucos tentaram prever os Si, Fe e Al a partir de análises de XRF. No entanto, vários fatores podem afetar os conteúdos elementares do solo, como o material original do solo, o grau de intemperismo-lixiviação e os sistemas de gestão (Lopes e Guilherme, 2016; Resende et al., 2014; Schaetzl e Anderson, 2005).

Propõe-se o uso da FRX como uma alternativa para quantificação de atributo do solo (McGladdery et al., 2018; Pearson et al., 2017; Ribeiro et al., 2017; Weindorf et al., 2014), com resultados calibrados e confiáveis em comparação com os resultados obtidos pelas metodologias convencionais existentes. Como resultado será possível a construção de mapas com objetivo de auxiliar o planejamento estratégico das atividades agrícolas e no planejamento governamental de medidas associadas aos aspectos ambientais.

1.2.4 Modelagem matemática aplicada a solos

1.2.4.1 Random Forest- RF

A aprendizagem de máquina ou machine learning é uma abordagem de inteligência artificial voltada para a automação de processos de análise de dados baseada na construção de modelos analíticos (Shekoofa et al., 2014; Liet al., 2016). Segundo Sahoo et al. (2017), é uma técnica de processamento para identificar padrões de acordo com a teoria da aprendizagem computacional e inteligência artificial. Os algoritmos empregados no aprendizado de máquina podem ser utilizados em análises de grande escala, podendo obter informações de formas mais rápidas, eficientes e precisas, testando modelos preditivos na estimação de atributos do solo para auxiliar no manejo.

A random forest é um dos métodos de aprendizado disponíveis, cujo modelo baseia-se na criação de nós hierarquizados, interna e externamente, sendo estes conectados por ramos. A unidade de tomada de decisão é o chamado nó interno ou raiz, do qual parte para o próximo descendente ou filho após avaliação usando um teste lógico. Já o nó externo ou nó terminal, ou simplesmente folha, é aquele que não possui descendente (Breiman et al., 1984).

É um método criado por Breiman (2001), aplicado para classificação ou regressão envolvendo seis classes comuns de tarefas, utilizando uma combinação de algoritmos baseados em árvore, dependente de um vetor aleatório, amostrado com a mesma distribuição e independente das demais árvores da floresta. Quanto maior o conjunto de árvores de decisão, maior a tendência de precisão alcançada. A acurácia também tende a melhores estimativas, quando são gerados e agregados múltiplos modelos (Fawagreh et al., 2014; Breiman, 2001; McBratney et al., 2003).

A rotina envolve algoritmos que dividem o conjunto dos dados em um subconjunto de treinamento, em que todos os objetos ou observações já estão associados a rótulos de classe conhecidos, desta forma o algoritmo “aprende” com o conjunto de treinamento e assim cria um modelo, denominado classificador para prever os rótulos de classe daqueles objetos não classificados nos dados de teste (Fawagreh et al., 2014).

As árvores, por sua vez, são criadas a partir de um subconjunto aleatório dos dados de aprendizagem denominadas amostras de treinamento, que por meio da substituição (método bagging ou abordagem de ensacamento) uma amostra pode ser selecionada várias vezes, enquanto outras não. Aproximadamente dois terços da amostra são utilizados para treinamento do modelo baseado em árvore proposto (amostras “dentro do saco”) e o restante (amostras “fora do saco”) é utilizado em um cruzamento interno de validação e estimação do desempenho do modelo RF resultante (Belgiu; Drăguț, 2016; Breiman, 2001).

O método bagging ou ensacamento envolve a geração de subconjuntos aleatórios de amostras para cada árvore de decisão, denominadas amostras

bootstrap. O bootstrap baseia-se em uma amostragem nos dados iniciais com reposição, selecionando aleatoriamente amostras para um novo subconjunto de treinamento.

A maior parte do total original das observações, cerca de 70%, pode aparecer ao menos uma vez nas amostras bootstrap, e os 30% que não participam dessas amostras são denominados de out of bag (OOB). Desta forma, são geradas árvores de decisão cada amostra bootstrap, em que cada nó representa um valor fixo de variáveis, de modo que cresça até sua maior extensão possível sem interrupção (Belgiu; Drăguț, 2016; Oliveira, 2016; Cutler et al., 2007).

O desempenho do modelo pode ser avaliado dos dados de OOB (erros “fora do saco”) da média das probabilidades de atribuição de classe calculadas por todas as árvores produzidas e das estimativas de importância das variáveis. Estas últimas, podem ser obtidas utilizando a mean decrease accuracy (MDA) e a mean decrease Gini (MDG) (Belgiu; Drăguț, 2016; Breiman, 2001).

A MDA opera avaliando o impacto da troca entre as variáveis na classificação no momento em que ocorre a permutação da variável, de forma que os verdadeiros valores das variáveis são modificados pelos valores gerados de forma aleatória em cada árvore do conjunto. Já a MDG fundamenta-se na qualidade quando um nó é dividido, levando em consideração uma variável de uma árvore (Breiman, 2001).

Então é calculado um coeficiente de Gini em relação aos nós descendentes e, assim, compara-se com o nó original. Para cada variável são somadas as correspondentes alterações de Gini, após isso o valor é normalizado e então avalia-se nós descendentes quanto ao seu grau de homogeneidade. A qualidade de uma

variável pode ser avaliada conforme um alto valor de Gini, ou seja, aquela que produz alta homogeneidade nos descendentes (Breiman, 2001).

Os resultados produzidos pela random forest podem ser utilizados para produzir informações especializadas, como mapas digitais de solos (Oliveira, 2016) e a eficiência pode ser avaliada utilizando as medidas de acurácia e de precisão. Na acurácia tem-se por objeto a comparação do grau de conformidade entre os valores predito e esperado. Já a precisão é medida avaliando-se o quanto o modelo consegue representar determinada realidade (Oliveira, 2016). A medida da acurácia permite validar ou não um mapa de solos gerado, enquanto a precisão auxilia na determinação do quão exata é a representação do mapeamento de solos dado nível de erro de predição (Finke, 2007).

As avaliações são realizadas sobre a qualidade, por exemplo, de mapas de solos comparados entre informações observadas e o preditas. O resultado desta comparação auxilia na validação de uma classe de solo em nível observacional, ou seja, o quanto é verdadeira ou falsa. Desta forma, espera-se que ocorra grande variação de classes de solos na amostragem (Finke, 2007).

Os resultados são organizados em estrutura matricial denominada de matriz de confusão, em que podem ser comparadas as informações cruzadas entre aquelas de referência com aquelas especializadas no mapa. Assume-se que as colunas contêm a informação correta, enquanto nas linhas estão exibidas as classes ou dados classificados. Uma vez que foi possível a sua geração adequada, procede-se a avaliação da precisão usando os índices Kappa e de exatidão global (Oliveira, 2016).

A representação da precisão do mapa se dá por meio dos erros de inclusão (comissão) e erros de exclusão (omissão) de cada categoria no mapa, obtidos da matriz de confusão. No erro de comissão ocorre a inclusão de uma área em uma categoria incorreta. Já no erro de omissão, há exclusão de uma área a qual pertence uma categoria. Cada erro no mapa representa uma omissão da categoria correta e uma comissão da categoria incorreta (Congalton e Green, 2009).

Para aferir a exatidão, recorre-se aos erros de comissão e de omissão, respectivamente referentes à exatidão do usuário e do produtor. Desta forma, tem-se informações da exatidão das observações ou da representação individual das categorias em vez de somente a exatidão do total das classificações (Congalton e Green, 2009). Enquanto a exatidão global procede a avaliação da diagonal da matriz, excluindo os erros de comissão e omissão, o índice Kappa, o qual avalia estatisticamente a precisão entre uma matriz de erro de outra a partir de uma, determina a exatidão incluindo os elementos que não participam da diagonal principal. A depender os erros utilizados da matriz de confusão pode haver alguma discrepância entre as medidas (Congalton e Green, 2009).

Os modelos de árvores de decisão utilizados na geração de informações confiáveis para a classificação de solos têm sido comparados com outros modelos que também utilizam grande quantidade de dados de natureza contínua e categórica, como os modelos de regressão múltipla (Silva et al., 2017). Estes modelos permitem estimar dados com dificuldades distintas de obtenção, nos quais a adição ou remoção de variáveis preditoras influencia no desempenho do modelo tendo por base inferências estatísticas e geração de uma equação final (Silva et al., 2017). Na avaliação em discriminar horizontes em campo por fluorescência de raio-x portátil

(pXRF) usando modelo de regressão linear múltipla (RLM) stepwise, Weindorf et al. (2012) concluíram que esta abordagem foi adequada na geração de rápida de informações de natureza química dos solos.

1.2.4.2 Regressão Linear Múltipla- RLM

Diferente da abordagem baseada em árvores de decisão, a RLM utiliza uma ou um conjunto de variáveis para prever um determinado valor com um grau de precisão representado pelo coeficiente de determinação da equação do modelo. A *random forest*, por sua vez, ao invés da verificação da hipótese de relação de dependência entre variáveis do modelo de regressão, apesar de classificar variáveis de importância para o modelo, não gera uma equação final (Archer e Kimes, 2008). Embora haja algumas controvérsias, o método é considerado robusto e fornece melhores resultados quando comparados entre aqueles que se detém a efetuar previsões espaciais lineares e não lineares (Grimm et al., 2008; Hengl et al., 2015; Lies et al., 2012; Souza et al., 2016).

Na determinação da precisão, enquanto os modelos RF utilizam a raiz do quadrado médio do erro (RMSE) e erro médio (ME), a RLM utiliza os coeficientes de determinação do modelo R^2 e R^2 ajustado. Ambos os modelos vêm sendo empregados em predição de valores de atributos solo em comparação com os observados em campo. A eficiência de precisão comum a cada modelo permite geração de mapas de espacialização destes atributos e determinação de classes de solo.

A aplicação de RF e os modelos de regressão múltipla RLM têm se mostrado muito útil na geração de informações confiáveis (Oliveira, 2016) a partir da associação

com técnicas de determinação indireta de atributos de solo, por exemplo, oriundas de espectrometria de FRX (Mancini et al., 2019) e diversos trabalhos têm adotado essa abordagem em detrimento da necessidade de grande esforço em amostragem e determinação direta de atributos do solo visando a classificação e espacialização para fins de manejo, como também da realidade crônica de escassez de recursos financeiros para os levantamentos de solos.

1.2.4.3 Geoestatística

A geoestatística nos ajudar a entender a variabilidade espacial dos atributos do solo, o que nos permitir uma maior segurança na tomada de decisões. A modelagem geoespacial permite a descrição da variabilidade da área estudada com maior detalhamento, tornando-se uma eficiente ferramenta para monitoramento de variáveis dependentes espacialmente (Monteiro et al., 2004; Carvalho et al., 2002). A variação espacial das propriedades do solo é influenciada pelas interações dos fatores de formação do solo que operam de forma intensa no longo prazo, ou ainda fatores externos, que atuam na variabilidade de forma mais localizada como o uso de diferentes práticas de manejo do solo (Zanão Júnior et al., 2010).

Por meio da geoestatística é possível a descrição e a estimativa da variância mínima de valores de atributos do solo em locais não amostrados, sendo uma importante ferramenta na caracterização e mapeamento de atributos dos solos de grandes áreas de estudo como o Planalto ocidental paulista (Kumar et al., 2012). A variabilidade espacial de um atributo do solo pode ser avaliada por meio de semivariograma que expressam intuitivamente as características das amostras próximas, diferenciando a distância entre si. O método de estimativa geoestatística

mais utilizado atualmente e a Krigagem, que estimando com qualidade a acurácia fornecida pelo modelo.

As análises exploratórias e a modelagem de semivariogramas validam este modelo, pois analisam os dados em distribuição espacial obtida pela amostragem (Camargo et al., 2018; Walter, et al., 2001). Os modelos de semivariograma mais usados nas ciências agrárias são o gaussiano, exponencial e esférico. Os modelos exponenciais e esféricos, apresentam-se como os modelos teóricos mais comuns aplicados aos atributos do solo (McBratney e Webster, 1986). Os modelos exponenciais descrevem os fenômenos mais erráticos em pequena escala, enquanto os modelos esféricos descrevem propriedades com alta continuidade espacial ou menos erráticos na curta distância (Isaaks e Srivastava, 1989).

O mapeamento do solo em áreas agrícolas utilizando a geoestatística vem sendo utilizado pelo grupo CSME há pelo menos 20 anos. Exemplificando os estudos em relação aos atributos do solo, tem-se em áreas variando de 1 ha e 380 ha, que foram mapeadas a variabilidade espacial em pequena escala da ocorrência de hematita (Hm), goethita (Gt), suscetibilidade magnética (SM), cor do solo, produtividade e áreas mínimas de manejo (Camargo et al. (2008ab; 2012; 2015), Barbieri et al. (2009; 2013), Peluco et al. (2015), Siqueira et al. (2015) e Bahia et al. (2015).

Ainda existem poucos trabalhos na literatura sobre o uso combinado de FRX com técnicas de modelagem geoestatística. A vantagem da FRX é o potencial de aumentar o número de dados coletados, em menor tempo e com uma economia maior de recursos. Além disso as medições da FRX podem ser feitas diretamente no campo,

substituindo tanto a necessidade de coletar e transportar amostras quanto o uso de técnicas laboratoriais demoradas para obter medições analíticas (Horta et al., 2021).

A geoestatística foi aplicada por Paulette et al (2015), usando uma FRX portátil em levantamentos de solos contaminados na Romênia e na Europa Oriental. O rápido fornecimento dos dados sem a necessidade de análises tradicionais de laboratório colaborou com a elaboração de mapas de variabilidade espacial dos contaminantes do solo, a FRX provou ser uma ferramenta robusta para avaliação de solos contaminados. Kim et al. (2019) para avaliar a distribuição espacial de arsênio e chumbo usando a FRX portátil. Qu et al. (2018) avaliou o risco ambiental com base na variabilidade conjunta de cobre e pH do solo usando a FRX portátil.

A união de algoritmos de aprendizado de máquina com as técnicas geoestatísticas, a partir da perspectiva da modelagem de padrões espaciais e de regressão e suas combinações estão em franca utilização. Tais conhecimentos sobre modelagem quantitativa estão sendo muito úteis para avaliação de paisagens, quanto às variações ou padrões de variação de solos no espaço, agregando conhecimento com mais precisão e qualidade. Com a adoção de técnicas de modelagem estatística para uma representação quantitativa de solos, é possível analisar a distribuição, propriedade e comportamento dos atributos do solo. O uso de cálculos, modelos estatísticos e geoestatística nos estudos de solos caracteriza um ramo da pedologia denominado de pedometria (Mendonça-santos e Santos, 2003; Hengl, 2003; McBratney, 2000).

1.3 Referências Bibliográficas

Andrade R, Faria WM, Silva SHG, Chakraborty S, Weindorf DC, Mesquita LF, Guilherme LRG, Curi N (2020) Prediction of soil fertility via portable X-ray fluorescence (FRX) spectrometry and soil texture in the Brazilian Coastal Plains. **Geoderma**, 357:113960. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.113960.

Aoa Y, Lua W, Jianga B (2021) **Spatial Regression Random Forest for Soil Property Distribution Prediction**. p. 1-15. DOI: 10.13140/RG.2.2.21032.29449.

Aparecido LEO, de Souza Rolim G, de Moraes JRDSC, Costa CTS, de Souza PS (2020) Machine learning algorithms for forecasting the incidence of Coffea arabica pests and diseases. **International journal of biometeorology**, 64:671-688. DOI: 10.1007/s00484-019-01856-1.

Arai T (2006) Introduction. In: Beckhoff BB, Kanngießner B, Langhoff N, Wedell R., Wolff H (Eds.) **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, p. 1–31. DOI: 10.1007/978-3-540-36722-2.

Archer KJ, Kimes RV (2008) Empirical characterization of random forest variable importance measures. **Computational statistics & data analysis**, 52:2249-2260. DOI: 10.1016/j.csda.2007.08.015.

Bahia ASR de S, Marques Junior J, Panosso AR, Camargo LA, Siqueira DS, Teixeira DB, La Scala Junior N (2015) Field-scale spatial correlation between contents of iron oxides and CO₂ emission in an Oxisol cultivated with sugarcane. **Scientia Agricola**, 72:157–166. DOI: 10.1590/0103-9016-2014-0142.

Bahia ASRS, Marques Junior J, Panosso AR, Camargo LA, Siqueira DS, La Scala N (2014) Iron oxides as proxies for characterizing anisotropy in soil CO₂ emission in sugarcane areas under green harvest. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 192:152-162. DOI: 10.1016/j.agee.2014.04.017.

Barbieri DM, Marques Junior J, Alleoni LRF, Garbuio FJ, Camargo LA, (2009) Hillslope curvature, clay mineralogy, and phosphorus adsorption in an Alfisol cultivated with sugarcane. **Scientia Agricola**, Piracicaba, 66:819-826. DOI: 10.1590/S0103-90162009000600015.

Barbieri DM, Marques Junior J, Pereira GT, La Scala Junior N, Siqueira DS, Panosso AR (2013) Comportamento dos óxidos de ferro da fração argila e do fósforo adsorvido, em diferentes sistemas de colheita de cana-de-açúcar. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37:1557–1568. DOI: 10.1590/S0100-06832013000600012.

Barrón V, Mello JWV, Torrent J (2000) Caracterização de óxidos de ferro em solos por espectroscopia de reflectância difusa. In: Novais RF de, Alvarez VVH, Schaefer CEGR (Eds.) **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 139-162.

Bosco GL (2013) Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 45:121-134. DOI: 10.1016/j.trac.2013.01.006.

Breiman L (2001) **Random forests**. Machine learning, 45:5-32. DOI: 10.1023/A:1010933404324.

Breiman L, Freidman JH, Olshen, RA, Stone CJ (1984) **Classification and Regression Trees**. (1. ed). Boca Raton: Routledge. 368p. DOI: 10.1201/9781315139470.

Burrough PA (1987) Spatial aspects of ecological data. In: Jongman RH, ter Braak CJF, Tongeren OFR (Eds.) **Data analysis in community and landscape ecology**. Wageningen, Pudoc, p.213-251. DOI: 10.1017/CBO9780511525575.

Camargo LA, Marques Junior J, Barrón V, Alleoni LRF, Barbosa RS, Pereira GT (2015) Mapping of clay, iron oxide and adsorbed phosphate in Oxisols using diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, 251:124-132. DOI: 10.1016/j.geoderma.2015.03.027.

Camargo LA, Marques Junior J, Barrón V, Alleoni LRF, Pereira GT, Teixeira DDB, de Souza Bahia ASR (2018) Predicting potentially toxic elements in tropical soils from iron oxides, magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectra. **Catena**, 165:503-515. DOI: 10.1016/j.catena.2018.02.030.

Camargo LA, Marques Junior J, Pereira GT, Alleoni LRF (2013) Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of available phosphorus of an Oxisol at hillslope scale. **Catena**, 100:100-106, 2012. DOI: 10.1016/j.catena.2012.07.016.

Camargo LA, Marques Junior J, Pereira GT, Horvat RA (2008a) Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo: II - correlação espacial entre mineralogia e agregados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:2279–2288. DOI: 10.1590/S0100-06832008000600007.

Carvalho, J. R. P. D., Silveira, P. M. D., & Vieira, S. R. (2002). Geoestatística na determinação da variabilidade espacial de características químicas do solo sob diferentes preparos. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, 37(8), 1151-1159.

Camargo LA, Marques Junior J, Pereira GT, Horvat RA (2008b) Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas de relevo. I - Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:2269–2277. DOI: 10.1590/S0006-87052012000400012.

Camargo, LA, Marques Junior J, Pereira GT, Alleoni LRF (2013) Spatial correlation between the composition of the clay fraction and contents of available phosphorus of an Oxisol at hillslope scale. **Catena**, 100:100-106. DOI: 10.1016/j.catena.2012.07.016.

Carrer H, Barbosa AL, Ramiro DA (2010) **Biotecnologia na agricultura**. Estudos Avançados, 24:149–164.

Carvalho WD, Pereira NR, Fernandes EI, Calderano B, Pinheiro HSK, Chagas CDS, Behring SB, Lawall S. (2020). Sample design effects on soil unit prediction with machine: randomness, uncertainty, and majority map. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 44. DOI: 10.36783/18069657rbcs20190120.

Congalton RG, Green K (2009) **Assessing the accuracy of remotely sensed data: principles and practices**. (2.ed.) Boca Raton: CRC Press. 348p. DOI: 10.1201/9781420055139.

Cortez LA, Marques Junior, J, Peluco RG, Siqueira DS, Siansi FL, Barbosa RS, Furlani CEA, Camargo LA, Silva LS, Gomes, R. P. (2020). Subsoiling of an oxisol at fixed and varying depth in areas under sugarcane. **Precision Agriculture**, 21:1351-1365. DOI: 10.1007/s11119-020-09724-4.

Cutler DR, Edwards Junior TC, Beard KH, Cutler A, Hess KT, Gibson J, Lawler JJ (2007) Random forests for classification in ecology. **Ecology**, 88:2783-2792. DOI: 10.1890/07-0539.1.

Demattê, J. A., Morgan, C. L., Chabrilat, S., Rizzo, R., Franceschini, M. H. D., Terra, F. D. S., ... & Wetterlind, J. (2015). Spectral sensing from ground to space in soil science: state of the art, applications, potential, and perspectives. *Land resources monitoring, modeling, and mapping with remote sensing*, 1, 647-708.

Demattê JA, da Silva Terra, F (2014) Spectral pedology: a new perspective on evaluation of soils along pedogenetic alterations. **Geoderma**, 217:190-200. DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.11.012.

Demattê JA, Dotto AC, Paiva AF et al. (2019) The Brazilian Soil Spectral Library (BSSL): A general view, application and challenges. **Geoderma**, 354:113793. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.05.043.

DESA, U. (2017) International migration report (2017). United Nations Department of Economic and Social Affairs. New York.

dos Santos HG, Jacomine PKT, dos Anjos LHC, de Oliveira VA, Lumberras JF, Coelho MR, de Almeida JA, de Araújo Filho JC, de Oliveira JB, Cunha TJF (2018) **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, DF.

Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2006) Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Brasília, 412p.

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2016) **Programa Nacional de Solos do Brasil – PronaSolos**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1054924/programa-nacional-de-solos-do-brasilpronasolos>>. Acesso em: 26 de Jan. 2021.

Fernandes K, Marques Junior J, de Souza Bahia ASR, Dematte JA, Ribon AA (2020) Landscape-scale spatial variability of kaolinite-gibbsite ratio in tropical soils detected by diffuse reflectance spectroscopy. *Catena*, 195:104795. DOI: 10.1016/j.catena.2020.104795.

Finke PA (2006) Chapter 39 Quality Assessment of Digital Soil Maps: Producers and Users Perspectives. In: Lagacherie P, McBratney AB, Voltz M (Ed.) **Developments in Soil Science**. Amsterdam: Elsevier, 31:523-631. DOI: 10.1016/S0166-2481(06)31039-2.

Freitas MG, dos Santos FR, Parreira PS, Melquiades FL (2021) Influence of soil sample grain size on energy dispersive X-ray fluorescence analysis: a comparative study case with three spectrometers. **Spectroscopy Letters**, 54:560-570. DOI: 10.1080/00387010.2021.1957941.

Gomes (2021) **Mapeamento de fósforo por técnicas de espectroscopia VIS-NIR e suscetibilidade magnética dos solos do Planalto Ocidental Paulista**. 95 f. Tese (Doutorado em Agronomia (ciência do solo) – Unesp Jaboticabal.

Graham RC, Buol SW (1990) Soil-geomorphic relations on the Blue Ridge Front: II. Soil characteristics and pedogenesis. **Soil Science Society of America Journal**, 54:1367-1377. DOI: 10.2136/sssaj1990.03615995005400050028x.

Grimm R, Behrens T, Märker M, Elsenbeer H (2008). Soil organic carbon concentrations and stocks on Barro Colorado Island—Digital soil mapping using Random Forests analysis. **Geoderma**, 146:102-113. DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.05.008.

Hengl T (2003) **Pedometric mapping: bridging the gaps between conventional and pedometric approaches**. PhD Thesis (Wageningen University) - Wageningen.

Horta, A., Azevedo, L., Neves, J., Soares, A., & Pozza, L. (2021). Integrando incerteza de medição de fluorescência de raios X portátil (pXRF) para mapeamento preciso da contaminação do solo. **Geoderma**, 382, 114712.

Hengl T, Heuvelink GB, Kempen B, Leenaars JG, Walsh MG, Shepherd KD, Sila A, MacMillan RA, de Jesus JM, Tamene L, Tondoh JE (2015). Mapping soil properties of Africa at 250 m resolution: Random forests significantly improve current predictions. **PloS one**, 10:e0125814. DOI: 10.1371/journal.pone.0125814.

Huijbregts CJ (1975) Regionalized variables and quantitative analysis of spatial data. In: Davis JC, McCullagh MJ (Eds.) **Display and analysis of spatial data**. John Wiley, p.38–53.

Isaaks EH, Srivastava RM, (1989) **An introduction to applied geostatistics**. New York: OxfordUniversity Press, 561p.

Kalnicky DJ, Singhvi R. (2001) Field portable XRF analysis of environmental samples. **Journal of hazardous materials**, 83:93-122. DOI: 10.1016/S0304-3894(00)00330-7.

Kumar SV, Reichle RH, Harrison KW, Peters-Lidard CD, Yatheendradas S, Santanello JAA (2012) comparison of methods for a priori bias correction in soil moisture data assimilation. **Water Resources Research**, 48:W03515. DOI:10.1029/2010WR010261.

Kim, H. R., Kim, K. H., Yu, S., Moniruzzaman, M., Hwang, S. I., Lee, G. T., & Yun, S. T. (2019). Better assessment of the distribution of As and Pb in soils in a former smelting area, using ordinary co-kriging and sequential Gaussian co-simulation of portable X-ray fluorescence (PXRF) and ICP-AES data. **Geoderma**, 341, 26-38.

Lemière B (2018) A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. **Journal of Geochemical Exploration**, 188:350-363. DOI: 10.1016/j.gexplo.2018.02.006.

Lepsch IF (1987) Influência dos fatores edáficos na produção. In: Castro PRC, Ferreira SO, Yamada T (Eds) **Ecofisiologia da produção agrícola**. Piracicaba: POTAFOS, p.83-111.

Li J, Heap AD (2008) **A review of spatial interpolation methods for environmental scientists**. Austrália: Geoscience Australia, 137p.

Li YH, Xu JY et al. (2016) SVM-Prot 2016: a web-server for machine learning prediction of protein functional families from sequence irrespective of similarity. **PloS one**, 11:e0155290. DOI: 10.1371/journal.pone.0155290.

Liess M, Glaser B, Huwe B (2012) Uncertainty in the spatial prediction of soil texture: comparison of regression tree and Random Forest models. **Geoderma**, 170:70-79. DOI: 10.1016/j.geoderma.2011.10.010.

Lopes AS, Guilherme LG (2016) A career perspective on soil management in the Cerrado region of Brazil. **Advances in Agronomy**, 137:1-72. DOI: 10.1016/bs.agron.2015.12.004.

Mancini M, Weindorf DC, Silva SHG, Chakraborty S, dos Santos Teixeira AF, Guilherme LRG, Curi N (2019) Parent material distribution mapping from tropical soils data via machine learning and portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry in Brazil. **Geoderma**, 354:113885. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.113885.

Marguí E, Queralt I, Hidalgo M (2009) Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 28:362-372. DOI: 10.1016/j.trac.2008.11.011.

Matheron G (1963) Principles of geostatistics. **Economic Geology**, 58:1246–1266.

Maule RF, Mazza JA, Martha Junior GB (2001) Produtividade agrícola de cultivares de cana-de-açúcar em diferentes solos e épocas de colheita. **Scientia Agrícola**, 58:295-301. DOI: 10.1590/S0103-90162001000200012.

McBratney AB, Odeh IO, Bishop TF, Dunbar MS, Shatar TM (2000) An overview of pedometric techniques for use in soil survey. **Geoderma**, 97:293-327. DOI: 10.1016/S0016-7061(00)00043-4.

McBratney AB, Santos MM, Minasny B (2003) On digital soil mapping. **Geoderma**, 117:3-52. DOI: 10.1016/S0016-7061(03)00223-4.

McBratney AB, Webster R (1986) Choosing functions for semi variograms of soil properties and fitting them to sampling estimates. **Journal of soil Science**, 37:617-639. DOI: 10.1111/j.1365-2389.1986.tb00392.x.

McGladdery C, Weindorf DC, Chakraborty S, Li B, Paulette L, Podar D, Pearson D, Kusi NYO, Duda B (2018) Elemental assessment of vegetation via portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry. **Journal of Environmental Management**, 210:210-225. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.01.003.

McLaren TI, Guppy CN, Tighe MK, Forster N, Grave P, Lisle LM, Bennett JW (2012) Rapid, nondestructive total elemental analysis of Vertisol soils using portable X-ray fluorescence. **Soil Science Society of America Journal**, 76:1436-1445. DOI: 10.2136/sssaj2011.0354.

Mendonça-Santos MDL, dos Santos HG (2003) Mapeamento digital de classes e atributos de solos: métodos, paradigmas e novas técnicas. Embrapa Solos- Documentos (INFOTECA-E).

Monteiro, A. M. V., Câmara, G., Carvalho, M. S., & Druck, S. (2004). Análise espacial de dados geográficos. Brasília: Embrapa.

Minasny B, Malone B, Stockmann U, Odgers N, McBratney AB (2014) Pedometrics. **Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**, p. 1–10. DOI: 10.1016/b978-0-12-409548-9.09163-6.

Minasny JPB, Mcbratney AB (2015) Using Google's cloud-based platform for digital soil mapping. **Computers & Geosciences**, 83:80-88. DOI: 10.1016/j.cageo.2015.06.023.

Nachiluk K (2021) Alta na Produção e Exportações de Açúcar Marcam a Safra 2020/21 de Cana. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, 16:1-5. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/ftp/iea/AIA/AIA-21-2021.pdf>>. Acesso em: 26 de jan. 2022.

O'Rourke SM, Minasny B, Holden NM, McBratney AB (2016) Synergistic use of Vis-NIR, MIR, and XRF spectroscopy for the determination of soil geochemistry. **Soil Science Society of America Journal**, 80:888-899. DOI: 10.2136/sssaj2015.10.0361.

Oliveira MF (2016) **Mapeamento digital de solos da quadrícula de Ribeirão Preto - SP pelo método random forest**. 93 f. Mestrado (Agronomia - Ciências do Solo) – Unesp Jaboticabal.

Pearson D, Chakraborty S, Duda B, Li B, Weindorf DC, Deb S, Brevik E, Ray DP (2017). Water analysis via portable X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Hydrology**, 544:172-179. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2016.11.018.

Peluco RG (2016) **Magnetismo e cor na identificação de solos com diferentes potenciais de sorção de imazaquim**. 105 f. Doutorado (Agronomia – Ciências do Solo) – Unesp, Jaboticabal.

Peluco RG, Marques Júnior J, Siqueira DS, Pereira GT, Barbosa RS, Teixeira DDB (2015). Mapeamento do fósforo adsorvido por meio da cor e da suscetibilidade

magnética do solo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 50:259-266. DOI: 10.1590/S0100-204X2015000300010.

Peluco RG, Marques Júnior J, Siqueira DS, Silva LS, Gomes RP (2020) Soil magnetic signature for identification of areas with different sorption potentials of imazaquin. **Crop Protection**, 137:105295. DOI:10.1016/j.cropro.2020.105295.

Paulette, L., Man, T., Weindorf, D. C., & Person, T. (2015). Rapid assessment of soil and contaminant variability via portable x-ray fluorescence spectroscopy: Copșa Mică, Romania. **Geoderma**, 243, 130-140

Qu, M., Wang, Y., Huang, B., & Zhao, Y. (2018). Spatial uncertainty assessment of the environmental risk of soil copper using auxiliary portable X-ray fluorescence spectrometry data and soil pH. *Environmental Pollution*, 240, 184-190.

Qu M, Chen J, Li W, Zhang C, Wan M, Huang B, Zhao Y (2019) Correction of in-situ portable X-ray fluorescence (PXRF) data of soil heavy metal for enhancing spatial prediction. **Environmental Pollution**, 254:112993. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.112993.

Resende M, Curi N, Rezende SB, Corrêa GF, Ker JC (2014) **Pedologia**: Base para distinção de ambientes (Eds.) Lavras: Editora UFLA. 378p.

Ribeiro BT, Silva SHG, Silva EA, Guilherme LRG (2017) Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. **Ciência e Agrotecnologia**, 41:245-254. DOI: 10.1590/1413-70542017413000117.

Rockström J, Steffen W. et al. (2009). A safe operating space for humanity. **nature**, 461:472-475. DOI: 10.1038/461472a.

Sahoo S, Russo TA, Elliott J, Foster I (2017) Machine learning algorithms for modeling groundwater level changes in agricultural regions of the US. **Water Resources Research**, 53:3878-3895. DOI: 10.1002/2016WR019933.

Schaetzl RJ, Anderson, S (2005) **Soil**: Genesis and Geomorphology (1.ed). New York: Cambridge University Press, 817p.

Sharma A, Weindorf DC, Man T, Aldabaa AAA, Chakraborty S (2014) Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH). **Geoderma**, 232:141-147. DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.05.005.

Sharma A, Weindorf DC, Wang D, Chakraborty S (2015) Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC). **Geoderma**, 239:130-134. DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.10.001.

Shekoofa A, Emam Y, Shekoofa N, Ebrahimi M, Ebrahimie E (2014) Determining the most important physiological and agronomic traits contributing to maize grain yield through machine learning algorithms: a new avenue in intelligent agriculture. **PloS one**, 9:97288. DOI: 10.1371/journal.pone.0097288.

Shepherd KD, Walsh MG (2007) Infrared spectroscopy — enabling an evidence-based diagnostic surveillance approach to agricultural and environmental management in developing countries. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, 15:1-19. DOI: 10.1255/jnirs.716.

Silva LS, Marques Júnior, J, Barrón V, Gomes RP, Teixeira DDB, Siqueira DS, Vasconcelos V (2020) Spatial variability of iron oxides in soils from Brazilian sandstone and basalt. **Catena**, 185:104258. DOI: 10.1016/j.catena.2019.104258.

Silva SHG, Teixeira AFDS, Menezes MDD, Guilherme LRG, Moreira FMDS, Curi N (2017) Multiple linear regression and random forest to predict and map soil properties using data from portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF). **Ciência e Agrotecnologia**, 41:648-664. DOI: 10.1590/1413-70542017416010317.

Simabuco SM, Nascimento Filho VF (1994) Quantitative analysis by energy dispersive X-ray fluorescence by the transmission method applied to geological samples. **Scientia Agricola**, 51:197-206. DOI: 10.1590/S0103-90161994000200001.

Siqueira DS, Marques Júnior J, Pereira GT, Teixeira DDB, Vasconcelos V, Carvalho Júnior AO, Martins ES (2015) Detailed mapping unit design based on soil-landscape relation and spatial variability of magnetic susceptibility and soil color. **Catena**, 135:149-162. DOI: 10.1016/j.catena.2015.07.010.

Souza ED, Fernandes EI, Schaefer CEGR, Batjes NH, Santos GRD, Pontes LM (2016) Pedotransfer functions to estimate bulk density from soil properties and environmental covariates: Rio Doce basin. **Scientia Agricola**, 73:525-534. DOI: 10.1590/0103-9016-2015-0485.

Stockmann U, Cattle SR, Minasny B, McBratney AB (2016a) Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis. **Catena**, 139:220-231. DOI: 10.1016/j.catena.2016.01.007.

Stockmann U, Jang HJ, Minasny B, McBratney AB (2016b) The effect of soil moisture and texture on Fe concentration using portable X-ray fluorescence spectrometers. In: **Digital soil morphometrics**. Springer International Publishing, p. 63-71.

Suh J, Lee H, Choi Y (2016) A rapid, accurate, and efficient method to map heavy metal-contaminated soils of abandoned mine sites using converted portable XRF data and GIS. **International journal of environmental research and public health**, 13:1191. DOI: 10.3390/ijerph13121191.

Tesfahunegn GB, Tamenec L, Vlek PLG (2011) Catchment-scale spatial variability of soil properties and implications on site-specific soil management in northern Ethiopia. **Soil and Tillage Research**, 117:124-139. DOI: 10.1016/j.still.2011.09.005.

Walter, C., McBratney, A. B., Douaoui, A., & Minasny, B. (2001). Spatial prediction of topsoil salinity in the Chelif Valley, Algeria, using local ordinary kriging with local variograms versus whole-area variogram. **Soil Research**, 39(2), 259-272.

Weindorf DC, Bakr N, Zhu Y (2014a) Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. **Advances in agronomy**, 128:1-45. DOI: 10.1016/B978-0-12-802139-2.00001-9.

Weindorf DC, Chakraborty S (2016) Portable X-ray fluorescence spectrometry analysis of soils. In: Hirmas D (Ed.) Methods of Soil Analysis. **Soil Science Society America**, Madison, p. 1–8.

Weindorf DC, Chakraborty S (2020) Portable X-ray fluorescence spectrometry analysis of soils. **Soil Science Society of America Journal**, 84:1384-1392. DOI: 10.1002/saj2.20151.

Weindorf DC, Chakraborty S, Abdalsatar A, Aldabaa A, Paulette L, Corti G, Cocco S, Michéli E, Wang D, Li B, Man T, Sharma A, Person T (2015) Lithologic discontinuity assessment in soils via portable X-ray fluorescence spectrometry and visible near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, 79:1704-1716. DOI: 10.2136/sssaj2015.04.0160.

Weindorf DC, Zhu Y, McDaniel P, Valerio M, Lynn L, Michaelson G, Clarck M, Ping CL (2012) Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 2. Spodic and Albic horizons. **Geoderma**, 189:268-277. DOI: 10.1016/j.geoderma.2012.06.034.

Zschornack GH (2007) **Handbook of X-ray Data**. Springer Science & Business Media. 967p. DOI: 10.1007/978-3-540-28619-6.

Zanão Júnior, L. A., Lana, R. M. Q., Carvalho-Zanão, M. P., & Guimarães, E. C. (2010). Variabilidade espacial de atributos químicos em diferentes profundidades em um Latossolo em sistema de plantio direto. **Revista Ceres**, 57, 429-438.

CAPÍTULO 2 – Espectrometria de fluorescência de raios X na caracterização do silício, alumínio e ferro dos solos do Planalto Ocidental Paulista

RESUMO - A espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) está sendo amplamente utilizada em estudos ambientais, notadamente em Ciência do Solo. A técnica é promissora para análise elementar da composição do solo, devido sua precisão, praticidade e economia. Assim, objetivou-se com o presente estudo, caracterizar os teores de totais silício (Si), alumínio (Al) e ferro (Fe) dos solos desenvolvidos em diferentes compartimentos geológicos do Planalto Ocidental Paulista (POP), utilizando a espectrometria de fluorescência de raios X (FRX). Um total de 262 amostras de solos, na camada 0,0–0,20 m, foram coletadas no POP, desenvolvidos de substratos litológicos basalto da Formação Serra Geral (SG) e Vale do Rio do Peixe (VRP). Foram realizadas análises granulométricas, Si, Al e Fe extraídos pelo ataque sulfúrico e leitura destes íons pela técnica de FRX. Foram realizadas análise de estatística descritiva, regressão linear, diagrama ternário e análise de componentes principais. O padrão espacial dos atributos avaliados foi obtido por análises geoestatística. As medidas de FRX foram confrontadas com os resultados obtidos pelos métodos tradicionais e aferidas no contexto da variabilidade espacial. Os modelos de regressão linear entre os resultados de FRX e ataque sulfúrico atingiram R^2 de 0,96, 0,59 e 0,62 para Fe, Si e Al, respectivamente. A análise de FRX permitiu verificar que os teores de Si, Fe e Al, são similares aqueles quantificados por ataque sulfúrico (metodologia convencional), e ainda possibilitou identificar as classes de solo pelos respectivos compartimentos geológicos.

Palavras-chave: FRX, arenito, basalto, mineralogia, geoestatística, pedometria.

2.1 Introdução

A sobrevivência da humanidade depende da sustentabilidade dos recursos do solo. O manejo inadequado desses recursos pode afetar a segurança alimentar. Estima que a população mundial deverá aumentar 8,5 bilhões de habitantes até 2030 (Embrapa et al., 2018). Este fato implica em duas preocupações: produzir mais e garantir a sustentabilidade do ambiente. Para tanto, o conhecimento detalhado dos solos e o planejamento de seu uso e ocupação é de extrema importância (Padarian et al., 2015).

Nesse cenário que a agricultura brasileira entra em destaque, na produção de alimento. Será de grande importância a realização de estudos de caracterização e mapeamento de solo. O Brasil possui apenas 5% de seu território mapeado em escala 1:100.000 ou maior. Essa informação está disponível em mapas que não estão em um nível de detalhe que possa ser utilizado para responder os problemas atuais. Essa preocupação levou o Brasil a iniciar a retomada dos levantamentos de solos a partir do programa PronaSolos. Este programa tem como objetivo mapear os solos do país no prazo de 30 anos, em nível ultra detalhado (Embrapa, 2016). Espera-se com o programa, que as necessidades de planejamento do uso da terra e a definição de políticas públicas em todo o território nacional sejam supridas.

Os levantamentos de solos dependem de análises tradicionais de solo, são metodologias caras e demandam tempo para a obtenção dos resultados (Viscarra Rossel et al., 2010, Waiser et al., 2007). Neste cenário, vem surgindo técnicas indiretas, que oferecem resultados rápidos e confiáveis de informações do solo (Viscarra Rossel et al., 2010). Por exemplo, a espectrometria de fluorescência de

raios-X (FRX) é uma técnica de determinação elementar, que possibilita identificar o teor de elementos em uma amostra, auxiliando na caracterização e mapeamento do solo (Kaniu et al., 2012, Gozukara et al., 2022).

Vários estudos compararam o desempenho de técnicas de FRX e os métodos convencionais de laboratório, e os resultados desses estudos mostraram que a FRX fornece boa precisão analítica quando comparados as metodologias convencionais de análise de solo (Horta et al., 2015). Kilbride et al. (2006) avaliaram o desempenho da FRX em relação a análise padrão de determinação de metais pesados por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). A FRX determinou com qualidade os elementos Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, e Zn comparáveis ao método de ICP-OES. Enquanto Silva et al. (2019) encontraram resultados precisos entre a análise de ataque sulfúrico e FRX portátil na predição de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 e TiO_2 , além dos índices de intemperismo Ki e Kr. Os resultados de ataque sulfúrico foram previstos a partir de análises elementares de FRX portátil.

As vantagens da FRX em relação às técnicas tradicionais dão-se ao fato de a determinação ser multielementar, pela facilidade no preparo de amostras, velocidade, precisão e menor custo (Weindorf et al, 2012; Shackley, 2012; Ogburn et al, 2013; Parsons et al, 2012). A FRX tem sido empregada na caracterização química e física do solo, na diferenciação de horizonte no solo (Acree et al., 2020; Stockmann et al., 2016b), caracterização litológica do solo, mapeamento, até mesmo a fertilidade (Andrade et al., 2020a, b, c; Horta et al., 2021; Weindorf et al., 2015).

Gozukara et al. (2021), utilizaram a FRX para caracterizar perfis de solo ao longo de uma topossequência, determinando propriedades químicas e físicas do solo,

índices de intemperismo e concentrações elementares. A partir dos seus resultados conseguiu explicar as variações de areia, silte, argila, pH, matéria orgânica (MO) e CaCO_3 ao longo da topossequência usando análise de componentes principais (PCA). Concluindo que a FRX pode ser usada com sucesso para caracterização pedológica de solos.

Duda et al. (2017), caracterizaram três topossequência da planície da Transilvânia, combinando FRX portátil e a espectroscopia de refletância difusa. A aplicação mostrou maior agilidade analítica e boa qualidade na obtenção dos resultados, mostrando-se serem métodos vantajosos em relação aos tradicionais de determinação analítica em laboratório. Pôde-se notar que a utilização desses sensores como a FRX, sozinho ou de maneira combinada, tem grande potencial para fornecer dados visando auxiliar na caracterização e mapeamento de solos tanto na Europa Oriental, como em todo o mundo.

Todavia, a potencialidade desta técnica em grandes áreas ainda deve ser explorada a fim de apontar quais propriedades podem ser quantificadas com precisão e quais as melhores opções de processamento de dados (Andrade et al., 2020). Assim, objetivou-se com o presente estudo, caracterizar os teores de Fe, Al e Si dos solos em compartimentos geológicos e pedológicos do Planalto Ocidental Paulista, utilizando técnica de FRX.

2.2 Material e Métodos

2.2.1 Área de estudos

O estudo foi desenvolvido no Planalto Ocidental Paulista (POP), que corresponde a aproximadamente 13 milhões de hectares (~ 48% do a área do Estado

de São Paulo) (Figura 1a). O material de origem dos solos é caracterizado principalmente por sedimentos arenosos, argilosos e cascalho, rochas vulcânicas de composição básica e sequências sedimentares (Figura 1b). Aproximadamente dois milhões hectares desta área são ocupados por basaltos da Formação Serra Geral (15,5%), 7,4 milhões hectares pela Formação Vale do Rio do Peixe (VRP) (57,1%) e 3,6 milhões de hectares pelas outras formações sedimentares (27,5%).

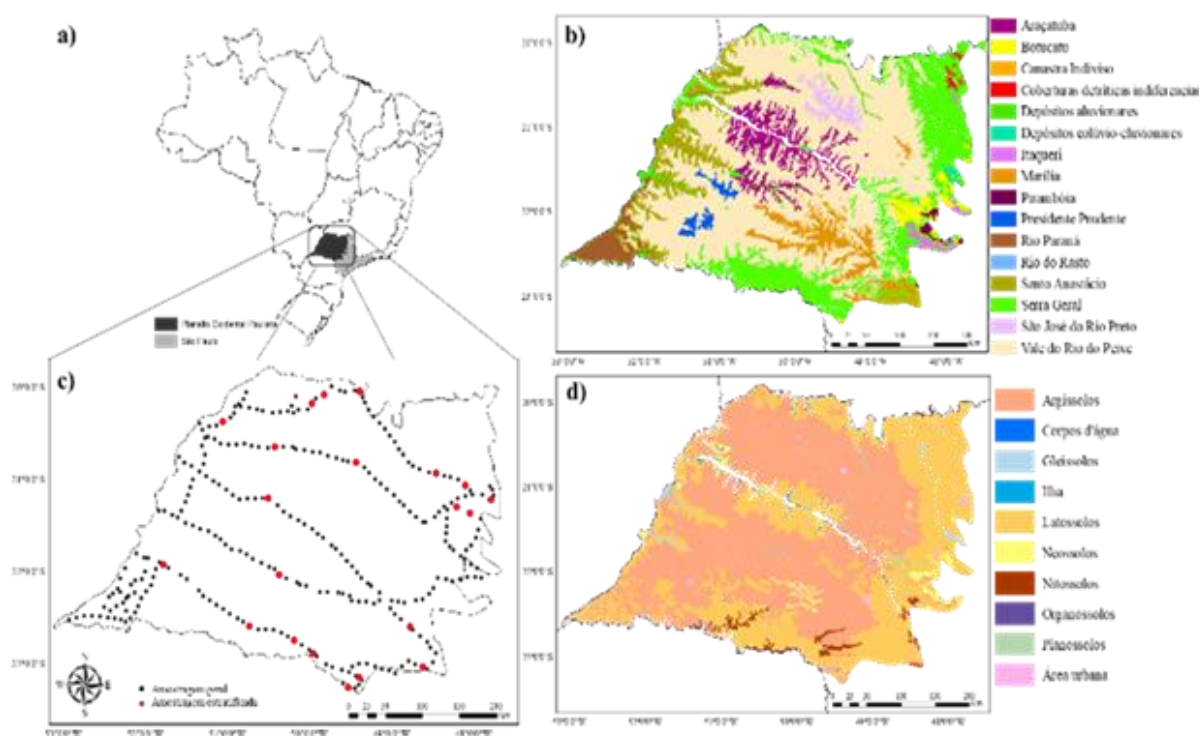


Figura 1. Mapa de localização do Planalto Ocidental Paulista (a); Mapa geológico atualizado do Planalto Ocidental Paulista (escala de semi-detálhe 1:200.000). Fonte: Mod. de Fernandes & Magalhães-Ribeiro (2015) (b); Mapa de pontos amostrais gerais e pontos de amostrais gerais e pontos de amostras estratificadas (c); e Mapa pedológico (Escala: 1:300.000). FONTE: Instituto Agrônômico de Campinas (d).

Na parte Leste e Sudeste o clima é temperado úmido com inverno seco e verão quente pela classificação de Köppen. Na região Norte e Noroeste prevalece o

clima tropical com estação seca de inverno, enquanto na região Sul prevalece o clima temperado úmido com verão quente. A vegetação natural da área era Mata Atlântica na região Oeste e Cerrado na região Leste e Sudoeste, sendo o uso atual mais representativo o cultivo de cana-de-açúcar e pastagem. Os solos de maior ocorrência são classificados como Argissolo Vermelho-Amarelo, Latossolo, Latossolo Férricos, Neossolo Litólico, Nitossolo Vermelho (Oliveira et al., 1999; Escala 1:5.000.000) (Figura 1d).

Foram coletadas 262 amostras na profundidade de 0-0,2 m (Figura 1c). O planejamento de amostragem levou em consideração a base do arquivo de rodovias do Estado de São Paulo, fornecido pelo Departamento de Estradas de Rodagem (DER). Foram escolhidos locais representativos e que tenham mínima interferência antrópica. O espaçamento mínimo entre as amostras foi de 10 km e o espaçamento máximo foi de 60 km. A escolha dos pontos de amostragem considerou experiências anteriores, realizadas em áreas menores do POP (Campos et al., 2012; Marques Junior et al., 2015; Teixeira et al., 2013).

Para uma das análises seguiu-se a amostragem estratificada. Esta amostragem foi feita considerando o padrão de variabilidade espacial da área e considerando os mapas de solo e geologia (Figuras 1b, 1d). Foram identificadas áreas homogêneas e selecionados os pontos (Dinkins; Jonessoil, 2008). Os pontos da amostragem estratificada podem ser observados em vermelho na Figura 1c.

2.2.2 Análises químicas e granulométricas do solo

A análise granulométrica foi realizada pelo método da pipeta, utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ como dispersante químico e agitação mecânica em

aparato de baixa rotação, por 16 h, seguindo metodologia preconizada pela Embrapa (2017).

2.2.3 Fluorescência de raios-X por energia dispersiva - FRX

Para análise de FRX aproximadamente 2 g de terra fina seca ao ar (TFSA) peneirados e homogeneizados, foram escaneados no equipamento modelo NexQc da marca Rigaku. As amostras foram irradiadas na atmosfera do ar, utilizando um tubo de raios-X Rh operado a 15 kV (Na - Sc) e 50 kV (Ti - U) por 200 e 250 s, respectivamente. Detector de desvio de silício (SDD) com uma resolução < 145. Para obter uma excitação adequada para uma ampla gama de elemento. O tubo de raios-X Rh foi operado a 15 kV e 50 kV.

A voltagem de 15 kV favorece a fluorescência de elementos na faixa de Na-Sc e 50 kV é mais apropriado para elementos mais pesados na faixa Ti-Fe. Para fins de avaliação da detecção do conteúdo elementar da amostra pela FRX, materiais do solo certificados pelo Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS), BCR-2, DNC-1, QLO-1a, SDC-1 e W-2A, foram usados para calibrar o equipamento.

2.2.4 Análises dos dados

2.2.3.1 Estatística multivariada

Parâmetros estatísticos descritivos, incluindo média, erro padrão, desvio padrão, valores extremos e coeficientes de variação, assimetria e curtose para cada variável foram obtidos com o suplemento de análise de dados do Microsoft Excel (2007).

A análise de componentes principais (ACP) foi realizada para diferenciar as classes de solo e geologia por meio do conteúdo elementar obtido via FRX. A ACP é

uma técnica de interdependência, gera novas variáveis latentes ou autovalores, definidos como combinações lineares das variáveis originais medidas, chamadas componentes principais. Por meio destes componentes, são determinados seus autovetores, que atribuem peso para cada variável e determinam seu padrão de distribuição no plano bidimensional, formado pelos componentes principais, o que evidencia a influência de cada fator e sua interação com os demais fatores, nos diversos pontos da área estudada (Silva et al., 2010).

Foi inicialmente realizada a padronização dos dados ($\mu = 0$, $\sigma = 1$) e, em seguida, foram gerados os componentes principais. Para a interpretação dos resultados foram considerados os dois primeiros componentes principais (CP1 e CP2) (Hair et al., 2009). Para a interpretação dos resultados apresentados em cada componente principal, observaram-se o sinal e o peso que cada variável apresenta no componente. As análises foram realizadas utilizando os pacotes FactoMineR e factoextra com auxílio do programa R (R CORE TEAM, 2019).

2.2.3.2 Análise geoestatística

Para determinação da existência da dependência espacial foram modelados semivariogramas simples, com base na teoria das variáveis regionalizadas e nos princípios da hipótese intrínseca (Isaaks; Srivastava, 1989). Os variogramas descrevem a continuidade espacial das variáveis como função das distâncias entre duas localizações, sendo estimado por (equação 1):

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(x_i) - z(x_i + h)]^2 \quad (1)$$

em que $\hat{\gamma}(h)$, é a semivariância experimental para uma distância de separação h , $z(x_i)$ é o valor da propriedade no ponto i , e $N(h)$ é o número de pares de pontos separados pela distância h .

A escolha do modelo ajustado aos variogramas foi baseada na menor soma de quadrados do resíduo e nos parâmetros, coeficiente linear (a) e angular (b), obtidos nos procedimentos de validação cruzada (Vieira, 2000) e no coeficiente de determinação (R^2).

O grau de dependência espacial (GDE) foi estimado pela relação entre o efeito pepita (C_0) e o patamar do semivariograma (C_0+C_1). Desta forma, os atributos foram considerados com GDE forte quando a relação $[C_0/(C_0+C_1) \leq 25 \text{ \%}]$, dependência espacial moderada $[(C_0/(C_0+C_1) \text{ entre } 25 \text{ e } 75 \text{ \%})]$ e fraco quando $[(C_0/(C_0+C_1) > 75\%)]$ (Cambardella et al., 1994). Após a modelagem do variograma, foram estimados os valores das variáveis para os pontos não amostrados por meio da *krigagem* ordinária.

2.3 Resultados e Discussão

2.3.1 Caracterização dos solos

Nos solos de origem arenítica, os valores médios encontrados para o teor de areia, silte e argila são de $723,45 \text{ g kg}^{-1}$, $119,6 \text{ g kg}^{-1}$ e $156,95 \text{ g kg}^{-1}$, respectivamente. Os solos originados desse material de origem apresentam minerais mais resistentes, a exemplo, de quartzo, presente na fração areia. O arenito é a principal rocha no compartimento geológico majoritário no Planalto Ocidental Paulista (Coelho; Vidal-Torrado, 2003; Campos et al., 2012; Silva et al., 2020). Os teores de SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , extraídos por digestão sulfúrico (Embrapa 2017), variaram de 7,33%, 19,54%

e 5,92%, respectivamente, para os solos cuja formação é oriunda de arenito (Tabela 1). Os teores de Si, Al e Fe determinados por FRX foram de 33,69%, 7,39% e 3,29%, respectivamente.

Tabela 1. Estatística descritiva da granulometria e teores de SiO₂, Fe₂O₃ e Al₂O₃ dados pelo ataque sulfúrico (AS) e de Fe, Si e Al dados por (FRX), em solos agrupados por compartimentos geológicos e por classes ($n = 262$).

		Areia	Silte	Argila	Al	Si	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
		g kg ⁻¹			% FRX			% AS		
GEOLOGIA										
Média	ARENITO	723,45	119,6	156,95	7,39	33,69	3,29	7,33	19,54	5,92
Med.		775,5	95,84	116,5	7,43	35,02	2,19	6,93	15,5	4,51
DP		169,45	93,88	115,29	0,49	8,05	3,36	4,62	10,77	4,51
Assim.		-1,94	2,81	1,96	-0,64	-0,88	2,67	0,88	1,31	1,4
CV		23,42	78,49	73,46	6,62	23,9	102,41	63,05	55,13	76,25
Média	BASALTO	379,74	188,88	431,38	6,37	15,2	12,96	15,29	38,17	19,63
Med.		345	155,39	442,5	6,21	12,22	13,85	13,75	37,5	19,55
DP		195,7	113,36	139,14	0,51	7,97	5,93	3,53	3,75	2,66
Assim.		0,59	1,49	-0,74	1,82	1,37	-0,47	0,49	0,82	-0,73
CV		51,54	60,02	32,25	7,99	52,47	45,75	23,06	9,83	13,56
PEDOLOGIA										
Média	LV	622,01	130,72	247,27	7	27,41	6,29	-	-	-
Med.		719,85	94,2	177	7,11	29,33	3,52	-	-	-
DP		239,73	107,28	166,21	0,58	10,69	5,68	-	-	-
Assim.		-0,85	1,8	0,83	-0,29	-0,29	1,12	-	-	-
CV		38,54	82,07	67,22	8,33	39,01	90,33	-	-	-
Média	PVA	751,1	127,81	121,09	7,59	35,97	2,16	-	-	-
Med.		776,07	116,24	103,75	7,6	37,04	1,88	-	-	-
DP		115,22	86,09	70,66	0,39	5,76	1,5	-	-	-

Assim.		-2,54	4,04	2,51	-0,29	-0,48	4,17	-	-	-
CV		15,34	67,36	58,35	5,2	16,01	69,74	-	-	-
Média		821,68	86,4	91,92	7,55	38,97	1,96	-	-	-
Med.		841,47	65,55	88	7,47	39	2,19	-	-	-
DP	PV	84,81	86,93	23	0,23	4,28	0,6	-	-	-
Assim.		-2,29	2,93	1,12	-0,04	0,26	-0,17	-	-	-
CV		10,32	100,61	25,02	3,11	10,99	30,91	-	-	-
Média		904,6	23,4	72	7,92	44,38	0,72	-	-	-
Med.		904,95	15,52	57,5	8	45,82	0,52	-	-	-
DP	RQ	22,56	15,31	28,2	0,13	2,5	0,33	-	-	-
Assim.		-0,07	1,7	1,7	-1,73	-1,73	1,73	-	-	-
CV		2,49	65,45	39,17	1,68	5,63	46,46	-	-	-
Média		793,22	85,11	121,67	7,73	39,82	1,23	-	-	-
Med.		798	71,5	120	7,91	42,54	1,06	-	-	-
DP	RL	44,36	43,06	8,13	0,3	4,71	0,28	-	-	-
Assim.		-0,48	1,28	0,88	-1,73	-1,73	1,73	-	-	-
CV		5,59	50,59	6,68	3,82	11,84	22,8	-	-	-
Média	NV	849,27	74,73	76	6,72	25,93	5,91	-	-	-

Med. = mediana; DP = desvio padrão; Assim. = assimetria; CV= coeficiente de variação (%).

Os solos de origem basáltica apresentaram valores de areia, silte e argila da ordem de 379,74 g kg⁻¹, 188,88 g kg⁻¹ e 431,38 g kg⁻¹, respectivamente. Os solos originados do basalto apresentam predominância da fração argila, ou seja, são solos argilosos ou muito argilosos, a exemplo dos Neossolo Litólico, Nitossolo e Latossolos. Neossolo Litólico possui como constituinte da fração areia minerais de fácil intemperização, como Plagioclásio e Olivina, por outro lado aqueles de formação derivada de arenito, cujos minerais intrínsecos são mais resistentes, a exemplo de quartzo presente na fração areia. Os teores de SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ variaram de

15,29%, 38,17% e 19,63%, respectivamente, para os solos oriundos de basalto e áreas limítrofes para arenito.

Para os elementos Si, Al e Fe, determinados pela FRX, foram observados valores 15,20%, 6,37% e 12,96% respectivamente. O conteúdo total do Fe_2O_3 , extraído pelo ataque sulfúrico, que no POP ocorre uma ampla variação de solos, é utilizado no Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (Santos et al., 2018), para indicar os caracteres hipoférricos ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 8\%$); mesoférricos ($8\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 18\%$) e férricos ($18\% < \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 36\%$).

Embora exista ocorrência no Brasil de solos com altos teores de Fe_2O_3 , superior a 36% (Camelo et al., 2018), no POP esses valores não ocorreram. Para Silva et al. (2020) solos férricos no POP seriam encontrados na região geomorfológica das Cuestas basálticas, onde o solo é originado exclusivamente de rochas máficas notadamente os basaltos. Portanto, no POP, na região limítrofe de rochas areníticas e basálticas, os solos são vermelhos e com baixos teores de ferro.

Os solos originados de maior extensão do POP, da formação Vale do Rio do Peixe (Fernandes et al., 2007), possui baixo a médios teores de ferro, hipoférrico e mesoférrico. Ressalta-se a importância de Fe_2O_3 , considerado fortemente em muitas linhas de pesquisa como pedoindicador ambiental (Cornell; Schwertmann, 2003; Camargo et al., 2013; Camargo et al., 2016; Carvalho Filho et al., 2015; Camelo et al., 2018; Poggere et al., 2018; Silva et al., 2020).

A estatística descritiva permitiu observar o comportamento das variáveis para os atributos avaliados. Possivelmente devido à grande variação deste atributo nestes ambientes ilustrados pelos valores de variância e amplitude. Nos atributos físicos,

observou-se assimetria positiva, ou seja, maioria das observações encontram-se entre o valor mínimo e a média da amostra para na maioria dos compartimentos, exceto para os atributos areia no arenito, e argila no basalto, que apresentaram concentração acima da média até valores de máximo (Tabela 1).

Nos atributos químicos, somente o Fe_2O_3 determinado em amostras de basalto apresentou assimetria negativa, o que demonstra que solos com elevada concentração deste óxido, possui comportamento similar. Para os demais atributos químicos, houve predomínio de assimetria positiva, ou seja, concentração dos valores determinados no intervalo entre o valor mínimo e a média, revelando poucas ocorrências de valores determinados no intervalo entre a média e o valor máximo observado. Este comportamento corrobora ao observado por Oliveira et al. (2013) estudando atributos químicos, os quais constataram distribuição simétrica ou com leve assimetria para estes mesmos atributos.

Do conteúdo elementar obtido por FRX dos solos estudados, observa-se que o Al e o Si apresentaram assimetria negativa no ambiente de arenito e o Fe no ambiente de basalto, demonstrando concentração de valores determinados no intervalo entre a média e o valor de máximo. Isto atesta que solos derivados do arenito apresentam grande concentração de Al e Si e aqueles derivados de basalto, abundantes em concentração de Fe.

Com base na classificação de Warrick e Nielsen (1980), o coeficiente de variação (CV%) dos solos de origem arenítica demonstraram alta variabilidade ($\text{CV} > 24\%$) em todos os seus atributos, com exceção da areia, Al e Si ($\text{CV} > 12$ e $< 24\%$). Já os solos de origem basáltica apresentaram alto CV para a maioria dos seus

atributos analisados, com exceção do Al, SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ que apresentaram valores considerados moderados de coeficiente de variação (CV > 12 e < 24%). Os altos coeficientes de variação são justificáveis pelo tamanho da área e grande variabilidade da geologia, visto que no POP há mais de 16 formações geológicas, que confere diferentes ambientes de formação do solo.

2.3.2 Espectroscopia de fluorescência de raios-X e ataque sulfúrico

Os modelos de regressão linear envolvendo os dados de Fe₂O₃ (SDA) versus Fe₂O₃ (FRX) apresentaram valores de R² e R²adj de 0,96 e 0,95, respectivamente, demonstrando adequação da técnica de FRX na predição de valores de óxido de ferro do solo (Figura 2). O Fe₂O₃ extraído pelo método do ataque sulfúrico é utilizado como critério diagnóstico na classificação de solos (Embrapa, 2017) o qual está concentrado, em sua grande maioria, na fração argila dos solos na forma de goethita (Gt, α-FeOOH), hematita (Hm, α-Fe₂O₃), maghemita (Mh, γ-Fe₂O₃) e ferrihidrita (Fe₅HO₈4H₂O). Por sua vez, é possível encontrar na fração areia óxidos-Fe litogênico como a magnetita (Fe₃O₄) (Schaefer et al., 2008, Kampf et al., 2012).

A presença desse mineral nas frações do solo estabelece uma boa relação com os valores de ferro da FRX. Silva et al. (2019) obtiveram bons resultados de ajuste via regressão linear simples (R² = 0,91) para os valores de Fe₂O₃ utilizando FRX em relação à determinação química por ataque sulfúrico, demonstrando boa precisão da técnica na determinação de óxidos-Fe em vários tipos de solo. Os resultados também estão de acordo com os obtidos por Silva et al. (2018) ao comparar os teores Fe₂O₃ obtido por FRX com os resultados da digestão de ácido sulfúrico.

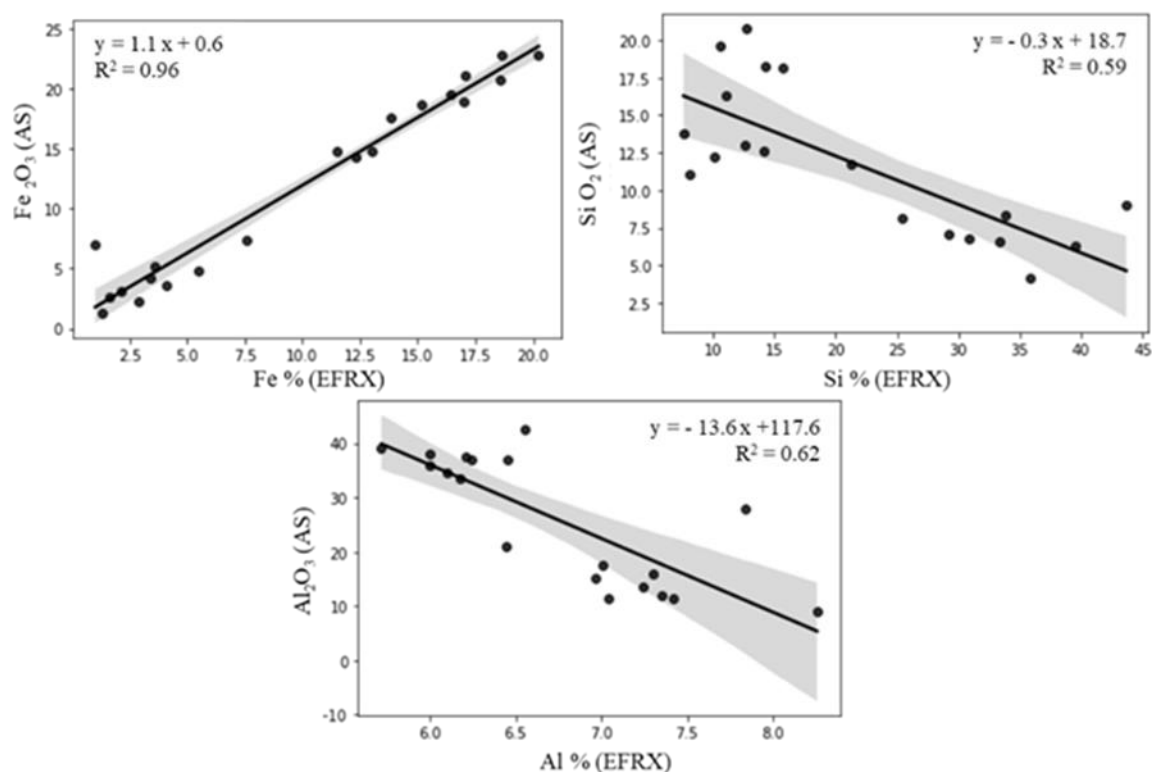


Figura 2. Relação entre teores de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 determinação por ataque sulfúrico (AS) e os teores de Fe, Al, Si obtidos por FRX para amostras de solos no Planalto Ocidental Paulista coletadas da camada 0,0-0,20 m de profundidade.

Silva et al. (2018) também avaliou diferentes formas de preparação de amostra e condições operacionais de FRX em solos, obtendo ajuste adequado de modelo lineares para Fe entre os valores obtidos pela FRX e o ataque sulfúrico. Portanto, esses resultados demonstram o grande potencial de FRX em auxiliar em estudos de classificação de solos em nível taxonômico específico para distinção de latossolos.

Para Al_2O_3 foi obtido ajuste regular da regressão linear de FRX ($R^2 = 0,62$). Os solos do POP são compostos principalmente de quartzo na fração areia, caulinita

e gibbsita e Fe-óxidos (Curi et al., 1990) na fração argila. Desta forma, a maioria do Al presente em tais solos encontra-se em dimensão característica das partículas da fração argila, que é, por sua vez, digerida pelo ataque sulfúrico.

O SiO_2 apresentou valor de ajuste de R^2 de 0,58, embora justifique-se que os teores de Si obtidos pela FRX refletem a composição elementar presente nas frações granulométricas (argila, silte e areia) do solo (Ribeiro et al., 2018), enquanto que o ataque sulfúrico, na proporção molar 1:1 (água; H_2SO_4) é mais efetivo para dissolução de minerais da fração argila (Curi e Kampf, 2012), explicando portanto os menores valores de R^2 dos ajustes para os SiO_2 e Al_2O_3 , visto que uma grande parcela desses óxidos estão na fração mais grosseira do solo, areia e silte (RESENDE et al., 1987).

Tanto o Al_2O_3 quanto o SiO_2 apresentaram um ajuste médio das regressões lineares, diferentes dos observados nos trabalhos de Silva et al. (2019; 2018). Estes autores encontraram valores muito baixos de ajuste por regressão linear para esses óxidos, Al_2O_3 ($R^2 = 0,29$) e (R^2 variando de 0,05 a 0,34) e para SiO_2 ($R^2 = 0,20$) e (R^2 variando de 0,08 a 0,12), respectivamente, nos dois trabalhos. Assim, nossos estudos registram valores superiores de ajuste para os mesmos óxidos. Isto reforça a eficiência do método de FRX na predição de atributos químicos como técnica auxiliar nos levantamentos de solos do Brasil.

Existem fatores que podem atrapalhar à análise de FRX, se não forem levados em consideração, como preparação de amostra, umidade, tempo de leitura, coleta de dados e parâmetros do equipamento (Andrade et al., 2020). O Al e o Si são elementos que estão próximos na tabela periódica, o que influencia a sua determinação precisa. Esses fatores, quando bem ajustados, permite sua melhor determinação (Silva et al.,

2018; Santana et al., 2018; Ribeiro et al., 2018; Weindorf et al., 2014; Stockmann et al., 2016). Sempre que possível, tentou-se controlar esses fatores no sentido de obter maior qualidade nas análises, refletindo diretamente nos valores de Si, Al e Fe determinados.

Assim, reitera-se que este resultado indica que a FRX pode ser utilizada para a caracterização rápida, e a um custo menor e com segurança ambiental, relativamente as técnicas convencionais para extração de óxidos utilizando ácido sulfúrico cujos valores são utilizados no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SBCS).

2.3.3 Concentração do conteúdo elementar obtidos por FRX nas classes de solo em função da textura do solo

Na Figura 3, os vértices do triângulo ou diagrama ternário correspondem às frações granulométricas argila, areia e silte e o interior dos triângulos apresenta a distribuição das amostras por classe de solo (cor), agrupadas de acordo com a concentração de Fe, Si e Al (circunferência), ou seja, quanto maior o raio das esferas, maior a concentração do elemento no solo (Figura 3). Desta forma, a análise revelou variação das classes de solo a partir das concentrações dos elementos estudados (Fe, Si e Al) e classe de textura (argila, silte e areia).

A classe dos Latossolos Vermelhos apresentou as maiores concentrações de Fe (FRX) e estão inseridos na classe textural de argila (Figura 3a), já que possuem textura variando de argilosa a muito argilosa e são solos com altos teores de ferro. Esta característica é atribuída à natureza do material de origem e aos minerais presentes na fração argila desses solos, dentre os quais podem ser encontrados em

maior quantidade de caulinita, gibbsita, goethita, hematita, e em menor quantidade vermiculita, anatásio, rutílio e magnetita

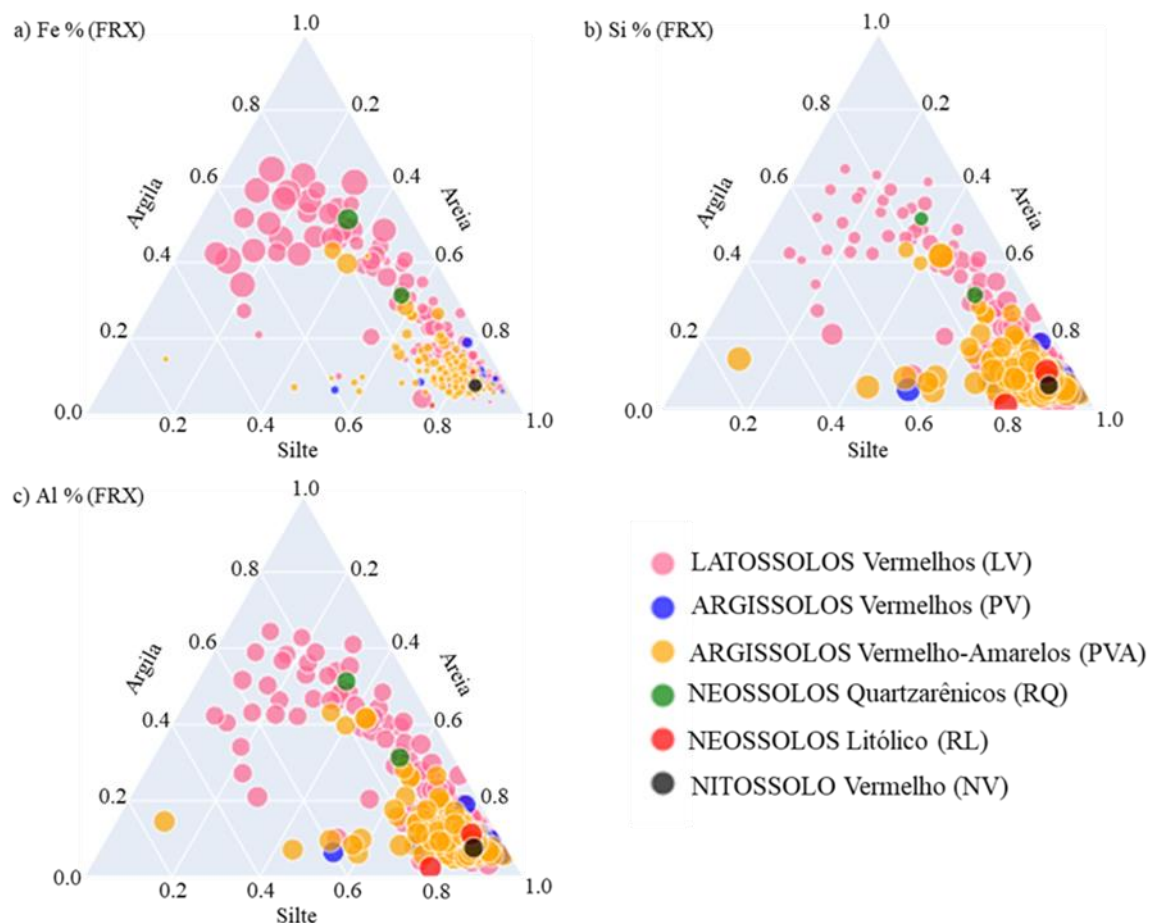


Figura 3. Diagrama ternário de classificação das amostras de solo usadas neste estudo. As amostras são agrupadas de acordo com seu teor de Si, Al, e Fe, encontrado por fluorescência de raios-X para as classes de solo do Planalto Ocidental Paulista.

Os elementos Fe e Al acumulam-se residualmente como óxidos na fração argila dos solos brasileiros à medida que os solos se tornam mais intemperizados, a exemplo dos latossolos vermelhos, incluindo aqueles desenvolvidos a partir de rochas

como o basalto (Kampf et al., 2012; Schaeffer et al., 2008; Curi; Franzmeier, 1984; Scheneider, 1970).

Quanto à distribuição das classes de solo em função dos teores de Si (FRX), pode-se destacar o Argissolo Vermelho-Amarelo, o Argissolo Vermelho, o Neossolo Litólico e o Nitossolo Vermelho, os quais tiveram maior aproximação das classes texturais das frações areia e silte (Figura 3b). A maioria dos solos com maior proximidade de areia são solos desenvolvidos a partir de arenito (Cunha et al., 2005) ou formada a partir de sedimentos arenosos do Quaternário (Silva et al., 2012). Nos latossolos brasileiros quartzo é o mineral predominante na fração areia, seguido por minerais em proporção menor, como magnetita, rutilo e ilmenita (Kampf et al., 2012).

Os Argissolos são bastante intemperizados e desenvolvidos de rochas areníticas, apresentam maiores teores de Si e Al devido à mineralogia característica desses solos, composta por 88,9% de caulinita, além de gibbsita, anatásio, illita e quartzo na fração argila (Queiroz Neto; Pellerin, 1994). A mineralogia predominante da fração silte dos Argissolos é composta basicamente por quartzo (Coelho; Vidal-Torrado, 2003; Moniz e Carvalho, 1973; Soares Junior, 2005). Pode-se observar também os Neossolos Quartzarenicos e Neossolo Litólico próximos à fração areia, pois estes solos são derivados de sedimentos areno-quartzosos, são rasos, pouco desenvolvidos e com a presença de minerais de polimerização denominada de tectossilicada, isto é, resistentes ao intemperismo como, o quartzo e os feldspatos na fração areia.

No POP há ocorrência destas classes de solo com relativa diversidade de materiais de origem (Alho et al., 2007). Já os Neossolos Quartzarênicos são solos

cujos minerais primários na fração areia são constituídos basicamente por quartzo, corroborando assim a distribuição dessas classes de solo próximo ao intervalo textural de areia constatada no triângulo de classificação.

Em relação às classes de solo distribuídas em função dos teores de Al, pode-se constatar a maior concentração das amostras analisadas (Figura 3c). A classe do Latossolo Vermelho, de textura mais argilosa, se manteve mais próximo ao intervalo da fração argila; já as classes de Argissolo Vermelho-Amarelo, Argissolo Vermelho, Neossolo Litólico e Nitossolo Vermelho se mantiveram mais próximo ao intervalo de areia e silte.

As variações das classes de solo em função dos teores de Al refletem às diferenças na composição química e mineralógica dos materiais de origem dos solos analisados. Considerando que o Al provavelmente está mais concentrado nos minerais caulinita, moscovita e gibbsita nos solos de regiões tropicais, seu conteúdo no solo tende a aumentar com o tempo. Vários trabalhos evidenciam as correlações positivas entre Si, Al e Fe determinados por FRX com a textura do solo (Zhu et al., 2011; Wang et al., 2013).

Silva (2019) correlacionando os conteúdos elementares obtidos por FRX e a textura do solo observou que o Fe e o Al se correlacionaram positivamente com o teor de argila, enquanto o SiO_2 correlacionou-se positivamente com o teor de areia. Neste mesmo estudo os dados de FRX foram capazes de prever com precisão os teores de argila, silte e areia dos dados dos solos.

Os resultados apresentados indicam que as classes texturais do solo em um ambiente de homogeneidade litológica, cuja escala é regional, se correlacionam com

a composição química do solo e, portanto, podem ser preditas a partir das leituras elementares diretas da FRX. Este estudo examinou a relação entre a textura do solo e a composição química em uma grande área, como o POP, corroborando os trabalhos de Zhu et al. (2011) e Kampf et al. (2012).

2.3.4 Análises de componentes principais – ACP

Os resultados da ACP mostram que o primeiro componente principal (CP1) explica 85% da variância total das propriedades dos solos estudados, enquanto o segundo componente principal (CP2) explicou apenas 7,1%, confirmando adequação da técnica, já que mais de 80% da variação total dos dados ficou concentrada nos dois primeiros componentes principais (Jolliffe, 1980). A ACP busca encontrar aquelas variáveis correlacionadas a cada autovetor (componentes principais), o que explica as correlações entre elas (Tabela 2).

Tabela 2. Correlação entre os atributos avaliados e as componentes extraídas da análise componentes principais (ACP).

Atributos	CP1	CP2	CP3	CP4
Areia	-0.918	0.268	-0.224	0.172
Argila	0.951	-0.134	0.084	0.140
Fe	0.936	-0.184	-0.203	0.146
Al	0.870	0.454	0.167	0.063
Si	-0.932	-0.161	0.258	0.179

Os autovalores são organizados em ordem decrescente de valor; sendo assim, a maior parte da variância dos atributos considerados é explicada pelo CP1, que retém a maior quantidade da variância original (maior autovalor). O segundo maior

autovalor explica a segunda maior quantidade de variância (após excluir a já considerada em CP1) e, assim, sucessivamente (Hair et al., 2005).

A ACP foi realizada com os teores de Al, Fe e Si, bem como os atributos argila e areia (Tabela 2). Atributos com correlações de mesmo sinal agem de forma direta, e sinais contrários, de forma inversa. Na CP1, têm-se: Fe e argila com sinais negativos, e Al, Si e areia, com sinais positivos. Observa-se que a CP1, que explica a maior porcentagem da variação total dos solos estudados, é caracterizada pela composição elementar, atribuída à mineralogia e pela granulometria do solo. O Al contribuiu nos dois componentes, pois apresentou autovetor positivo na CP1 e negativo na CP2, com valores aproximados. Porém, ressalta-se que a CP2 explicou apenas 7,1% da variação dos solos estudados.

A representação gráfica biplot (CP1 versus CP2) apresenta a distribuição das amostras de solo. Neste biplot, é possível visualizar as variáveis que mais contribuíram para explicar as variações nas classes de solo, classificadas até o segundo nível categórico, associado à classificação da textura e dos teores de óxidos de ferro, segundo o Sistema Brasileiro de Classificação do Solo (Embrapa, 2018). A areia, Si e Al foram as variáveis que permitiram identificar as classes de solo PVA, PV, RL, RQ (Figura 4a), localizados do lado direito da CP1 (associações diretas), o que é justificado pela textura média a arenosa e pela mineralogia da fração areia destas classes de solo, compostas por altos teores de quartzo e, conseqüentemente, por altos teores de Si.

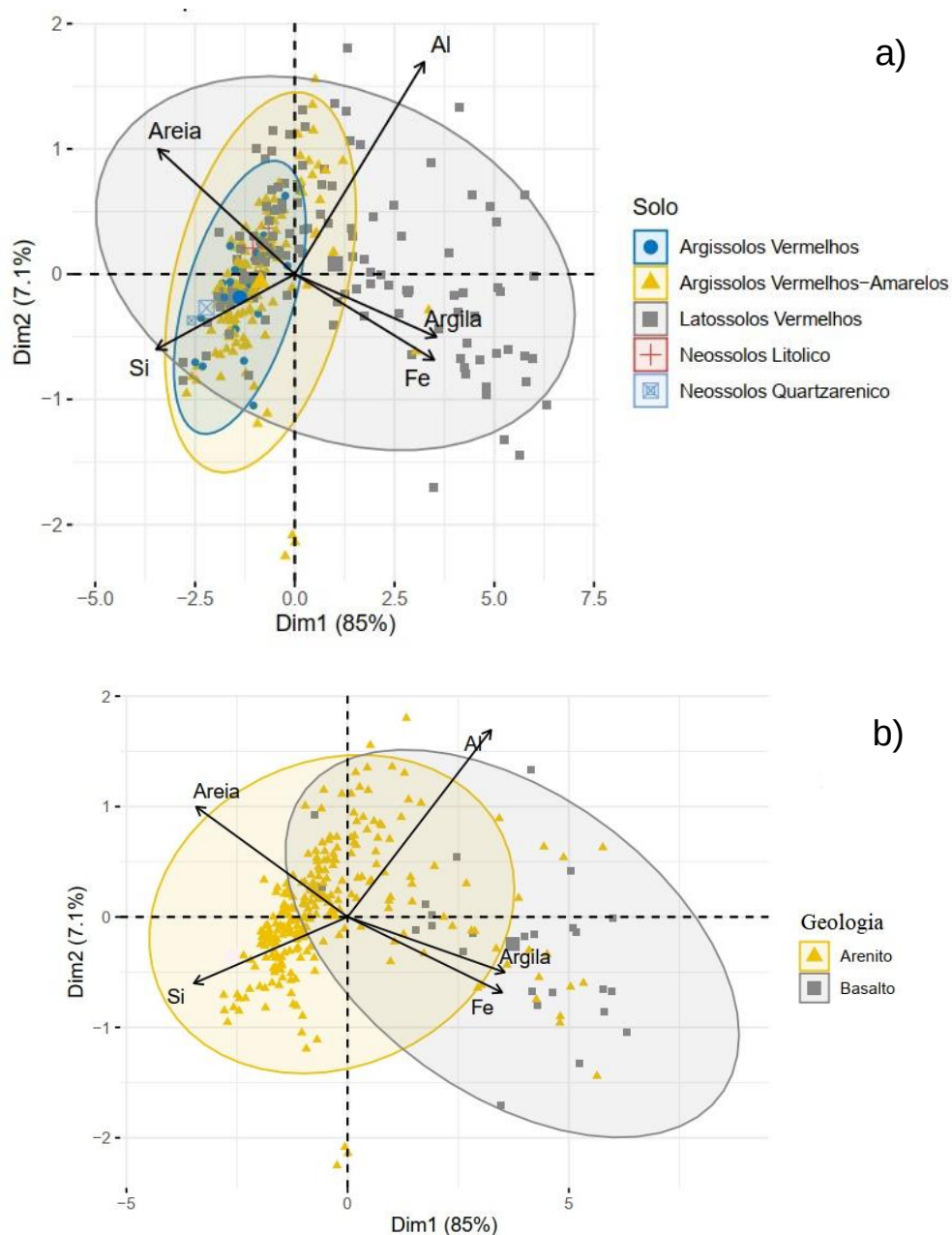


Figura 4. Gráfico biplot da distribuição das classes de solo (a) e da geologia (b) a partir das variáveis argila, areia, Fe, Al e Si determinada por FRX nos solos derivados do basalto e arenito no Planalto Ocidental Paulista.

Enquanto do lado esquerdo da CP1, os atributos responsáveis pela identificação das amostras de solo, classificada como Latossolo Vermelho, foram argila (-0,42) e Fe (-0,43). Estes resultados estão de acordo com a textura argilosa e à mineralogia mais oxídica destes solos. Porém, observam-se algumas amostras de solo classificadas como PVA do lado esquerdo do gráfico do eixo da CP1 e amostras classificadas como LV do lado direito do eixo da CP1. Isto pode ser explicado devido à variação mineralógica do material de origem, principalmente das rochas areníticas.

As amostras de solo posicionadas do lado esquerdo da CP1 apresentaram maior dispersão em relação às amostras presentes do lado direito deste mesmo eixo. Este comportamento de variação deve-se ao fato destas estarem em uma fase de transição arenito/basalto, e isto também pode explicar a ocorrência de amostras de solo classificadas como LV, com teores médios de argila e de óxidos-Fe, posicionadas do lado esquerdo da CP1. Portanto, a ACP permitiu uma discriminação das classes de solos no nível categórico estudado.

Van Dam (2008) utilizou a FRX para quantificar e analisar a composição química das amostras de solo com as características magnéticas e mineralógicas de solos ricos em Fe, desenvolvidos em substrato basáltico, no Havaí. Este autor concluiu que, a partir dos dados de FRX, o Fe teve uma variação de 13% nas amostras estudadas, mostrando que o grau de desenvolvimento do solo é acompanhado por um aumento gradual no teor de Fe dos solos, corroborando os achados do presente trabalho.

Na Figura 4b, observa-se a distribuição das amostras de solo no plano bidimensional formado pelas CP1 e CP2, classificados segundo as formações

geológicas de origem dos solos estudados. Observa-se que houve separação pela ACP entre a maioria das amostras de solo de origem arenítica das Formações VRP e das amostras de solo de origem basáltica da Formação Serra Geral. As amostras de solo de origem basáltica foram posicionadas do lado esquerdo da CP1, onde são direcionados os vetores do Fe e argila.

Estes resultados são explicados devido ao fato desses solos serem originados de rochas vulcânicas, ricos em minerais ferromagnesianos com predomínio de minerais opacos, como ilmenita e magnetita litogênicas, maghemita, goethita e hematita pedogênicas, ou seja, formadas em condições de solo, com menor ocorrência de minerais silicatados (Ker, 1997). As rochas basálticas são associadas a minerais de ferro, uma vez que ambos apresentam formação geoquímica semelhante (Bellieni, 1984; Soubrand-Colin et al., 2009). Resultados semelhantes foram encontrados por Machado (2005) em solos originados de rochas da Formação Serra Geral.

Os solos originados de rochas areníticas apresentam maiores teores de Si e areia, como foi confirmado pelo posicionamento da maioria das amostras de solo de origem arenítica, do lado direito da CP1 e próximas aos autovetores do Si, Al, e areia. A Formação VRP apresenta porções de arenitos entrelaçados que repousam sobre o basalto, já a Formação SG apresentam estratificação cruzada, intercalada por camadas de lamitos argilosos (Soares et al., 1980). Assim, alguns arenitos desta formação apresentam influência de sedimentos basálticos, originando solos mais argilosos e com maiores teores de óxidos de ferro, justificando a presença desta formação do lado esquerdo da CP1.

A FRX mostra-se uma técnica rápida e não destrutiva para caracterização de classes de solo e formações geológicas. Aliada à análise multivariada, facilita a caracterização dos solos do POP. Isto vem corroborar os resultados de Kaniu et al. (2015), que sugerem a importância da combinação dos resultados obtidos por XRF e análises multivariadas na caracterização direta e rápida de muitas amostras para fins de levantamento e classificação de solos.

2.3.5 Geoestatística: variabilidade espacial dos atributos por diferentes técnicas

A variabilidade espacial dos atributos foi caracterizada por semivariogramas que apresentaram modelos esférico, gaussiano e exponencial (Figuras 5a-c). A modelagem esférica tem sido comumente utilizada para descrever a variabilidade dos atributos do solo com variações mais abruptas, enquanto a gaussiana caracteriza mudanças mais suaves (Isaaks; Srivastava, 1989; Oliver; Webster, 2014). A partir disso, pode-se inferir que o contraste dos materiais de origem influenciou distintamente no comportamento espacial do Fe, Si e Al no Planalto Ocidental Paulista.

O grau de dependência espacial ($[C_0 / (C_0 + C_1)] \times 100$) foi classificado como moderado ($[C_0 / (C_0 + C_1)]$ entre 25 e 75%) para Si e Al e forte ($[C_0 / (C_0 + C_1)] < 25\%$) para Fe (Figura 5a-c). É possível inferir que o Al é o atributo que apresenta mudanças mais bruscas e por consequência apresenta menor alcance. Tal fato pode ser atribuído a pequena variabilidade do atributo o que maximiza as pequenas mudanças de concentrações do mineral. O Si foi o mineral que apresentou o ajuste de transição mais lenta, portanto seu alcance se mostra maior. Porém foi o que apresentou maior erro, fato associado à sua amplitude de variabilidade, que foi a maior dentre os

elementos avaliados. O elemento Fe se ajustou melhor a um modelo de transição intermediária.

Dependência especial moderada e forte é um fator intrínseco no material parental (Isaaks; Srivastava, 1989). Neste caso, é possível afirmar que a variabilidade espacial do Fe total refletiu melhor o contraste de óxidos-Fe do basalto e arenito, sendo assim as características da rocha foi o fator decisivo, conforme supracitado por Silva et al. (2020) e Mello et al. (2020). Os valores de R^2 obtidos a partir de ajustes de modelo e validação de semivariograma indicaram que os modelos explicaram a variação dos semivariogramas experimentais, responsáveis por mais de 90% de explicação da variabilidade espacial dos atributos avaliados.

Nos mapas elaborados é possível notar que a variabilidade dos atributos acompanha representação da geologia apresentada na Figura 1. O Fe mostrou-se mais concentrado em zonas de ocorrência de rochas basálticas (Schaeffer et al., 2008; Silva et al., 2020; Silvero et al., 2019). Já o mapa de Si apresenta o comportamento oposto, as maiores concentrações são observadas em áreas de rochas areníticas (Schaeffer et al., 2008). O Al, mesmo com pouca variação, apresenta menores concentrações em zonas de rochas basálticas quando comparadas com as áreas de arenito. Com base nos mapas é possível observar ainda as zonas de transição entre as duas geologias que se mostram muito latentes em todos os elementos.

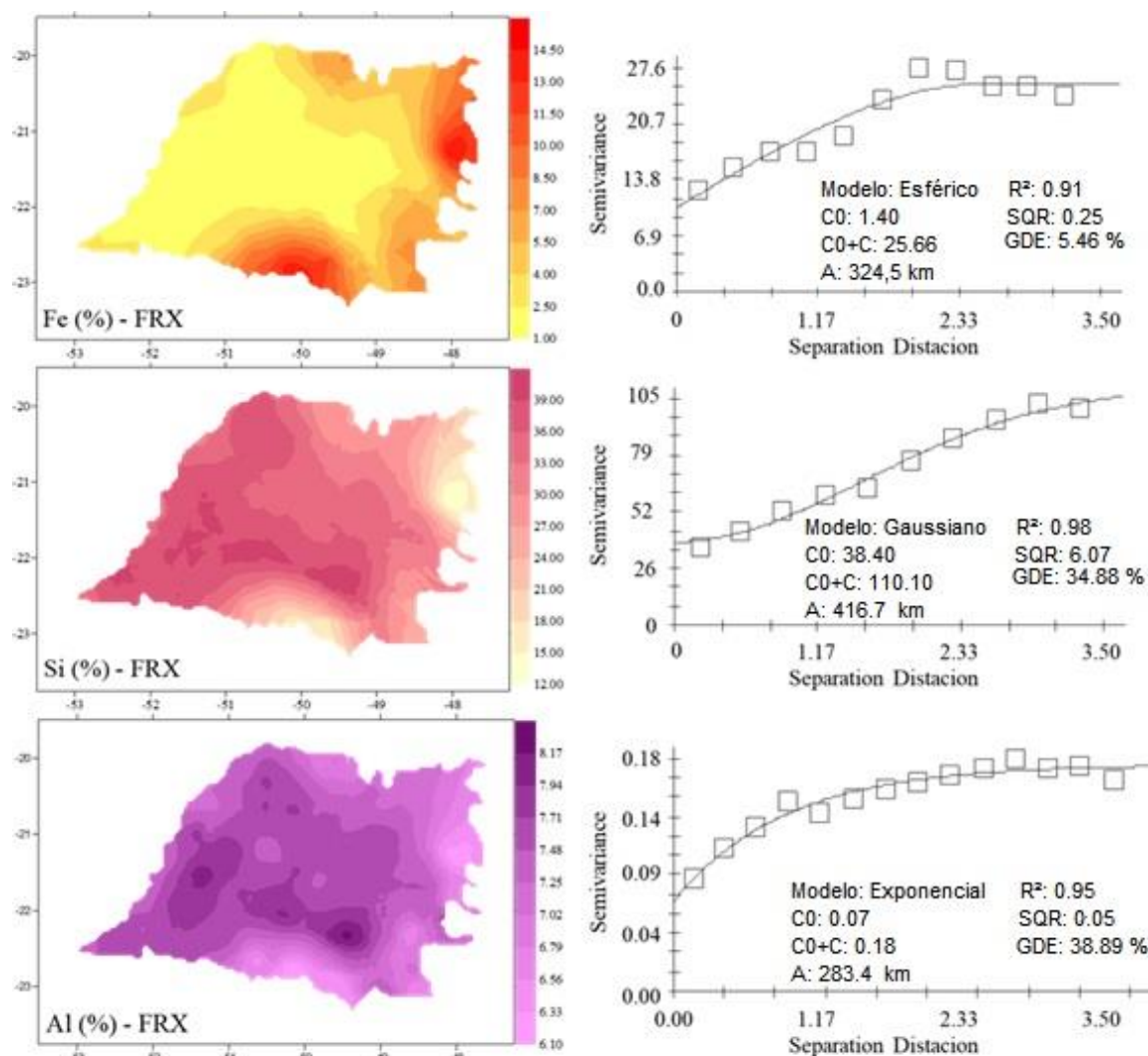


Figura 5. Padrão espacial dos atributos (a) ferro, (b) silício e (c) alumínio e seus respectivos parâmetros de modelagem dos semivariogramas, para camada 0–0,20 m dos solos derivados de basalto e arenito no Planalto Ocidental Paulista. C_0 =; $C_0 + C_1$; A = alcance (m), GDE = grau de dependência espacial.

Maiores porcentagens de Al podem ser vistas nos solos mais intemperizados, o que pode ser explicado pela característica oxídica da fração argila destes solos. O Al apresentou o menor alcance (283 km), justificando o ajuste ao modelo exponencial.

Dentre os modelos, este é o que melhor se ajusta para os atributos do solo, indicando maior variabilidade dos dados (Bahia et al., 2015; Isaaks; Srivastava, 1989; Camargo, 1998; Fernandes et al., 2020). Os teores de Fe, Si e Al são expressos na forma de óxidos e são amplamente utilizados na classificação de solos em nível de Grande Grupo (Embrapa, 2018). Porém, a determinação é realizada pela análise via digestão utilizando ácido sulfúrico, um método com elevada demanda de tempo, recursos e de riscos para os laboratoristas e o meio ambiente.

O avanço de estudos utilizando informações sobre os teores de Fe, Si e Al obtidos por métodos indiretos, como FRX, sinaliza para um avanço na caracterização detalhada de solos e na delimitação de áreas homogêneas para fins de manejo específico mais precisos. Estas áreas de manejo podem estar muito próximas do enquadramento do nível de séries do Sistema Brasileiro de Classificação do solo (Teshahunegn et al., 2011; Silveiro et al., 2019; Barbosa et al., 2019).

Conclusões

A fluorescência de raios X permite a quantificação do teor total de Fe, Si e Al dos solos originados de complexos litológicos no Planalto Ocidental Paulista.

O teor total de Si, Fe e Al determinado por FRX mostrou-se eficiente para ser considerado atributo pedo-indicador seguro da atribuição de origem dos solos do POP as rochas basálticas e areníticas.

O comportamento espacial dos teores de Fe, Si e Al obtidos pela FRX auxiliam na identificação e mapeamento de compartimentos geológicos e pedológicos e de áreas de manejo específico no POP.

2.4 Referências Bibliográficas

Azevedo AAB, Pressinotti MMN, Massoli M (1981) Estudos sedimentológicos das formações Botucatu e Pirambóia na região de Santa Rita do Passa Quatro, SP. **Revista do Instituto Geológico**, 2:31-38.

Andrade R, Faria WM, Silva SHG, Chakraborty S, Weindorf DC, Mesquita LF, Guilherme LRG, Curi N (2020a) Prediction of soil fertility via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry and soil texture in the Brazilian Coastal Plains. **Geoderma**, 357:113960. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.113960.

Andrade R, Silva SHG, Weindorf DC, Chakraborty S, Faria WM, Mesquita LF, Guilherme LRG, Curi N (2020b) Assessing models for prediction of some soil chemical properties from portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry data in Brazilian Coastal Plains. **Geoderma**, 357:113957. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.113957.

Andrade R, Silva SHG, Faria WM, Poggere GC, Barbosa JZ, Guilherme LRG, Curi N (2020c) Proximal sensing applied to soil texture prediction and mapping in Brazil. **Geoderma Regional**, 23:e00321. DOI: 10.1016/j.geodrs.2020.e00321.

Acree, A., Weindorf, D. C., Paulette, L., van Gestel, N., Chakraborty, S., Man, T., ... & Prieto, J. L. (2020). Soil classification in Romanian catenas via advanced proximal sensors. *Geoderma*, 377, 114587.

Bahia ASR de S, Marques Junior J, Panosso AR, Camargo LA, Siqueira DS, Teixeira DB, La Scala Junior N (2015) Field-scale spatial correlation between contents of iron oxides and CO₂ emission in an Oxisol cultivated with sugarcane. **Scientia Agricola**, 72:157–166. DOI: 10.1590/0103-9016-2014-0142.

Bellieni CP, Marques LS, Melfi AJ, Piccirillo EM, Nardy AJR, Roisenberg A (1984) High- and low-TiO₂ flood basalts from the Paraná plateau (Brazil): petrology and geochemical aspects bearing on their mantle origin. **Neues Jahrbuch für Mineralogie**, 150:273-306. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/283970386_High-_and_low-TiO2_flood_basalts_from_the_Parana_plateau_Brazil_petrology_and_geochemical_aspects_bearing_on_their_mantle_origin>. Acesso em: 21 de dez. 2021.

Camargo LA, Marques Junior J, Pereira GT (2013) Mineralogy of the clay fraction of Alfisols in two slope curvatures: III – Spatial variability. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 37:295–306. DOI: 10.1590/S0100-06832013000200001.

Camargo LA, Marques Junior J, Pereira GT, Alleoni LRF, Bahia ASRS, Teixeira DDB (2016) Pedotransfer functions to assess adsorbed phosphate using iron oxide content and magnetic susceptibility in an Oxisol. **Soil Use and Management**, 32:172–182. DOI: 10.1111/sum.12255.

Camargo ECG (1998) Geoestatística: fundamentos e aplicações. In: Camargo ECG (Ed.) **Geoprocessamento para projetos ambientais**. São José dos Campos: INPE, 1-36. Disponível em: <http://www.dpi.inpe.br/gilberto/tutoriais/gis_ambiente/>. Acesso em: 12 de set. 2021.

Cambardella CA, Moorman TB, Novak JM, Parkin TB, Karlen DL, Turco RF, Konopka AE (1994) Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. **Soil Science Society of America Journal**, 58:1501-1511. DOI: 10.2136/sssaj1994.03615995005800050033x.

Carvalho Filho A, Inda AV, Fink JR, Curi N (2015) Iron of diferente lithological origin in ferriferous quadrilateral (Minas Gerais, Brazil). **Applied Clay Science**, 118:1–7. DOI:10.1016/j.clay.2015.08.037.

Camelo DDL, Ker JC, Fontes MPF, Costa ACSD, Corrêa MM, Leopold M (2018) Mineralogy, magnetic susceptibility and geochemistry of Fe-rich Oxisols developed from several parent materials. **Scientia Agricola**, 75:410-419. DOI: 10.1590/1678-992X-2017-0087.

Cornell RM, Schwertmann U (2003) **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses** (2. Ed) Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, Weinheim. 71p.

Montanari R, Marques Júnior J, Campos MCC, Souza ZMD, Camargo LA (2010) Caracterização mineralógica de Latossolos em diferentes feições do relevo na região de Jaboticabal, SP. **Revista Ciência Agronômica**, 41:191-199. DOI: 10.1590/S1806-66902010000200004.

Camargo LA, Marques Júnior, J, Pereira GT, Horvat RA (2008) Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo: I- mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:2269-2277. DOI: 10.1590/S0100-06832008000600006.

Curi N, Franzmeier DP (1987) Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some Oxisols in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, 51:153-158. DOI: 10.2136/sssaj1987.03615995005100010033x.

Curi N, Kämpf N (2012) Caracterização do solo. In: Ker JC, Curi N, Schaefer CEGR, Vidal-Torrado P (Eds.) **Pedologia: fundamentos**. SBCS, Viçosa, MG. p.147-170.

Curi N, Franzmeier DP (1984) Toposequence of Oxisols from the central plateau of Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, 48:341-346. DOI: 10.2136/sssaj1984.03615995004800020024x.

Cunha P, Marques Jr J, Curi N, Pereira GT, Lepsch IF (2005) Superfícies geomórficas e atributos de Latossolos em uma seqüência arenítico-basáltica da região de Jaboticabal (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 29:81-90.

Campos MCC, Montanari R, Marques Junior J, Pereira GT, Souza ZM (2012) Caracterização de Argissolos em diferentes segmentos de vertente na região de Jaboticabal, SP. **Amazonian Journal of Agricultural and Environmental Sciences**, 55:251-259. DOI: 10.4322/rca.2012.072.

Campos MCC, Marques Junior J, Pereira GT, Montanari R, Camargo LA (2007) Relações solo-paisagem em uma litossequência arenito-basalto na região de Pereira Barreto, SP. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 31:519-529.

Coelho MR, Vidal-Torrado P (2003) Caracterização e gênese de perfis plínticos desenvolvidos de arenito do Grupo Bauru: II-mineralogia. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 27:495-507. DOI: 10.1590/S0100-06832003000300011.

Cunha P, Marques Junior J, Curi N, Pereira GT, Lepsch IF (2005) Superfícies geomórficas e atributos de Latossolos em uma topossequência arenítico-basáltica da região de Jaboticabal (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 29:81-90.

Dinkins DP, Jonessoil C (2008) Sampling Strategies. **Agriculture and Natural Resources (Fertilizers)**, Montana University, 4(08):MT200803AG. Disponível em: <<https://gardenguide.montana.edu/apps/montguide/guides/pdfguides/MT200803AG.pdf>>. Acesso em: 21 de dez. 2021.

Dent JB, Blackie MJ (1979) **Systems Simulation in Agriculture**. Applied Science, London. 180p.

Duda, B. M., Weindorf, D. C., Chakraborty, S., Li, B., Man, T., Paulette, L., & Deb, S. (2017). Soil characterization across catenas via advanced proximal sensors. *Geoderma*, 298, 78-91.

Demattê JAM, Moreti D, Vasconcelos ACFD, Genú AM (2005) Uso de imagens de satélite na discriminação de solos desenvolvidos de basalto e arenito na região de Paraguaçu Paulista. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 40: 697-706.

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2016) **Programa Nacional de Solos do Brasil – PronaSolos**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1054924/programa-nacional-de-solos-do-brasilpronasolos>> Acesso em: 26 de Jan. 2020).

Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2017). Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. (3. ed.) Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 574p.

Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2018) Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de solos**. (5. ed.) Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 353p.

Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (1997). **Manual de métodos de análise de solo**. (2. ed.) Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 212p.

Embrapa - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2013) Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. (3. ed.) Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 353p.

Espindola CR (2008) **Retrospectiva crítica sobre a pedologia**: um repasse bibliográfico. Editora da UNICAMP.

Frogbrook ZL, Oliver MA (2007) Identifying management zones in agricultural fields using spatially constrained classification of soil and ancillary data. **Soil Use and Management**, 23:40-51. DOI: 10.1111/j.1475-2743.2006.00065.x.

Fernandes LA, Coimbra AM (1994) O Grupo Caiuá (Ks): revisão estratigráfica e contexto deposicional. **Brazilian Journal of Geology**, 24:164-176.

Fernandes RBA, Barrón V, Torrent J, Fontes MPF (2004) Quantificação de óxidos de ferro de Latossolos brasileiros por espectroscopia de refletância difusa. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 28:245-257. DOI: 10.1590/S0100-06832004000200003.

Fernandes K, Marques Junior J, de Souza Bahia ASR, Dematte JA, Ribon AA (2020) Landscape-scale spatial variability of kaolinite-gibbsite ratio in tropical soils detected

by diffuse reflectance spectroscopy. **Catena**, 195:104795. DOI: 10.1016/j.catena.2020.104795.

Fernandes LA, Ribeiro CMM (2015) Evolution and palaeoenvironment of the Bauru Basin (upper Cretaceous, Brazil). **Journal of South American Earth Sciences**, 61:71-90. DOI: 10.1016/j.jsames.2014.11.007.

Fernandes LA, de Castro AB, Basilici G (2007) Seismites in continental sand sea deposits of the late Cretaceous Caiua Desert, Bauru Basin, Brazil. **Sedimentary Geology**, 199:51-64. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2005.12.030.

Gozukara, G., Hartemink, A. E., & Zhang, Y. (2021). Soil Catena Characterization using pXRF and Vis-NIR Spectroscopy in Northwest Turkey. *Eurasian Soil Science*, 54(1), S1-S15.

Hair JF, Black WC, Babin BJ, Anderson RE, Tatham RL (2005) **Análise multivariada de dados**. (5. ed.) Porto Alegre: Bookman. 594p.

Hair JF, Black WC, Babin BJ, Anderson RE, Tatham RL (2009) **Análise multivariada de dados**. (6. ed.) Porto Alegre: Bookman. 688p.

Horta, A., Azevedo, L., Neves, J., Soares, A., & Pozza, L. (2021). Integrating portable X-ray fluorescence (pXRF) measurement uncertainty for accurate soil contamination mapping. *Geoderma*, 382, 114712.

Horta, A., Malone, B., Stockmann, U., Minasny, B., Bishop, T. F. A., McBratney, A. B., & Pozza, L. (2015). Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: a prospective review. *Geoderma*, 241, 180-209.

Isaaks EH, Srivastava, RM (1989) **An introduction to applied geostatistics**. New York, Oxford University Press. 561p.

Jolliffe IT (1982) A note on the use of principal components in regression. **Journal of the Royal Statistical Society: Series C (Applied Statistics)**, 31:300-303. DOI: 10.2307/2348005.

Kämpf N, Marques Junior J, Curi N (2012) Mineralogia de Solos Brasileiros. In: **Pedologia fundamentos**. SBCE, Viçosa, MG, Brasil. p. 81-146.

Kaniu MI, Angeyo KH, Mwala AK, Mangala MJ (2012) Direct rapid analysis of trace bioavailable soil macronutrients by chemometrics-assisted energy dispersive X-ray fluorescence and scattering spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 729:21-25. DOI: 10.1016/j.aca.2012.04.007.

Kaniu MI, Angeyo KH (2015) Challenges in rapid soil quality assessment and opportunities presented by multivariate chemometric energy dispersive X-ray fluorescence and scattering spectroscopy. **Geoderma**, 241:32-40. DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.10.014.

Kilbride, C., Poole, J., & Hutchings, T. R. (2006). A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP–OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. *Environmental Pollution*, 143(1), 16-23.

Ker JC (1997) **Latossolos do Brasil**: uma revisão. *Geonomos*, 5. DOI: 10.18285/geonomos.v5i1.187.

Liu Y, Lv J, Zhang B, Bi J (2013) Spatial multi-scale variability of soil nutrients in relation to environmental factors in a typical agricultural region, Eastern China. **Science of the Total Environment**, 450:108-119. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.01.083.

Marques Junior J, Alleoni LRF, Teixeira DDB, Siqueira DS, Pereira GT (2015) Sampling planning of micronutrients and aluminium of the soils of São Paulo, Brazil. **Geoderma Regional**, 4:91-99. DOI: 10.1016/j.geodrs.2014.12.004.

de Mello DC, Demattê JA, Silvero NE, Di Raimo LA, Poppiel RR, Mello FA, Souza AB, Safanelli JL, Resende MEB, Rizzo R (2020) Soil magnetic susceptibility and its relationship with naturally occurring processes and soil attributes in pedosphere, in a tropical environment. **Geoderma**, 372:114364. DOI: 10.1016/j.geoderma.2020.114364.

Mendonça-Santos ML, dos Santos HG (2006) O estado da arte do mapeamento do solo brasileiro e as perspectivas do mapeamento digital do solo. **Desenvolvimentos em ciência do solo**, 31:39-601.

Minasny B, Hartemink AE (2011) Predicting soil properties in the tropics. **Earth-Science Reviews**, 106(1):52-62. DOI: 10.1016/j.earscirev.2011.01.005.

Moniz AC, Carvalho A (1973) Sequência de evolução de solos derivados do arenito Bauru e de rochas básicas da região noroeste do estado de São Paulo. **Bragantia**, 32:309-335.

Mitchell PL (1997) Misuse of regression for empirical validation of models. **Agricultural Systems**, 54:313-326. DOI: 10.1016/S0308-521X(96)00077-7.

Ogburn D, Sillar B, Sierra JC (2013) Evaluating effects of chemical weathering and surface contamination on the in situ provenance analysis of building stones in the Cuzco region of Peru with portable XRF. **Journal of Archaeological Science**, 40:1823-1837. DOI: 10.1016/j.jas.2012.09.023.

Oliveira JB, Camargo MD, Rossi M, Calderano Filho B (1999) **Mapa pedológico do Estado de São Paulo**: legenda expandida (No. 631.498161 M297). Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, Campinas, SP (Brasil). Centro Nacional de Pesquisa de Solos Instituto Agronômico, Campinas, SP (Brasil), 64p.

Oliveira JF, Brossard M, Vendrame PRS, Mayi III S, Corazza EJ, Marchao RL, de Fátima Guimarães M (2013) Soil discrimination using diffuse reflectance Vis–NIR spectroscopy in a local toposequence. **Comptes Rendus Geoscience**, 345:446-453. DOI: 10.1016/j.crte.2013.12.001.

Oliver MA, Webster R (2014) A tutorial guide to geostatistics: Computing and modelling variograms and kriging. **Catena**, 113:56-69. DOI: 10.1016/j.catena.2013.09.006.

Poggere GC, Inda AV, Barrón V, Kämpf N, Brito ADB, Barbosa JZ, Curi N (2018) Maghemite quantification and magnetic signature of Brazilian soils with contrasting parent materials. **Applied Clay Science**, 161:385–394. DOI: 10.1016/j.clay.2018.05.014.

Padarian J, Minasny B, McBratney AB (2015) Using Google's cloud-based platform for digital soil mapping. **Computers & geosciences**, 83:80-88. DOI: 10.1016/j.cageo.2015.06.023.

Parsons C, Grabulosa EM, Pili E, Floor GH, Roman-Ross G, Charlet L (2013) Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: considerations for sample preparation and measurement conditions. **Journal of Hazardous Materials**, 262:1213-1222. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.001.

Queiroz Neto JP, Pellerin J (1994) Solos e relevo no alto vale do rio do Peixe – Oscar Bressane (São Paulo – Brasil). **Revista do Departamento de Geografia**, 7:25-34. DOI: 10.7154/RDG.1994.0007.0002.

R Core Team (2019) **R**: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

Ribeiro BT, Weindorf DC, Silva BM, Tassinari D, Amarante LC, Curi N, Guilherme LRG (2018) The Influence of Soil Moisture on Oxide Determination in Tropical Soils via Portable X-ray Fluorescence. **Soil Science Society of America Journal**, 82:632-644. DOI: 10.2136/sssaj2017.11.0380.

Silva SHG, Silva EA, Poggere GC, Pádua Junior AL, Gonçalves MGM, Guilherme LRG, Curi N (2019) Modeling and prediction of sulfuric acid digestion analyses data from PXRF spectrometry in tropical soils. **Scientia Agricola**, 77:e20180132. DOI: 10.1590/1678-992X-2018-0132.

Santana MLT, Ribeiro BT, Silva SHG, Poggere GC, Guilherme LRG, Curi N (2018) Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer. **Soil Research**, 56:648-655. DOI: 10.1071/SR18099.

Schwertmann UTRM, Taylor RM (1989) Iron oxides. In: Dixon, JB, Weed SB (Eds.) Minerals in soil environments. **Soil Science Society of American Journal**, 1:379-438. DOI: 10.2136/sssabookser1.2ed.c8.

Schaefer CEGR, Fabris JD, Ker JC (2008) Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, 43:137-154. DOI: 10.1180/claymin.2008.043.1.11.

Santos HG, Jacomine PKT, Anjos, LHC, Oliveira VA, Lumbrreras JF, Coelho MR, Almeida JA, Araujo Filho JC, Oliveira JB, Cunha TJF (2018) **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. (5. ed.) Revista e Ampliada, Brasília: Embrapa, 353p.

Schneider A (1970) Vulcanismo basáltico da Bacia do Paraná: perfil Foz do Iguaçu-Serra da Esperança. In: XXIV Cong. Bras. Geol. Brasília. **Anais...** Sociedade Brasileira de Geologia.

Shackley MS (2012) Portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF): the good, the bad, and the ugly. **Archaeology Southwest Magazine**, 26:1-8.

Shepherd KD, Walsh MG (2002) Development of reflectance spectral libraries for characterization of soil properties. **Soil science society of America Journal**, 66:988-998. DOI: 10.2136/sssaj2002.9880.

Silva ARD, Souza Junior IGD, Costa ACSD (2010) Suscetibilidade magnética do horizonte B de solos do Estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 34:329-338.

Silva Junior JFD, Marques Junior J, Camargo LA, Teixeira DDB, Panosso AR, Pereira GT (2012) Simulação geoestatística na caracterização espacial de óxidos de ferro em diferentes pedoformas. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 36:1690-1703.

Silva LS, Marques Junior J, Barrón V, Gomes RP, Teixeira DDB, Siqueira DS, Vasconcelos V (2020) Spatial variability of iron oxides in soils from Brazilian sandstone and basalt. **Catena**, 185:104258. DOI: 10.1016/j.catena.2019.104258.

Silvero NEQ, Siqueira DS, Coelho RM, Ferreira Junior DDC, Marques Junior J (2019) Protocol for the use of legacy data and magnetic signature on soil mapping of São Paulo central west, Brazil. **Science of The Total Environment**, 693:133463. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.269.

Siqueira DS, Marques Junior J, Pereira GT, Barbosa RS, Teixeira DB, Peluco RG (2014) Sampling density and proportion for the characterization of the variability of Oxisol attributes on different materials. **Geoderma**, 232:172-182. DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.04.037.

Soares Junior AA (2005) Argilominerais de um Argissolo Vermelho Distrófico arênico, na região de Marília-SP. In: Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, Piracicaba, 13, **Anais...** Piracicaba: ESALQ. 1 CD ROM.

Soares PC, Landim PMB, Fúlfaro VJ, Sobreiro Neto AF (1980) Ensaio de caracterização estratigráfica do Cretáceo no Estado de São Paulo: Grupo Bauru. **Revista Brasileira de Geociências**, 10:177-185.

Soubrand-Colin M, Horen H, Courtin-Nomade A (2009) Mineralogical and magnetic characterisation of iron titanium oxides in soils developed on two various basaltic rocks under temperate climate. **Geoderma**, 149:27-32. DOI: 10.1016/j.geoderma.2008.11.018.

Stockmann U, Cattle SR, Minasny B, McBratney AB (2016a) Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis. **Catena**, 139:220-231. DOI: 10.1016/j.catena.2016.01.007.

Stockmann U, Jang HJ, Minasny B, McBratney AB (2016b) The Effect of Soil Moisture and Texture on Fe Concentration Using Portable X-Ray Fluorescence Spectrometers. In: Hartemink A, Minasny B (Eds.) **Digital Soil Morphometrics**. Progress in Soil Science. Springer, Cham. 63-71. DOI: 10.1007/978-3-319-28295-4_5.

Teixeira DDB, Bicalho EDS, Panosso AR, Cerri CEP, Pereira GT, Scala Junior NL (2013) Spatial variability of soil CO₂ emission in a sugarcane area characterized by secondary information. **Scientia Agricola**, 70:195-203.

Tesfahunegn GB, Tamene L, Vlek PL (2011) Catchment-scale spatial variability of soil properties and implications on site-specific soil management in northern Ethiopia. **Soil and Tillage Research**, 117:124-139. DOI: 10.1016/j.still.2011.09.005.

Van Dam RL, Harrison JBJ, Hirschfeld DA, Meglich TM, Li Y, North RE (2008) Mineralogy and magnetic properties of basaltic substrate soils: Kaho'olawe and Big Island, Hawaii. **Soil Science Society of America Journal**, 72:244-257. DOI: 10.2136/sssaj2006.0281.

Vieira SR (2000) Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: Novais RF, Alvarez VH, Schaefer GR (Eds.) **Tópicos em ciência do solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, 1–54.

Rossel RV, McBratney AB (1998) Soil chemical analytical accuracy and costs: implications from precision agriculture. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, 38:765-775. DOI: 10.1071/EA97158.

Rossel RV, Chen C (2011) Digitally mapping the information content of visible–near infrared spectra of surficial Australian soils. **Remote Sensing of Environment**, 115:1443-1455. DOI: 10.1016/j.rse.2011.02.004.

Rossel RV, Webster R (2012) Predicting soil properties from the Australian soil visible–near infrared spectroscopic database. **European Journal of Soil Science**, 63:848-860. DOI: 10.1111/j.1365-2389.2012.01495.x.

Wang SQ, Li WD, Li J, Liu XS (2013) Prediction of soil texture using FT-NIR spectroscopy and PXRF spectrometry with data fusion. **Soil science**, 178:626-638. DOI: 10.1097/SS.0000000000000026.

Warrick AW, Nielsen DR (1980) Spatial variability of soil physical properties in the field. In: Hillel D (Ed.) **Applications of soil physics**. New York, Academic Press, 350p.

Weindorf DC, Zhu Y, Haggard B, Lofton J, Chakraborty S, Bakr N, Zhang W, Weindorf WC, Legoria M (2012) Enhanced pedon horizonation using portable X-ray fluorescence spectrometry. **Soil Science Society of America Journal**, 76:522-531. DOI: 10.2136/sssaj2011.0174.

Weindorf DC; Bakr N, Zhu Y (2014) Advances in portable X-ray fluorescence (FRX) for environmental, pedological, and agronomic application. **Advances in Agronomy**, 128:1-45. DOI: 10.1016/B978-0-12-802139-2.00001-9.

Weindorf, D. C., Chakraborty, S., Abdalsatar, A., Aldabaa, A., Paulette, L., Corti, G., ... & Person, T. (2015). Lithologic discontinuity assessment in soils via portable X-ray fluorescence spectrometry and visible near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 79(6), 1704-1716.

Zhu Y, Weindorf DC, Zhang W (2011) Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer. 1. Soil texture. **Geoderma**, 167:167-177. DOI: 10.1016/j.geoderma.2011.08.010.

CAPÍTULO 3 – Espectrometria de fluorescência de raios-X na predição de atributos dos solos do Planalto Ocidental Paulista

RESUMO – A obtenção de informações rápidas e seguras de atributos do solo, são cada vez mais necessárias. A espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) pode ser uma alternativa eficiente para predição de atributos co-variativos do material de origem dos solos. Este estudo tem como objetivo prever e elaborar mapas de variabilidade espacial dos atributos químicos, mineralógicos e de textura, a partir dos resultados obtidos da fluorescência de raios-X (FRX) combinados à aplicação de regressão linear múltipla (RLM) e *Random Forest* (RF) em solo do planalto ocidental paulista. Foram coletadas 275 amostras de solos na profundidade 0,0–0,20 m originados das formações geológicas: Vale do Rio do Peixe (arenítico) e Serra Geral (basáltica). Foi realizada a quantificação de Al, Si, Fe, K, Ca, Fe, Cu e Zn por meio de XRF. Estes resultados foram utilizados para prever valores de textura, mineralogia da argila e química do solo, utilizando modelos de predição baseados em Regressão Linear Múltipla de *Random Forest*. Os resultados foram submetidos a análise geoestatística para o comparativo da eficiência dos modelos de MLR e RF na variabilidade espacial dos atributos do solo. A textura, a relação $Ct/(Ct+Gb)$ e Feo e Fed apresentaram boas correlações com os teores elementares. A RF forneceu os melhores resultados nas predições para todos os atributos estudados, areia (R^2 0,81; RMSE = 96,3%), argila (R^2 0,91; RMSE = 43,62%), Fed (R^2 0,96; RMSE = 2,80%), Feo (R^2 0,80; RMSE = 0,49%), $Ct/(Ct+Gb)$ (R^2 0,71; RMSE = 0,089%). A RLM teve capacidade preditiva satisfatória para Fed (R^2 0,76; RMSE = 6,782), Feo (R^2 0,74; RMSE = 0,58), Areia (R^2 0,75; RMSE = 109,8) e Argila (R^2 0,87; RMSE = 51,88). Os modelos foram usados para representar espacialmente os atributos mais bem estimados e com valores similares quanto ao padrão espacial obtidos por diferentes técnicas. Os modelos de RLM e RF foram sensíveis e similares na detecção da variabilidade espacial dos parâmetros químicos em solos sob as diferenças litológicas. Assim, o uso da RLM e RF são eficientes e podem ser usados na caracterização da variabilidade espacial destes atributos em grandes áreas, mesmo sob complexidade litológica.

Palavras-chave: Mineralogia, Random Forest, pedometria, geoestatística, mapeamento.

3.1 Introdução

A crescente demanda por uma maior produtividade agrícola, sustentadas e estas exigem conhecimento dos solos brasileiros para um manejo correto, um melhor planejamento agrícola, otimização da fertilidade do solo para um uso mais racional de adubos químicos com menos desperdício (Hillel, 1980; Lopes e Guilherme, 2016). A falta de informações espaciais sobre os atributos do solo, limita o uso do solo para fins agrícolas, aumentando o risco de degradação ambiental e perda da biodiversidade (Mulder et al., 2011; Embrapa, 2016).

Para o avanço agrícola torna-se necessário tecnologias de reconhecimento de atributos do solo, a fim de delinear áreas específicas de manejo (Teixeira et al., 2018). Dada a essa dificuldade, cada vez mais são utilizadas técnicas indiretas a partir de obtenção de valores entre atributos co-variativos, a exemplo dos modelos matemáticos que auxiliam os trabalhos de mapeamento do solo, a partir de dados obtidos por fluorescência de raios-X (FRX) e análises usando modelos baseados em árvores de decisão como a Random Forest (RF) (Weindorf et al., 2014; Ribeiro et al., 2017; Silva et al., 2021).

O uso de modelos estatísticos para a estimativa de atributos do solo vem sendo amplamente utilizados, com o intuito de prever um valor a partir da correlação existente entre variáveis ou covariáveis (Benites et al., 2007; Suuster et al., 2011; Brahim et al., 2012; Carvalho Junior et al., 2013; Nanko et al., 2014; Nasri et al., 2015; Rodríguez-Lado et al., 2015). Assim, os modelos estatísticos têm sido amplamente empregados para estimar o valor de algum atributo, ao invés de realizar a análise

propriamente dita. Isto otimiza o processo de coleta e análise e os recursos materiais, humanos e econômicos.

A FRX permite identificar e quantificar o conteúdo elementar em uma amostra usando o princípio de indução de fluorescência em átomos. De acordo com este princípio, quando um feixe de raios-X atinge um átomo, os elétrons das camadas internas se movem em direção às camadas externas e, quando eles retornam ao seu estado original, a energia, assim chamada de fluorescência, é liberada (Weindorf et al. 2014). O tipo e a intensidade do comprimento de onda emitido estão diretamente relacionados às características únicas de cada elemento, o que permite sua identificação e quantificação nas amostras estudadas (Sharma et al. 2014; Weindorf et al., 2016) Este processo é rápido e exige um mínimo preparo da amostra (Zhu et al. 2011).

Em geral, a FRX apresenta vantagens que potencializam seu uso na ciência do solo, sobretudo quando demanda de um número grande a amostras para processamento, a exemplo dos trabalhos de mapeamento. Trata-se de uma técnica não destrutiva, barata, que proporciona resultados rápidos, tem facilidade de uso, demanda quantidades mínimas de amostra para análise e não necessita de extratores prejudiciais ao meio ambiente (Benedet et al., 2020ab). Esta técnica permite a análise de uma única vez de múltiplos elementos do solo, orgânicos e mineralógicos (Khorshidi e Lu, 2017), o que a torna desejável na caracterização de atributos do solo. A combinação da FRX com modelos matemáticos como RF e estatísticas sofisticadas, como a geoestatística, podem auxiliar o mapeamento de grandes áreas, incluindo aqueles de alta complexidade geológica.

No Planalto Ocidental Paulista (POP), os solos são, essencialmente, provenientes de grande variabilidade de rochas areníticas e menor presença de rochas basálticas, condicionando variações no conteúdo de atributos do solo. Contudo, há um incipiente conhecimento das limitações e confiabilidade do uso da FRX combinada com RF e RLM na quantificação e predição de atributos do solo em ambiente complexos, como é o caso do POP. Com intuito de apresentar técnicas alternativas auxiliares para estudos detalhados de solos em grandes áreas, avaliou-se a eficiência dos modelos Regressão Linear Múltipla (RLM) e da *Random Forest* (RL) a partir de dados de FRX na estimativa da variabilidade espacial dos atributos químicos, textura e mineralogia do solo no Planalto Ocidental Paulista.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Caracterização da área de estudo

O estudo foi desenvolvido no Planalto Ocidental Paulista (POP), numa área de aproximadamente 13 milhões de hectares (~ 48% de área do Estado de São Paulo) (Figura 6a). É caracterizada principalmente por sedimentos arenosos, argilosos e cascalho, rochas vulcânicas de composição básica e sequências sedimentares (Figura 6b). Aproximadamente 2 milhões hectares da área são ocupados por basaltos da Formação Serra Geral (15,5%), 7,4 milhões hectares pela Formação Vale do Rio do Peixe (VRP) (57,1%) e 3,6 milhões de hectares pelas outras formações sedimentares (27,5%).

Na parte Leste e Sudeste o clima é temperado úmido com inverno seco e verão quente pela classificação de Köppen. Na região Norte e Noroeste prevalece o clima tropical com estação seca de inverno, enquanto na região Sul prevalece o clima

temperado úmido com verão quente. A vegetação natural da área é de Mata Atlântica na região Oeste e de Cerrado na região Leste e Sudoeste, sendo o uso da terra atual mais representativo o sistema de cultivo de cana-de-açúcar e pastagem. Os solos de maior ocorrência são classificados como Argissolo Vermelho-Amarelo, Latossolo, Latossolo Férricos, Neossolo Litólico e Nitossolo Vermelho (Oliveira et al., 1999; Escala 1:5.000.000) (Figura 1d).

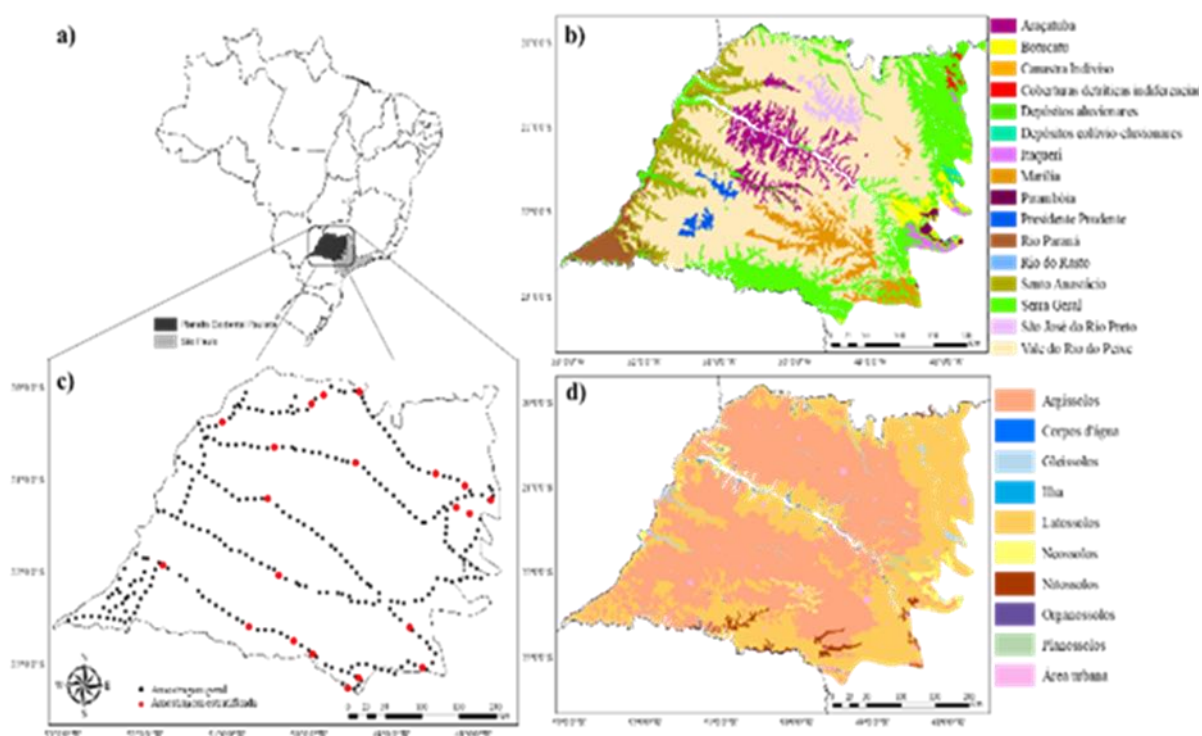


Figura 1. Mapa de localização do Planalto Ocidental Paulista (a); Mapa geológico atualizado do Planalto Ocidental Paulista (escala de semi-detelhe 1:200.000). Fonte: Mod. de Fernandes & Magalhães-Ribeiro (2015) (b); Mapa de pontos amostrais gerais e pontos de amostrais gerais e pontos de amostras estratificadas (c); e Mapa pedológico (Escala: 1:300.000). FONTE: Instituto Agrônômico de Campinas (d).

Foram coletadas 275 amostras na profundidade de 0-0,20m (Figura 1c) levando em consideração a base do arquivo de rodovias do Estado de São Paulo, fornecido pelo Departamento de Estradas de Rodagem (DER). Foram escolhidos locais representativos e que tenham tido mínima interferência antrópica, suficientemente afastados da rodovia. O espaçamento mínimo entre as amostras foi de 10 km e o espaçamento máximo foi de 60 km. A escolha dos pontos de amostragem considerou campanhas anteriores, realizadas em áreas menores do POP (Campos et al., 2012; Marques Júnior et al., 2015; Teixeira et al., 2013).

Para uma das análises seguiu-se a amostragem estratificada, considerando o padrão de variabilidade espacial da área e considerando os mapas de solo e geologia (Figura 6b, d). Foram identificadas áreas homogêneas (Dinkins e Jonessoil, 2008) e selecionados os pontos da amostragem estratificada, observados em vermelho na Figura 1c.

3.2.2 Análises químicas e granulométricas do solo

A análise granulométrica foi realizada pelo método da pipeta, utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ como dispersante químico e agitação mecânica em aparato de baixa rotação, por 16 horas, seguindo metodologia preconizada pela Embrapa (2017).

A determinação dos teores de ferro extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Fe_d), seguiu a metodologia de Mehra e Jackson (1960), em temperatura de 25 °C e agitação mecânica por 16 horas. A determinação dos teores de ferro extraídos por oxalato ácido de amônio (Fe_o), relativos aos óxidos de ferro pedogenéticos de

baixa cristalinidade, seguiu a metodologia citada por Camargo et al. (1986) adaptado de Schwertmann (1973).

3.2.3 Análises mineralógicas

Os minerais da fração argila caulinita (Ct) e gibbsita (Gb) foram caracterizados por difração por difração de raios X (DRX) com material sem orientação (em pó). O difratômetro utilizado foi o Mini-Flex II- Rigaku, empregando-se cátodo de cobre com monocromador e radiação $\text{K}\alpha$ (20mA, 30Kv). O intervalo de varredura empregado foi de 11 a 20°2 θ para a caracterização da Ct e b, com velocidade de 1 °2 θ min⁻¹. A razão caulinita/ (caulinita + gibbsita); [Ct/ (Ct + Gb)], foi calculada empregando-se as áreas dos reflexos Ct (001) e Gb (002). O software utilizado para obtenção dos dados foi o PDXL (*Integrated X-ray powder diffraction software*).

3.2.4 Fluorescência de raios X por energia dispersiva - FRX

Para análise de FRX, aproximadamente dois gramas de terra fina seca ao ar (TFSA) peneirados e homogeneizados foram escaneados no equipamento, modelo NexQc da marca Rigaku. As amostras foram irradiadas na atmosfera do ar, utilizando um tubo de raios X Rh operado a 15 kV (Na - Sc) e 50 kV (Ti - U) por 200 s e 250 s, respectivamente, em detector de desvio de silício (SDD) com uma resolução < 145. Para obter uma excitação adequada para uma ampla gama de elemento, o tubo de raios X Rh foi operado a 15 kV e 50 kV.

A voltagem de 15 kV favorece a fluorescência de elementos na faixa de Na-Sc e 50 kV é mais apropriado para elementos mais pesados na faixa Ti-Fe. Para fins de avaliação da precisão da detecção do conteúdo dos elementos FRX, materiais do solo certificados pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST), foram

analisados no equipamento. Os resultados foram comparados com o conteúdo certificado dos elementos medidos pela FRX e utilizados neste estudo. Os valores de recuperação $[100 \times (\text{conteúdo obtido} / \text{conteúdo certificado})]$ para amostra de verificação, respectivamente, para os elementos utilizados neste estudo e o limite de detecção para cada elemento.

3.2.5 Análises estatísticas

Todas as análises foram desenvolvidas nos softwares R (R CORE TEAM, 2020) e python.

3.2.5.1 Estatística descritiva

A estatística descritiva foi empregada para resumir o conjunto dos dados, caracterizar o perfil das variáveis envolvidas, estimar a magnitude da variação nos dados e auxiliar na avaliação e validação dos modelos estatísticos de predição da variabilidade espacial dos atributos do solo.

3.2.5.2 Processamento dos dados

As variáveis usadas para o desenvolvimento dos modelos de predição foram Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Mg e Cr, (variáveis independentes) e areia, silte, argila, Fed, Feo, Ct/ (Ct+Gb) (variáveis dependentes). Para iniciar a análise dos dados foi padronizado o número de elementos para cada variável, eliminando as linhas com dados faltantes. Após a limpeza dos dados, realizamos a análise de correlação de Pearson para verificar associações existentes entre as variáveis a estimar e as variáveis obtidas pela FRX.

Caso a associação seja muito alta entre as variáveis, usamos o método de fator de inflação de variância (FIV) ou *Variable Inflation Factors* (VIF) para verificar a existência de multicolinearidade entre elas. A multicolinearidade ocorre quando duas ou mais variáveis constituem redundância, atuando da mesma forma no modelo e podem ocasionar instabilidade no modelo.

Quando constatada multicolinearidade pelo método de FIV, os dados foram padronizados usando o *StandardScaler* para diminuir o efeito da colinearidade entre as variáveis. Após a padronização, foi submetido novamente o teste de colinearidade, eliminando uma das variáveis com valores maiores que dez ($FIV \geq 10$). Após a padronização dos dados, foram selecionadas as cinco melhores variáveis de FRX usando o método de *stepwise*. Para melhor representação dessas variáveis, foi obtido o coeficiente angular gerado pelo método *stepwise* que mostra o nível de importância para a estimação de cada atributo de mineralogia do solo avaliado.

3.2.5.3 Parâmetros e padronização dos modelos

As amostras de solo foram separadas aleatoriamente em modelagem e conjuntos de dados de validação, consistindo em 70% dos dados para treinamento e 30% dos dados para teste. Além disso, foi usado o método de *CrossValidation* dividindo o banco de dados em seis partes ($CV = 6$), para evitar que os modelos captassem padrões nas variáveis. Para obter o melhor desempenho do modelo de RF usamos o método de *GridSearch*, nos quais todos os parâmetros padrões foram testados para achar o melhor desempenho e os melhores parâmetros escolhidos para as variáveis dependentes estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros testados pelo GridSearch, e melhores parâmetros selecionados para as variáveis dependentes estudadas.

Parâmetros	GridSearch	Feo	Fed	Ct/Ct+Gb	Areia	Silte	Argila
	RF				RF		
max_depth	2 a 10	3	5	3	3	5	5
n_estimators	2 a 100	5	100	10	15	13	2
max_features	sqrt, auto	sqrt	auto	sqrt	auto	sqrt	auto
min_samples_split	1 a 20	2	2	6	4	2	10
min_samples_leaf	1 a 20	4	4	1	1	4	2
bootstrap	True, False	False	True	True	True	True	True
random state	1 a 50	1	1	1	1	1	1

3.2.5.4 Avaliação do desempenho dos modelos

A estatística utilizada para avaliar o desempenho dos modelos foi a precisão e a acurácia. Para avaliar a precisão foi utilizado o coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado) (Eq. 1). Para avaliar a acurácia e o erro foi utilizado o RMSE (*root mean square error*) (Eq. 2), o MAE (*mean absolute error*) (Eq. 3) e o MAPE (*mean absolute percentage error*) (Eq. 4):

$$R^2_{ajusted} = 1 - \left[\frac{(1-R^2)(N-1)}{N-k-1} \right] \quad (1)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_{obs_i} - Y_{est_i})^2}{N}} \quad (2)$$

$$MAE = \frac{\sum_{i=1}^N |Y_{obs_i} - Y_{est_i}|}{N} \quad (3)$$

$$MAPE = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\left| \frac{Y_{est_i} - Y_{obs_i}}{Y_{obs_i}} \right| 100 \right)}{N} \quad (4)$$

onde o R^2 é o coeficiente de determinação ajustado, N é o número de elementos, k é o número de variáveis independentes da regressão, Y_{est} é o valor estimado de y , Y_{obs} é o valor observado de y .

3.2.5.5 Análise geoestatística

Para determinação da existência da dependência espacial foram modelados semivariogramas simples, com base na teoria das variáveis regionalizadas e nos princípios da hipótese intrínseca (Isaaks e Srivastava, 1989). O variograma descreve a continuidade espacial das variáveis como função das distâncias entre duas localizações, sendo estimado por:

$$\hat{\gamma}(h) = \frac{1}{2N(h)} \sum_{i=1}^{N(h)} [z(x_i) - z(x_i + h)]^2 \quad (5)$$

em que $\hat{\gamma}(h)$, é a semivariância experimental para uma distância de separação h , $z(x_i)$ é o valor da propriedade no ponto i , e $N(h)$ é o número de pares de pontos separados pela distância h .

A escolha do modelo ajustado aos variogramas foi baseada na menor soma de quadrados do resíduo e nos parâmetros, coeficiente linear (a) e angular (b), obtidos nos procedimentos de validação cruzada (Vieira, 2000) e no coeficiente de determinação (R^2). O grau de dependência espacial (GDE) foi estimado pela relação entre o efeito pepita (C_0) e o patamar do semivariograma (C_0+C_1).

Desta forma, os atributos foram considerados com GDE forte quando a relação $[C_0/(C_0+C_1) \leq 25 \text{ \%}]$, dependência espacial moderada $[(C_0/(C_0+C_1) \text{ entre } 25 \text{ e } 75 \text{ \%})]$ e fraco quando $[(C_0/(C_0+C_1) > 75\%]$ (Cambardella et al., 1994). Após a modelagem do variograma, foram estimados os valores das variáveis para os pontos não amostrados por meio da *krigagem* ordinária.

3.3 Resultados e Discussão

Na tabela 2 estão apresentados os valores de textura, atributos químicos, e dos elementos determinados pela FRX nos solos do POP. Os teores de areia, silte e argila variaram entre: 86-926 g kg⁻¹; 13-744 g kg⁻¹; e 24-644 g kg⁻¹, respectivamente. A amplitude dos teores granulométricos associados à área de estudo, onde predominam rochas ígneas, que originam solos mais argilosos, e de rochas sedimentares, onde ocorrem os mais arenosos (Barbosa et al., 2019; Camargo et al., 2018).

Os teores de (Fe_d) variaram de 4,92 a 76,38 g kg⁻¹, predominando sobre as formas de baixa cristalinidade (Fe_o) com teores de 0,16 a 5,89 g kg⁻¹, os teores mais elevados de Fe_d em relação ao Fe_o indicam que a maior parte dos óxidos de ferro está na forma mais cristalina nos solos (Schaeffer et al., 2008). O intervalo de valores para Fe_d e Fe_o deste estudo estão de acordo com aqueles observados em outros estudos desenvolvidos no Planalto Ocidental Paulista (Fernandes, 2017; Bahia et al., 2015; Gomes, 2017; Silva 2020).

Essa informação é de suma importância no estudo de óxidos de Fe do solo, uma vez que fornece a informação do grau de cristalização o que está fortemente associado as condições pedoambientais, como concentração de Fe na solução, pH,

temperatura, atividade de água no solo e teor de matéria orgânica (Schwertmann e Taylor, 1989).

Tabela 2. Estimadores estatísticos de média, desvio padrão, coeficiente de variação, quartis da média, valores mínimo e máximo para todas as variáveis utilizadas.

Atributos	média	DP	min.	CV%	Q25%	Q50%	Q75%	max.
Fe _d g Kg ⁻¹	23,298	14,431	4,928	61,940	12,716	17,861	30,033	76,383
Fe _o g kg ⁻¹	1,186	1,174	0,163	98,967	0,455	0,722	1,404	5,891
Ct/(Ct+Gb)	0,896	0,179	0,223	20,020	0,859	1,00	1,00	1,00
Areia (g kg ⁻¹)	692,074	198,253	86,47	28,646	643,44	765,89	823	926,98
Silte (g kg ⁻¹)	125,525	96,907	13,00	77,201	69,50	102,53	146,04	744
Argila (g kg ⁻¹)	182,40	141,751	24,00	77,714	90,50	122,50	210,50	644
Al%	6,853	3,408	0,642	49,725	4,193	6,084	9,016	17,592
Si%	27,276	5,920	11,449	21,706	24,411	28,497	31,04	40,24
K%	0,659	0,189	0,398	28,688	0,543	0,592	0,699	1,401
Ca%	0,488	0,205	0,353	41,992	0,405	0,443	0,495	2,482
Ti%	0,971	0,882	0,144	90,827	0,462	0,654	1,046	4,298
Mn%	0,052	0,037	0,017	71,153	0,030	0,039	0,052	0,199
Fe%	4,174	4,604	0,524	110,288	1,529	2,264	3,864	20,997
Cu%	0,021	0,004	0,017	19,367	0,019	0,019	0,021	0,039
Zn%	0,011	0,001	0,009	11,916	0,010	0,010	0,011	0,017
Mg%	1,003	0,394	0,499	39,312	0,693	0,912	1,210	2,333
Cr%	0,009	0,007	0,001	74,304	0,005	0,007	0,012	0,042

DP: desvio padrão; min: mínimo; CV%: coeficiente de variação; Q25%, Q50% e Q75%; quartis da média; máx: máximo.

A razão Ct/(Ct+Gb) apresentou valores variando entre 0,223 a 1,00 (Tabela 3), os minerais da fração argila, caulinita e gibbsita são importantes na caracterização do solo, pois são indicadores pedológico e interferem no comportamento dos atributos

físicos e químicos dos solos, justificando os estudos que objetivam a sua predição (Strauss et al., 1997; Pedrotti et al., 2003).

Em relação aos teores dos elementos obtidos por FRX, Al (%), Si (%) e Fe (%), (0,642 a 17,592), (11,449 a 40,24) e (0,529 a 20,99) respectivamente, representando os maiores valores. Enquanto os menores foram encontrados para Zn% (0,009 a 0,017) e Cr% (0,001 a 0,042). O intervalo de valores desses elementos pode ser atribuídos as variações do material de origem solo (Tabela 3).

Os atributos Fe_d , Fe_o , silte, argila e os elementos Ti, Mn, Fe e Cr apresentaram valores altos de CV ($> 60\%$), enquanto os atributos $Ct/(Ct+Gb)$, areia, Al, Si, K, Ca, Cu e Mg apresentaram valores moderados ($12\% < CV < 60\%$). Apenas o Zn apresentou valor baixo ($CV < 12\%$), de acordo com a classificação de Warrick e Nielsen (1980). Estes resultados confirmam a diversidade do solo e a grande variabilidade dos atributos estudados, justificando a necessidade do aprofundamento do estudo da predição e da variabilidade espacial (Tabela 3).

3.3.1 Correlações lineares entre a textura do solo e o conteúdo elementar

Na figura 2, mostra os valores de correlações entre as variáveis de textura, atributos químicos e mineralogia do solo com os conteúdos elementares determinados pela FRX. O Fe_d foi positivamente correlacionado com o teor de argila ($r = 0,76$) no solo indicando solos com ambientes favoráveis à formação de óxidos de Fe cristalinos como hematita e goethita (Schwertmann, 1988). Independentemente do material de origem, o conteúdo do Fe_d apresentou correlação positiva forte com Al ($r = 0,71$), Ti ($r=0,73$), Mn ($r=0,74$), Fe ($r=0,79$), Cu ($r=0,71$) e Zn ($r=0,66$); e correlação negativa

forte com Si ($r=0,78$). A correlação positiva significativa do Fe_d com o Fe_o , já era prevista devido a origem comum destes óxidos de ferro pedogênicos.

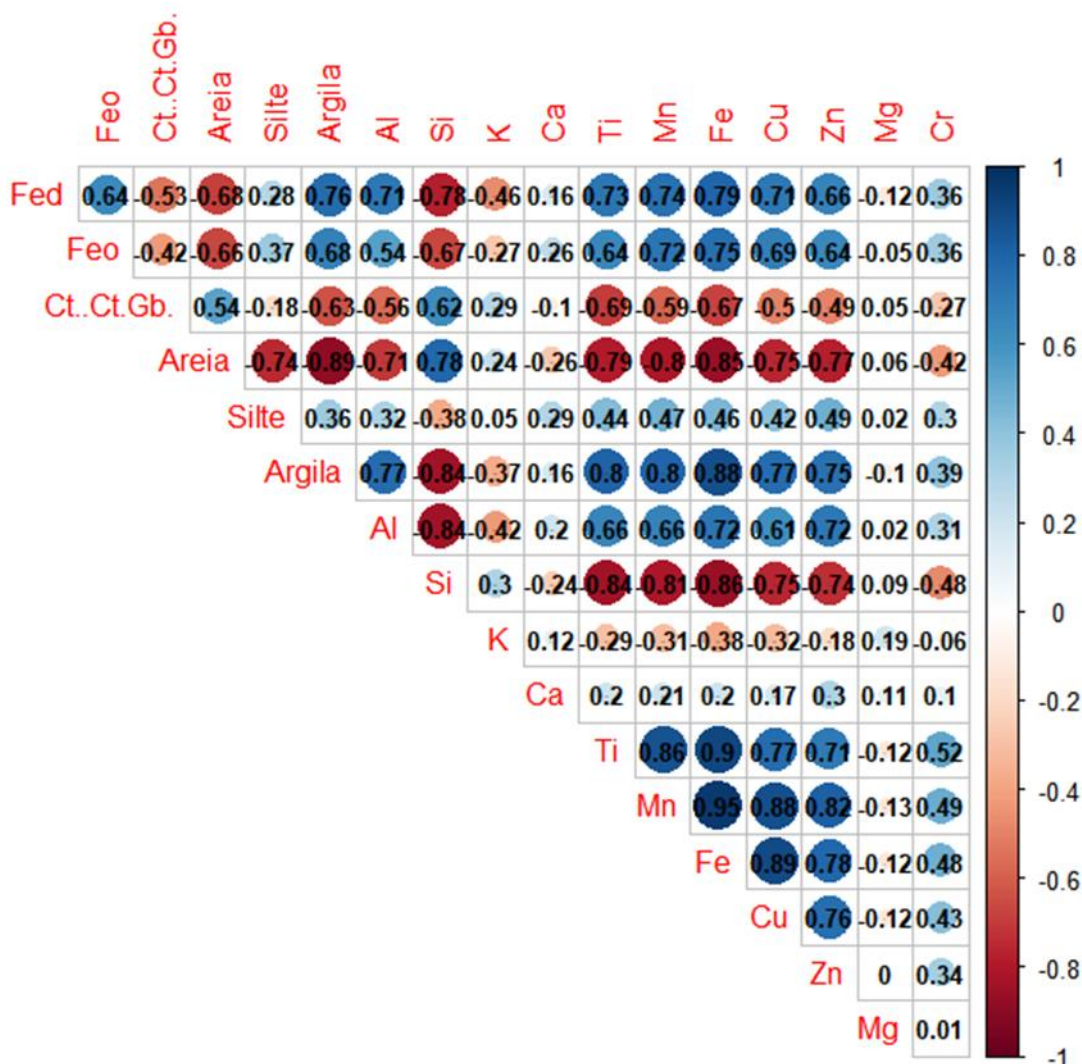


Figura 2. Associações lineares entre os conteúdos elementares determinados por espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF) e os teores de areia, silte, argila, Fe_d , Fe_o , $Ct/(Ct+Gb)$ do solo.

O Fe_o apresentou correlação positiva mais expressiva com argila ($r=0,68$), Al ($r=0,54$), Ti ($r=0,64$), Mn ($r=0,72$), Fe ($r=0,75$), Cu ($r=0,69$) e Zn ($r=0,64$); e negativa com areia ($r=0,66$) e Si ($r=0,67$). As correlações de Fe_o estão mais baixas se comparados

aos de Fe_d , concordando com predomínio de formas mais cristalinas de óxidos de ferro, características de solos em avançado estágio de intemperismo (Kampf; Scheinost; Schulze, 2000).

A relação $Ct/(Ct+Gb)$ apresentou correlação positiva moderada com areia ($r = 0,54$), Si ($r = 0,62$) e correlação negativa moderada com Fe_d ($r = 0,53$), argila ($r = 0,63$), Al ($r = 0,56$), Ti ($r = 0,69$), Mn ($r = 0,59$), Fe ($r = 0,67$). Os minerais caulinita e gibbsita são de grande ocorrência nos Latossolos, intemperizados e lixiviados. São minerais de forte influência sobre as propriedades físicas dos solos (Ferreira et al. 1999a, Ferreira et al 1999b), e são importantes na caracterização e classificação de solos, o que justifica sua predição (Schaefer et al., 2008).

Fernandes (2017), avaliando estimativas de caulinita e gibbsita por técnicas indiretas na mesma área de estudo, observou que para os solos originados de arenítico, o que correspondente a grande parte da área do POP, não apresentava picos da Gb, sendo atribuído a razão $Ct/(Ct+Gb)$ o valor 1, o que pode justificar a correlação negativa com Al determinado pela FRX.

A areia apresentou correlação positiva forte com Si ($r = 0,78$) e moderada com $Ct/(Ct+Gb)$ ($r = 0,54$), e correlação negativa forte com silte, argila, Al ($r = 0,71$), Ti ($r = 0,79$), Mn ($r = 0,80$), Fe ($r = 0,85$), Cu ($r = 0,75$) e Zn ($r = 0,77$). O silte apresentou correlações fracas com todas as variáveis. A mineralogia das frações areia e silte são constituídas, em geral, por minerais resistentes ao intemperismo como quartzo (Buckman e Brady, 1989).

A argila correlacionou-se positivamente com Al ($r = 0,77$), Ti ($r = 0,80$), Mn ($r = 0,80$), Fe ($r = 0,88$), Cu ($r = 0,77$) e Zn ($r = 0,75$), e negativa com Si ($r = 0,84$). A fração

argila é constituída principalmente por minerais sexguioxídicos, como goethita, hematita e gibbsita, enquanto as nas frações de areia e silte, ocorre uma presença maior de quartzo e caulinita (Kämpf e Curi, 2000; Schaefer et al., 2008). O Si tende a ser removido do solo após ser liberado da estrutura dos silicatos com o intemperismo (Zhu et al., 2011; Kämpf et al., 2012), caracterizando o processo de dessilicatização.

Além disso, a correlação positiva entre os teores de argila e elementos como Zn, Cu e Ti pode ser devido à composição química dos minerais de argila e sua capacidade de adsorver tais elementos (Zhu et al., 2011; Silva et al., 2018), por exemplo a adsorção do Zn é favorecida pelos maiores teores de argila (Palleiro et al., 2016; Silva et al., 2018).

Silva et al. (2018) usaram fluorescência de raios X portátil– pXRF em estudo para verificar variações nos conteúdos de vários elementos em diferentes frações de tamanho de partícula do solo, e observaram maiores teores de Si na fração de areia, e maiores teores de Cl, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni na fração de argila. Esses elementos podem ser altamente relevantes para o desenvolvimento de modelos de previsão para esses atributos.

Assim os teores elementares obtidos pela FRX, pode representar uma técnica promissora para ser utilizada na predição de atributos químicos, mineralógicos e de textura do solo. As correlações entre os teores elementares obtidos pela FRX e a textura do solo refletiram a composição química dominante dos solos brasileiros em função da mineralogia do solo.

3.3.2 Modelagem e predição da textura do solo a partir de dados FRX

Os modelos RLM tiveram uma capacidade preditiva satisfatória para Fe_d , Fe_o , areia e argila, apresentando a partir das medidas de desempenho propostas de $R^2=0,76$ e $RMSE= 6,78$, $R^2=0,74$ e $RMSE=0,58$, $R^2=0,75$ e $RMSE=109,81$, $R^2=0,87$ e $RMSE=51,88$, respectivamente (Tabela 3). Houve desempenho pouco satisfatório para $Ct/(Ct+Gb)$ e Silte, respectivamente com $R^2= 0,55$ e $RMSE=0,113$, e $R^2=0,23$ e $RMSE=112,86$. Na figura 4 mostra os gráficos observados e preditos de cada modelo com valores observados e preditos.

Tabela 3. Desempenho dos modelos de Regressão Linear Múltipla (RLM) e *Random forest* (RF) na estimação das variáveis de mineralogia do solo.

Parâmetros	Fe_d g kg ⁻¹	Fe_o g kg ⁻¹	$Ct/(Ct+Gb)$	Areia	Silte ----- g kg ⁻¹ -----	Argila
MLR						
R^2 adj.	0,76	0,74	0,55	0,75	0,23	0,87
RMSE	6,782	0,585	0,113	109,811	112,867	51,884
MAE	5,222	0,373	0,080	65,125	67,333	36,259
MAPE	28,619	46,736	10,629	19,907	68,085	22,427
RF						
R^2 adj.	0,96	0,80	0,71	0,81	0,42	0,91
RMSE	2,802	0,490	0,089	96,317	97,748	43,624
MAE	2,189	0,308	0,062	55,242	53,459	30,458
MAPE	13,227	37,632	8,367	17,643	46,343	19,676

R^2 adj.: R^2 ajustado; RMSE: Root Mean Square Error; MAE: Mean Absolute Error; MAPE: Mean Absolute Percentage Error..

Os modelos do modelo RF apresentaram os melhores resultados de predição dos atributos estudados apresentando os maiores coeficientes de ajuste do modelo

(R^2) e menores RMSE, para Fe_d , Fe_o , $Ct/(Ct+Gb)$, Areia, Argila, $R^2= 0,96$ e $RMSE= 2.802$, $R^2= 0,80$ e $RMSE= 0,490$, $R^2= 0,71$ e $RMSE= 0,089$, $R^2= 0,81$ e $RMSE= 96,317$, $R^2= 0,91$ e $RMSE= 43,624$, respectivamente, com exceção para o silte ($R^2=0,42$ e $RMSE=97,748$). Os solos brasileiros tendem a apresentar baixos teores de silte em decorrência do alto grau de intemperismo-lixiviação (Resende et al., 2014).

Podem ser observadas diferenças entre os resultados da RLM e RF (Tabela 5) para o Fe_d e Fe_o , embora tanto a RLM como o RF tiveram uma capacidade preditiva satisfatória, com RF mostrando melhor desempenho. Isto demonstra a existência de relações consistentes entre os dados elementares obtidos pela FRX e as análises de determinação química tradicionais de laboratório, permitindo o desenvolvimento bem-sucedido de modelos preditivos. Os atributos Fe_d e Fe_o são importantes para avaliação de formas de ferro, estágio de intemperismo, interpretações da pedogênese e na classificação de solo. O Fe_d determina os óxidos de ferro pedogenéticos mais cristalinos como, hematita, goethita e maghemita. Enquanto o Fe_o determina óxidos de ferro pedogenéticos de baixa cristalinidade como ferrihidrita (Schwertmann et al., 1982; Inda Junior e Kämpf, 2003; Barrón e Torrent, 2013).

Por outro lado, análises químicas demandam muito tempo e geram resíduos, além de serem perigosas e cara, e quando pensamos em grandes números de amostras torna-se onerosa. A FRX é capaz de oferecer ótimas determinações de ferro por ser um elemento de fácil detecção devido à melhor resolução e maior peso atômico (Büchele et al., 2019). Isto explica a boa relação dos valores de ferro obtidos por FRX com os resultados Fe_d e Fe_o .

Para razão $Ct/(Ct+Gb)$ a RF foi o modelo com melhor desempenho para essa variável. A caulinita (Ct) é um argilomineral de grande presença nos solos tropicais (Resende et al., 2011) e a gibbsita (Gb) é um óxido de alumínio, que ocorre em abundância em solos tropicais. São minerais que exercem influência nas propriedades químicas e físicas dos solos (Kämpf et al., 2012). A razão $Ct/(Ct+Gb)$ não apresentou associações fortes com os elementos determinados por FRX (Figura 3), o que refletiu em baixo desempenho nos modelos de predição usando RLM.

O método mais convencionalmente usado para a caracterização da Ct e Gb é feito por difratometria de raios X (DRX), porém é uma metodologia trabalhosa com diversas etapas de preparo e uso de diferentes reagentes químicos. Embora não seja amplamente avaliada, a combinação de FRX e DRX pode ser correlacionar bem, uma vez que as análises de DRX é utilizada para a identificação e quantificação de minerais, já a FRX é capaz de identificar, e quantificar elementos químicos e avaliar informações relacionadas à mineralogia do solo e material de origem (McGladdery et al., 2018; Ravansari e Lemke, 2018; Silva et al., 2021a).

Silva et al. (2021b) utilizando DRX e FRXp para caracterizar a mineralogia e examinar os processos pedogenéticos em solos com diferentes graus de intemperismo, combinaram estas técnicas para determinar a composição elementar e as características mineralógicas das frações granulométricas dos solos estudados. Os dados fornecidos pelo XRD revelaram a composição mineralógica das frações granulométricas do solo e os dados FRXp permitiram percepções detalhadas sobre o comportamento de cada elemento em perfis de solo sem o uso de análises químicas complexas e caras.

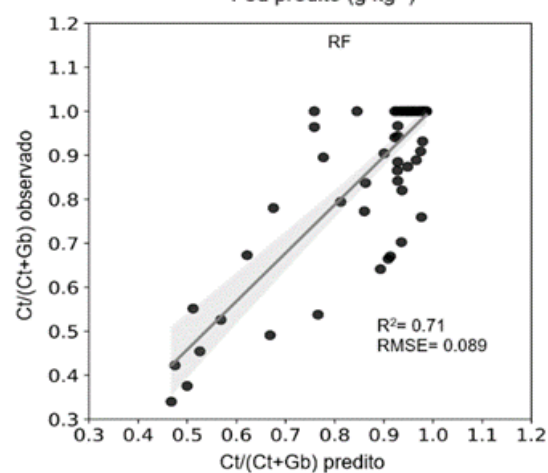
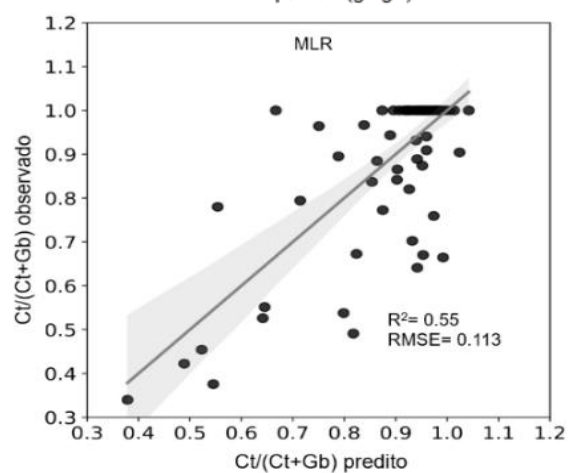
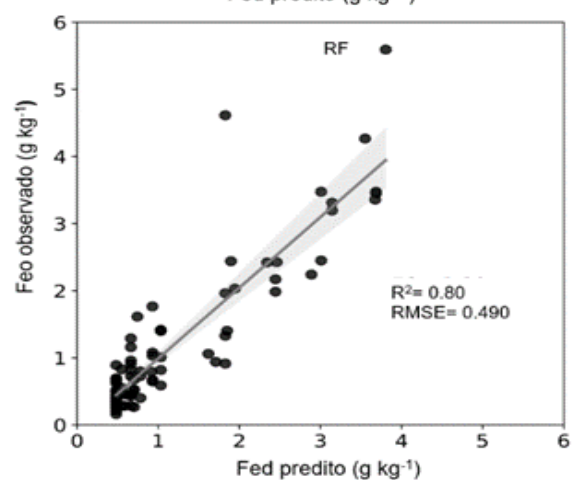
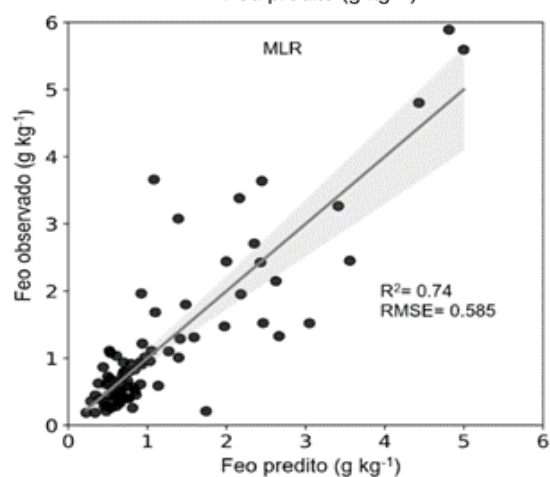
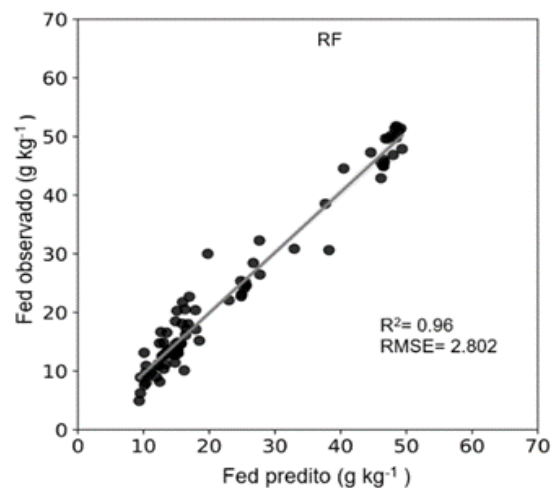
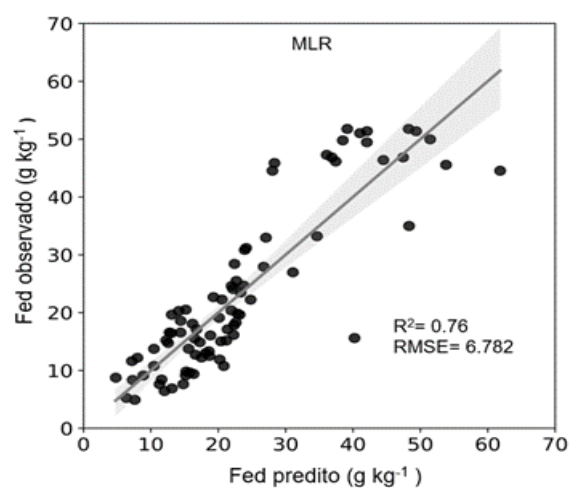
Rosin et al. (2021), encontraram relações com alta precisão entre conteúdos elementares de FRXp portátil e atributos mineralógicos do solo usando regressão linear simples. A FRXp foi capaz de estimar o conteúdo de caulinita e gibbsita e os resultados foram obtidos usando ferro, alumínio e silício como variáveis independentes. Avaliando Ct, o Fe obteve os maiores valores de R^2 e menor RMSE (0,89 e 3,635%, respectivamente), seguido pelo silício (0,78 e 5,258%, respectivamente) e alumínio (0,58 e 7,258%, respectivamente). Já para Gb, o conteúdo de Fe obtido por FRXp resultou em R^2 mais alto e os menores valores de RMSE (0,61 e 2,741%, respectivamente), seguidos de alumínio (0,53 e 2,953%, respectivamente) e silício (0,31 e 3,605%, respectivamente), concluindo que a FRXp pode ser uma ferramenta útil para estimativa dos teores de Ct e Gb. O uso da FRX na predição de mineralogia do solo é uma abordagem promissora, embora necessite de mais estudos adicionais para diferentes solos (Mendes et al., 2021).

Para argila, silte e areia o modelo RF apresentou os melhores ajustes de acordo com R^2 e menores RMSE (Tabela 3). Ließ et al. (2012) observaram que os modelos Random Forest apresentam os melhores resultados na predição de atributos físicos de solos (teores de areia, silte e argila). Lima et al. (2019), utilizaram a composição elementar determinado pela FRXp para predizer SOM, P, Mn, Cu, argila e areia usando regressão linear simples e múltipla, encontrando ótimos resultados para areia ($R^2 = 0,87$ e $RMSE = 106$) e argila ($R^2 = 0,85$ e $RMSE = 73$), valores próximos ao desse estudo para o mesmo modelo RLM. A textura do solo também foi prevista com precisão por Zhu et al. (2011) utilizando FRXp em 426 amostras de solo nas cidades de Louisiana e Novo México, nos Estados Unidos. Os elementos Fe e Rb

foram os mais importantes para a predição da textura do solo, de acordo com os valores de RMSE variando de 27 a 63 g kg⁻¹ e R² de 0,68-0,98.

O bom desempenho da RF na predição de textura usando FRX já foi destacado por outros autores. Benedet et al. (2020) em estudo de predição de argila, silte e areia usando fluorescência de raios x portátil (FRXp) e espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho próximo (Vis-NIR DRS), avaliaram o uso desses sensores, por meio de quatro algoritmos de aprendizado de máquina, Processo Gaussiano (Gaussiano), Máquina de Vetor de Suporte linear (Kernels SVM-L) e radiais (SVM-R) e *Random Forest* (RF), cujos melhores resultados na predição desses atributos foram obtidas via combinação de FRXp e RF, obtendo bom ajuste através dos valores de R² para areia, silte e argila de 0,91, 0,81 e 0,83, respectivamente.

O modelo RF apresentou os maiores valores de R² e menores RMSE na validação quando comparado com os resultados da RLM (Figura 3a-l). Em uma avaliação geral dos resultados da predição dos atributos, RLM e RF bom desempenho na capacidade de prever com precisão a textura do solo por meio de dados oriundos de FRX observados ao se comparar os valores medidos em laboratório e aqueles advindos das previsões. O bom desempenho dos modelos obtidos com dados de FRX indica a possibilidade de se fazer predições confiáveis dos atributos do solo avaliados neste trabalho.



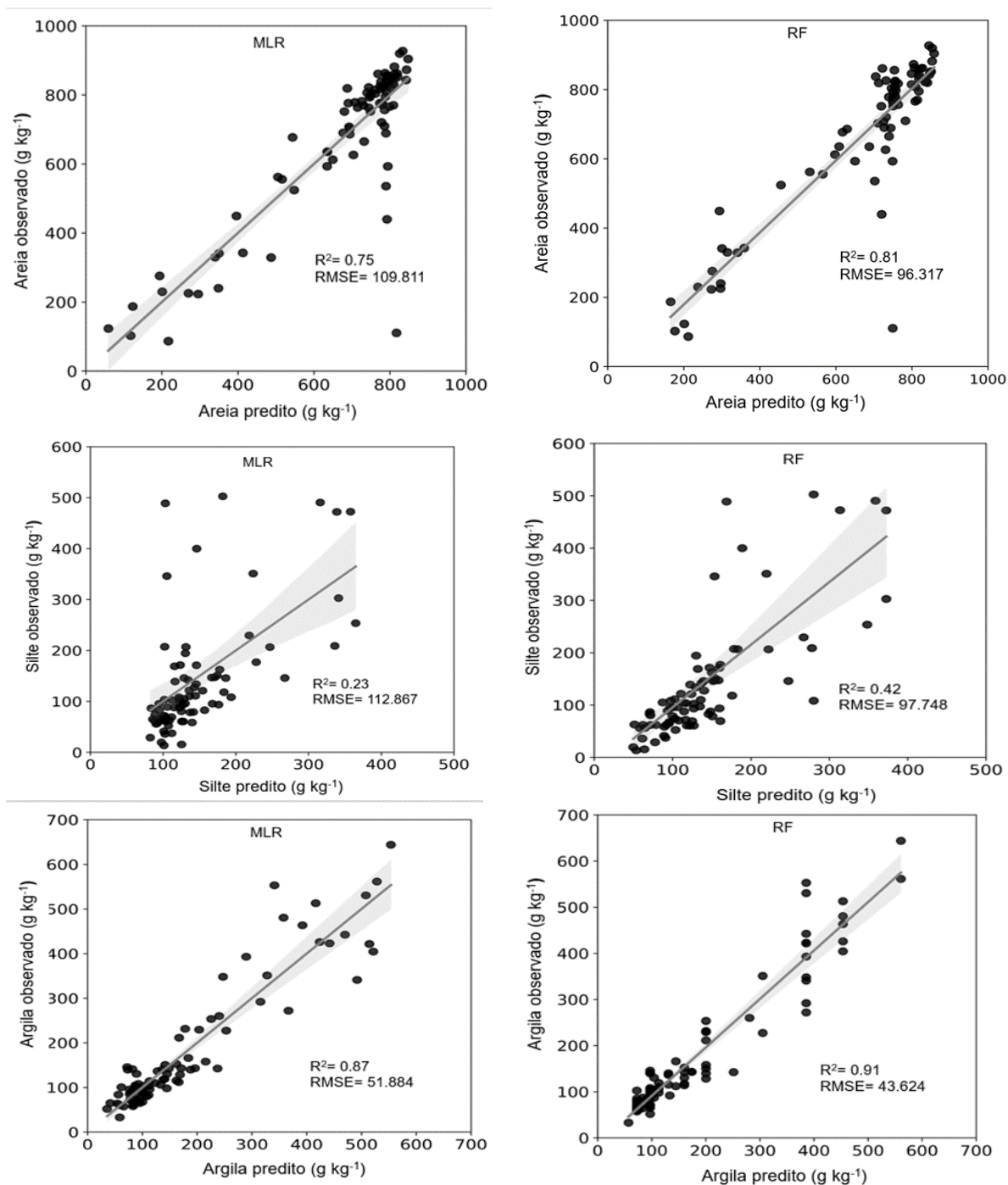


Figura 3. Relação entre os valores observados e os estimados nos modelos Fed-MLR (a), Fed-RF (b), Feo-MLR (c), Feo-RF (d), Ct/(Ct+Gb)-MLR (e), Ct/(Ct+Gb)-RF (f), Areia-MLR (g), Areia-RF (h), Silte-MLR (i), Silte-RF (j), Argila-MLR (k), Argila-RF (l). Os pontos são valores de cada amostra de solo.

3.3.3 Geoestatística: variabilidade espacial dos atributos por diferentes técnicas

Os atributos areia, silte, argila, Fe_o , Fe_d e a relação $Ct/(Ct + Gb)$, obtidos pelas diferentes técnicas, apresentaram dependência espacial, sendo estas descritas pelo modelo esférico e exponencial (Tabela 4). O modelo esférico é comum na investigação dos fenômenos do solo (Vieira, 2000) e corrobora outros estudos desenvolvidos com intuito de captar e caracterizar a dependência espacial de óxidos de Fe em grandes áreas (Viscarra Rossel et al., 2010; Silva et al., 2020; Fernandes et al., 2021). Por sua vez, o modelo exponencial melhor caracteriza uma mudança suave, portanto a variação nos modelos obtida nas diferentes técnicas para o mesmo atributo, indica que a sensibilidade das técnicas é diferente, o que pode refletir distintos padrões espaciais.

Valores de dependência espacial classificada como moderada $C0/(C0+C1)$ entre 25 e 75%, indica que a dependência espacial é fraca, mediana ou forte. Os valores para a continuidade espacial, expressos pelos valores de alcance (a), foram registrados no intervalo de 68,9 a 297,3 km. Os resultados dos parâmetros do semivariograma, em especial o coeficiente de determinação (R^2), permitem inferir que, embora os modelos observados versus preditos estejam bem ajustados ($48 \leq R^2 \leq 77\%$), não necessariamente refletiram o mesmo comportamento em relação a variabilidade espacial dos atributos avaliados.

Tabela 4. Parâmetros dos modelos ajustados aos semivariogramas dos atributos estudados.

	Modelo	C₀	C₀ + C₁	GDE	Alcance (km)	R²
Argila_{obs}	Esférico	920,0000	13070,0000	7,04	65,0	0,50
Areia_{obs}	Exponencial	11255,7737	47280,0816	23,81	237,1	0,54
Silte_{obs}	Exponencial	1150,0000	7344,0000	15,66	132,7	0,57
Feo_{obs}	Exponencial	0,2798	1,4455	19,36	132,1	0,70
Fed_{obs}	Exponencial	0,1000	225,9000	0,04	163,0	0,77
Ct/(Ct+Gb)_{obs}	Exponencial	0,0030	0,0293	10,14	222,4	0,74
Random Forest						
Argila_{pred}	Exponencial	4501,9349	17550,5483	25,65	186,8	0,59
Areia_{pred}	Exponencial	5600,0000	40540,0000	13,81	217,7	0,57
Silte_{pred}	Esférico	230,8849	3048,0000	7,57	69,9	0,41
Feo_{pred}	Exponencial	0,0260	0,8340	3,12	187,7	0,59
Fed_{pred}	Exponencial	11,2000	210,2000	5,33	177,0	0,75
Ct/(Ct+Gb)_{pred}	Esférico	0,0028	0,0098	28,62	141,9	0,48
Regressão Linear Múltipla						
Argila_{pred}	Esférico	2337,9388	19370,0000	12,07	68,9	0,76
Areia_{pred}	Exponencial	4800,0000	42450,0000	11,31	159,0	0,62
Silte_{pred}	Exponencial	1140,0000	5117,0000	22,3	192,0	0,59
Feo_{pred}	Exponencial	0,0250	1,0190	2,45	154,6	0,72
Fed_{pred}	Esférico	32,5536	161,7254	20,13	191,7	0,75
Ct/(Ct+Gb)_{pred}	Esférico	0,0013	0,0123	10,42	81,9	0,59

C₀ = efeito pepita; C₀+C₁ = patamar; R² = coeficiente de determinação; GDE (C₀/(C₀ + C) *100) = grau de dependência espacial (moderado: entre 25 e 75 %, baixo: > 75 % e forte: < 25 %); Fe_d = ferro extraído por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; Fe_o = ferro extraído por oxalato ácido de amônio; Gt = Goethita; Ct =Caulinita.

Realmente o padrão espacial para os atributos observados versus preditos foram diferentes (Figuras 4 e 5). De modo geral, as isolinhas mais próximas dos atributos preditos por RLM indicaram maior variabilidade espacial quando as variáveis foram preditas por esse método. Todavia, ao comparar o padrão espacial considerando o contexto litológico, notou-se similaridades em relação aos teores areia, silte, argila, Feo, Fed, e da relação $Ct/(Ct + Gb)$.

Tal constatação indicou que, independentemente do método de predição, prevaleceu a característica dos atributos co-variativos do material de origem. Interpretação similar aos trabalhos de Silva et al. (2020), Fernandes et al. (2021) e Gomes (2021), os quais também concluíram sobre o contraste litológico no Planalto Ocidental Paulista como fortes influenciadores do comportamento dos atributos do solo.

Em geral, os padrões espaciais para areia, argila, Fe_d , e a relação $Ct/(Ct + Gb)$, tanto por RF como por RLM foram mais semelhantes (Figura 5). Os mapas para esses atributos apresentaram delimitações mais definidas. Ficou claro a presença de duas grandes áreas, que separam o domínio do basalto e do arenito, condizente com o mapa de geologia do estado de São Paulo elaborado por Fernandes et al. (2007) (Figura 1). Observou-se que os solos provenientes dos derrames basálticos, cronologicamente datados no cretáceo inferior, concentraram nas periferias da área referente a Formação Serra Geral. A grande mancha predominante no centro dos mapas remeteu as rochas sedimentares dos arenitos da Formação Vale Rio do Peixe, datados no Cretáceo Inferior do grupo Caiuá e Superior do grupo Bauru (Etchebehere et al., 2005; Fernandes et al., 2007).

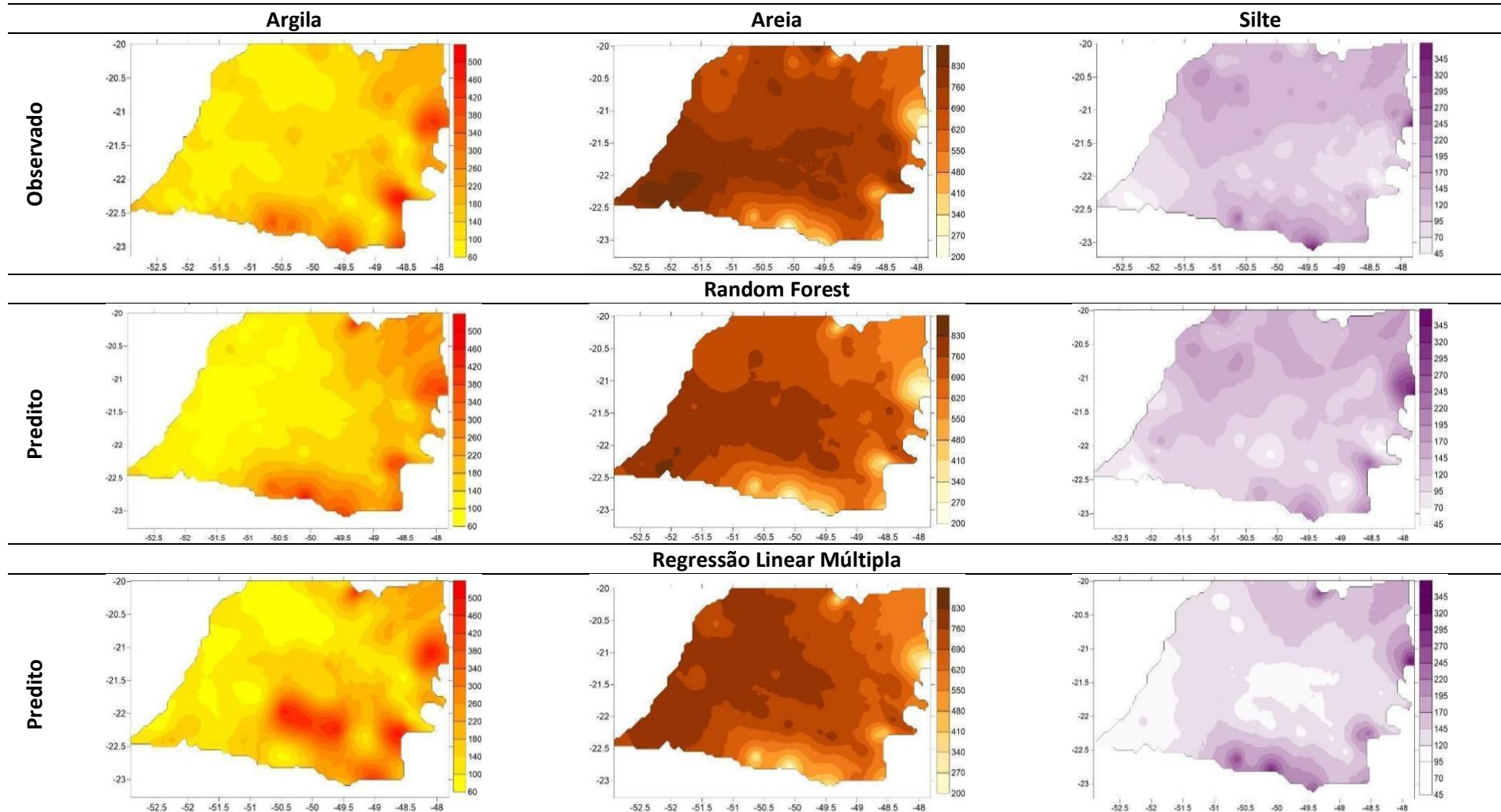


Figura 4. Mapas de distribuição espacial dos teores de argila, silte, areia.

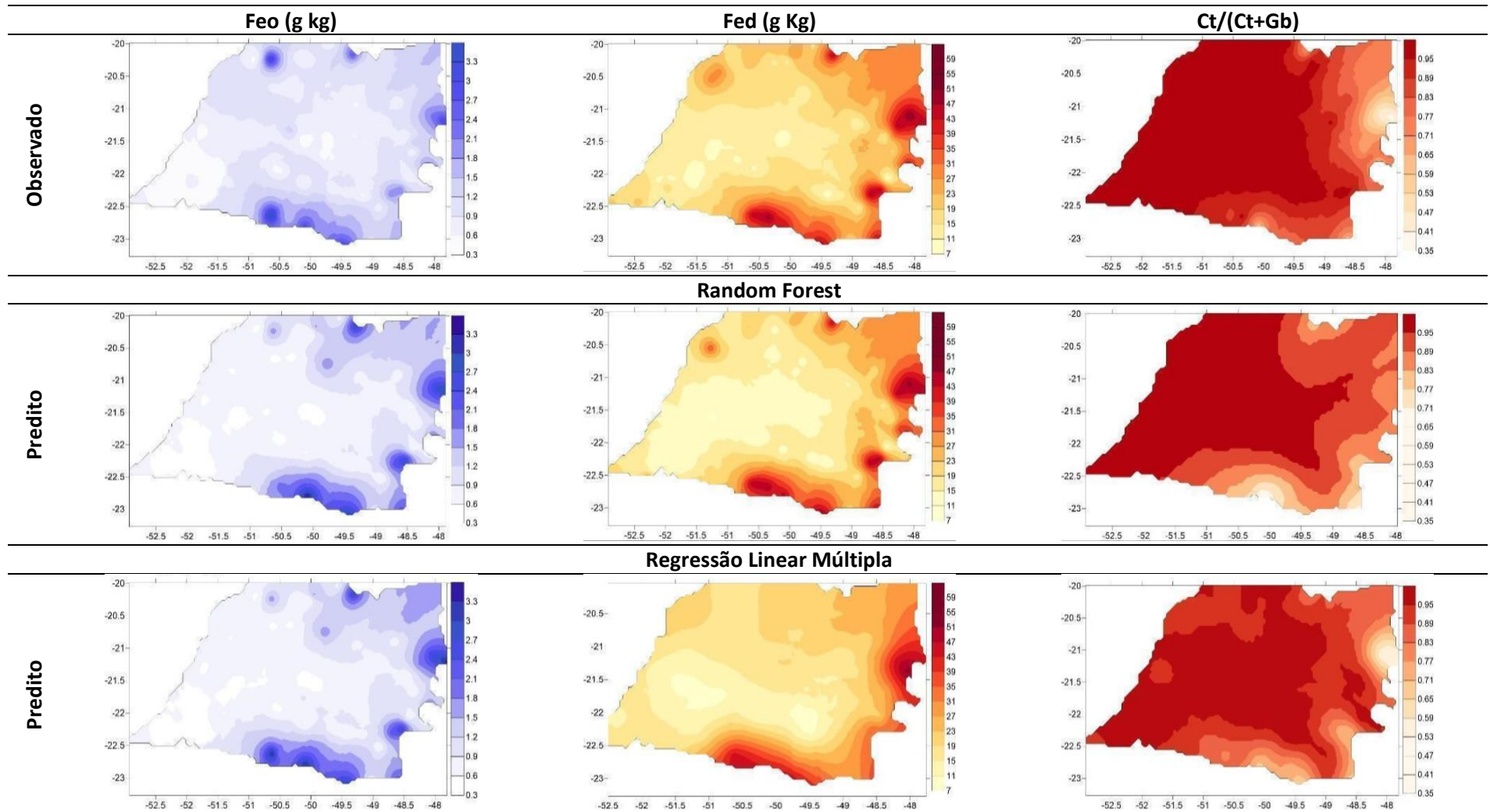


Figura 5. Mapas de distribuição espacial dos teores de Fe_d , Fe_o , $\text{Ct}/(\text{Ct}+\text{Gb})$.

De modo congruente as técnicas revelaram os menores teores de argila e Fe_d e Fe_{total} na região central, sob domínio de rochas de sedimentares, com menor teor de Fe. Observação semelhante aos de Costa et al. (1999) e Camargo et al. (2008ab), ao quantificar óxidos de Fe, encontrando maiores teores de Fe, na forma de óxidos, nos solos derivados de basalto. Portanto, os métodos discriminaram os solos de arenito (centro) e basalto (bordas) pela amplitude dos óxidos de Fe, demonstrando nitidamente a baixa concentração de Fe no centro do mapa, na essencialidade dos arenitos da Formação VRP. Esta, por sua vez, foi melhor caracterizada pelos teores de areia e de Ct, expressa na relação $Ct/(Ct + Gb)$. Resultado coerente com a abundância de Si das rochas sedimentares, em relação ao basalto (Queiroz Neto & Pelleri, 1994; Silva et al., 2020; Fernandes et al., 2021; Gomes, 2021).

Assim, valores obtidos por métodos indiretos, como FRX, aliados às técnicas pedométricas (modelos matemáticos -RF e RLM), são eficientes e necessárias para mapeamento de atributos do solo mais rápidos, econômicos e eficientes (Viscarra Rossel et al., 2010; Marques et al., 2014; Siqueira et al., 2015; Teixeira et al., 2018). As boas correlações obtidas para os atributos químicos, textura e mineralogia do solo determinados por FRX e RLM indicam o potencial e a viabilidade do método na caracterização espacial em muitas amostras, de forma rápida, baixo custo e em grandes áreas. Portanto, as técnicas se mostraram promissoras para auxiliar os métodos convencionais de mapeamento e levantamento de solos, uma vez que os resultados estimados e o padrão espacial foram muito próximos dos observados.

3.4 Conclusões

O contraste litológico arenito/basalto influenciaram fortemente a variabilidade espacial de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Si, Ti, e Zn dos solos em grandes áreas, que por sua vez, são fortes indicadores da diversidade geológica.

A areia e a relação $Ct/(Ct+Gb)$ melhor caracterizou solos de arenito, enquanto a argila, Fe e Fe_{total} aqueles derivados do basalto. A areia, argila, Fe_d , Fe_o e a relação $Ct/(Ct+Gb)$ apresentaram comportamento espacial mais precisos, quando estimados por técnicas indiretas.

As diferentes técnicas foram sensíveis e similares na detecção da variabilidade espacial dos parâmetros químicos em solos sob as diferenças litológicas. Assim, o uso da FRX é eficiente e pode ser usada na caracterização da variabilidade espacial destes atributos em grandes áreas, mesmo sob complexidade litológica.

3.5 Referências Bibliográficas

Bahia ASRS, Marques Junior J, Siqueira DS (2015) Procedures using diffuse reflectance spectroscopy for estimating hematite and goethite in Oxisols of São Paulo, Brazil. **Geoderma regional**, 5:150-156. DOI: 10.1016/j.geodrs.2015.04.006.

Barbosa RS, Marques Junior J, Barrón V, Martins Filho MV, Siqueira DS, Peluco RG, Camargo LA, Silva LS (2019) Prediction and mapping of erodibility factors (USLE and WEPP) by magnetic susceptibility in basalt-derived soils in northeastern São Paulo state, Brazil. **Environmental earth sciences**, 78:1-12.

Barrón V, Torrent J (2013) **Iron, manganese and aluminium oxides and oxyhydroxides**. DOI: 10.1180/EMU-notes.14.9.

Benedet L, Faria WM, Silva SHG, Mancini M, Demattê JAM, Guilherme LRG, Curi N (2020a) Soil texture prediction using portable X-ray fluorescence spectrometry and visible near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, 376:114553. DOI: 10.1016/j.geoderma.2020.114553.

Benedet L, Faria WM, Silva SHG, Mancini M, Guilherme LRG, Demattê JAM, Curi N (2020b) Soil subgroup prediction via portable X-ray fluorescence and visible near-infrared spectroscopy. **Geoderma**, 365:114212. DOI: 10.1016/j.geoderma.2020.114212.

Benites VM, Machado PL, Fidalgo EC, Coelho MR, Madari BE (2007) Pedotransfer functions for estimating soil bulk density from existing soil survey reports in Brazil. **Geoderma**, 139:90-97. DOI: 10.1016/j.geoderma.2007.01.005.

Brahim N, Bernoux M, Gallali T (2012) Pedotransfer functions to estimate soil bulk density for Northern Africa: Tunisia case. **Journal of Arid Environments**, 81:77-83. DOI: 10.1016/j.jaridenv.2012.01.012.

Büchle D, Chao M, Ostermann M, Leenen M, Bald I (2019) Multivariate chemometrics as a key tool for prediction of K and Fe in a diverse German agricultural soil-set using EDXRF. **Scientific reports**, 9:1-11. DOI: 10.1038/s41598-019-53426-5.

Buckman OH, Brady NC (1989) **Tahune nature and properties of soil**. New York. Macmilan. Publishing Company.

Camargo LA, Marques Junior J, Barrón V, Alleoni LRF, Pereira GT, Teixeira DDB, de Souza Bahia ASR (2018) Predicting potentially toxic elements in tropical soils from iron oxides, magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectra. **Catena**, 165:503-515. DOI: 10.1016/j.catena.2018.02.030.

Camargo LA, Marques Junior J, Pereira GT, Horvat RA (2008a) Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas do relevo: II - correlação espacial entre mineralogia e agregados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:2279–2288.

Camargo LA, Marques Junior J, Pereira GT, Horvat RA (2008b) Variabilidade espacial de atributos mineralógicos de um Latossolo sob diferentes formas de relevo: I - Mineralogia da fração argila. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32:2269–2277.

Cambardella CA, Moorman TB, Novak JM, Parkin TB, Karlen DL, Turco RF, Konopka AE, (1994) Field-scale variability of soil properties in central Iowa soils. **Soil science society of America Journal**, 58:1501-1511. DOI: 10.2136/sssaj1994.03615995005800050033x.

Campos MCC, Marques Junior J, Souza ZM, Siqueira DS, Pereira GT (2012) Multivariate analysis of soil attributes for the discrimination of geomorphic surfaces on a sandstone/basalt lithosequence. **Revista Ciência Agronômica**, 43:429-438. DOI: 10.1590/S1806-66902012000300003.

Carvalho CCN, Nunes FC, Antunes MAH (2013) Histórico do levantamento de solos no Brasil: da industrialização brasileira à era da informação. **Revista Brasileira de Cartografia**, 65:681-694.

Costa ACS, Bigham JM, Rhoton FE, Traina SJ (1999) Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clay Minerals**, 47:466–473. DOI: 10.1346/CCMN.1999.0470408.

Dinkins CP Jones C, Olson-Rutz K (2008) **Soil sampling strategies. A self-learning resource from MSU Extension**. MT200803AG New, 4(08). Disponível em: <<http://msuextension.org/publications/AgandNaturalResources/MT200803AG.pdf>>. Acesso em: 20 de Jan. 2022.

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2016) **Programa Nacional de Solos do Brasil – PronaSolos**. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-depublicacoes/-/publicacao/1054924/programa-nacional-de-solos-do-brasilpronasolos>>. Acesso em: 26 de Jan. 2020).

Embrapa – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2017) Centro Nacional de **Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo** (3. ed.) Rio de Janeiro: Centro Nacional de Pesquisa de Solos. 574p.

Etchebehere MLC, Saad AR, Casado FC (2006) Análise morfoestrutural aplicada no vale do Rio do Peixe (SP): uma contribuição ao estudo da neotectônica e da morfogênese do Planalto Ocidental Paulista. **Revista Geociências-UNG-Ser**, 4:45-62.

Fernandes KL, Marques Junior J, de Souza Bahia, ASR, Dematte JAM, Ribon AA (2020) Landscape-scale spatial variability of kaolinite-gibbsite ratio in tropical soils detected by diffuse reflectance spectroscopy. **Catena**, 195:104795. DOI: 10.1016/j.catena.2020.104795.

Fernandes KL (2017) **Estimativa da caulinita e gibbsita por técnicas de difração de raios x e espectroscopia de reflectância difusa dos solos do Planalto Ocidental Paulista**. 70 f. Mestrado (Agronomia - ciência do solo) – Unesp Jaboticabal.

Fernandes LA, de Castro AB, Basilici G (2007) Seismites in continental sand sea deposits of the late Cretaceous Caiua Desert, Bauru Basin, Brazil. **Sedimentary Geology**, 199:51-64. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2005.12.030.

Ferreira MM, Fernandes B, Curi N (1999a) Influência da mineralogia da fração argila nas propriedades físicas de Latossolos da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 23:515-524. DOI: 10.1590/S0100-06831999000300004.

Ferreira MM, Fernandes B, Curi N (1999b) Mineralogia da fração argila e estrutura de Latossolos da região sudeste do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 23:507-514.

Gomes RP (2017) **Gênese, mineralogia e dinâmica do fósforo nos solos do Planalto Ocidental Paulista**. 91 f. Mestrado (Agronomia - ciência do solo) – Unesp Jaboticabal.

Gomes RP (2021) **Mapeamento de fósforo por técnicas de espectroscopia VIS-NIR e suscetibilidade magnética dos solos do Planalto Ocidental Paulista**. 95 f. Doutorado (Agronomia - ciência do solo) – Unesp Jaboticabal.

Hillel D. (1980) **Fundamentals of soil physics**. New York, Academic Press, 5-49:50-75: 147-196.

Inda Junior AV, Kämpf N (2003) Avaliação de procedimentos de procedimento dos óxidos de ferro pedogênico com ditionito-citrato-bicarbonato de enxofre. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 27:1139-1147. DOI: 10.1590/S0100-06832003000600018.

Isaaks EH, Srivastava RM (1989) **An introduction to applied geostatistics**. New York, Oxford University Press. 561p.

Kämpf N, Curi N (2000) Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: **Tópicos em Ciência do Solo**. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo. 107-138.

Kämpf N, Marques Junior J, Curi N (2012) Mineralogia de Solos Brasileiros. In: **Pedologia fundamentos**. SBCS, Viçosa, MG, Brasil. p. 81-146.

Khorshidi M, Lu N (2017) Quantification of exchangeable cations using soil water retention curve. **Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering**, 143:04017057. DOI: 10.1061/(ASCE)GT.1943-5606.0001732.

Ließ M, Glaser B, Huwe B (2012) Uncertainty in the spatial prediction of soil texture: comparison of regression tree and Random Forest models. **Geoderma**, 170:70-79. DOI: 10.1016/j.geoderma.2011.10.010.

Lima TM, Weindorf DC, Curi N, Guilherme LRG, Lana RMQ, Ribeiro BT (2019) Elemental analysis of Cerrado agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometry: Inferences for soil fertility assessment. **Geoderma**, 353:264-272. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.06.045.

Lopes AS, Guilherme LRG (2016) A career perspective on soil management in the Cerrado region of Brazil. **Advances in Agronomy**, 137:1-72. Academic Press. DOI: 10.1016/bs.agron.2015.12.004.

Marques Junior J, Alleoni LRF, Teixeira DDB, Siqueira DS, Pereira GT (2015) Sampling planning of micronutrients and aluminium of the soils of São Paulo, Brazil. **Geoderma Regional**, 4:91-99. DOI: 10.1016/j.geodrs.2014.12.004.

Marques Junior J, Siqueira DS, Camargo LA, Teixeira DDB, Barrón V, Torrent J (2014) Magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectroscopy to characterize the spatial variability of soil properties in a Brazilian Haplustalf. **Geoderma**, 219:63-71. DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.12.007.

McGladdery C, Weindorf DC, Chakraborty S, Li B, Paulette L, Podar D, Pearson D, Kusi NYO, Duda B (2018) Elemental assessment of vegetation via portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry. **Journal of Environmental Management**, 210:210-225. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.01.003.

Mehra OP, Jackson, ML (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Proceedings 7th National Conference of Clays and Clay Minerals**. Pergamon Press, New York, N.Y. 7:311-321.

Mendes WS, Demattê JAS, Benito Bonfatti BR, Resende MEB, Campos LR, Costa ACS (2021) A novel framework to estimate soil mineralogy using soil spectroscopy. *Applied Geochemistry*, 127:323–326 DOI: 10.1016/j.apgeochem.2021.104909.

Mulder VL, De Bruin S, Schaepman ME, Mayr TR (2011) The use of remote sensing in soil and terrain mapping — A review. **Geoderma**, 162:1-19. DOI: 10.1016/j.geoderma.2010.12.018.

Nanko K, Ugawa S, Hashimoto S, Imai A, Kobayashi M, Sakai H, Ishizuka S, Miura S, Tanaka N, Takahashi M, Kaneko S (2014) A pedotransfer function for estimating bulk density of forest soil in Japan affected by volcanic ash. **Geoderma**, 213:36-45. DOI: 10.1016/j.geoderma.2013.07.025.

Nasri B, Fouché O, Torri D (2015) Coupling published pedotransfer functions for the estimation of bulk density and saturated hydraulic conductivity in stony soils. **Catena**, 131:99-108. DOI: 10.1016/j.catena.2015.03.018.

Oliveira JB, Camargo MN, Rossi M, Calderano Filho B (1999) **Mapa pedológico do Estado de São Paulo**: legenda expandida. Campinas: Instituto Agrônomo/EMBRAPA Solos, v.1. 64p.

Palleiro L, Patinha C, Rodríguez-Blanco ML, Taboada-Castro MM, Taboada-Castro MT (2016) Metal fractionation in topsoils and bed sediments in the Mero River rural basin: bioavailability and relationship with soil and sediment properties. **Catena**, 144:34-44. DOI: 10.1016/j.catena.2016.04.019.

Pedrotti A, Ferreira MM, Curi N, Silva MLN, Lima JMD, Carvalho R (2003) Relação entre atributos físicos, mineralogia da fração argila e formas de alumínio no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 27:01-09.

Queiroz Neto JP, Pellerin J (1994) Solos e relevo no alto vale do rio do Peixe – Oscar Bressane (São Paulo – Brasil). **Revista do Departamento de Geografia**, 7:25-34. DOI: 10.7154/RDG.1994.0007.0002.

Rasmussen C, Dahlgren RA, Southard RJ (2010) Basalt weathering and pedogenesis across an environmental gradient in the southern Cascade Range, California, USA. **Geoderma**, 154:473-485. DOI: 10.1016/j.geoderma.2009.05.019.

Ravansari R, Lemke LD, (2018) Portable X-ray fluorescence trace metal measurement in organic rich soils: pXRF response as a function of organic matter fraction. **Geoderma**, 319:175-184. DOI: 10.1016/j.geoderma.2018.01.011.

Resende JCF, Markewitz D, Klink CA, Bustamante MMDC, Davidson EA (2011) Phosphorus cycling in a small watershed in the Brazilian Cerrado: impacts of frequent burning. **Biogeochemistry**, 105:105-118. DOI: 10.1007/s10533-010-9531-5.

Resende M, Curi N, Rezende SB, Corrêa GF, Ker JC (2014) **Pedologia**: Base para distinção de ambientes (Eds.) Lavras: Editora UFLA. 378p.

Reynaldo C (1997) **Regressão" Ridge": um metodo alternativo para o mal condicionamento da matriz das regressoras**. 121 f. Mestrado (Estatística) Universidade Estadual de Campinas.

Ribeiro BT, Silva SHG, Silva EA, Guilherme LRG (2017) Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. **Ciência e Agrotecnologia**, 41:245-254. DOI: 10.1590/1413-70542017413000117.

Rodríguez-Lado L, Rial M, Taboada T, Cortizas AM (2015) A pedotransfer function to map soil bulk density from limited data. **Procedia Environmental Sciences**, 27:45-48. DOI: 10.1016/j.proenv.2015.07.112.

Rosin NA, Demattê JAM, Leite MCA, de Carvalho HWP, Costa AC, Greschuk LT, Curi N, Silva SHG (2022) The fundamental of the effects of water, organic matter, and iron forms on the pXRF information in soil analyses. **Catena**, 210:105868. DOI: 10.1016/j.catena.2021.105868.

Schaefer CEGR, Fabris JD, Ker JC (2008) Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, 43:137-154. DOI: 10.1180/claymin.2008.043.1.11.

Schwertmann U (1973) Use of oxalate for Fe extraction from soils. **Canadian Journal of Soil Science**, 53:244-246. DOI: 10.4141/cjss73-037.

Schwertmann U (1988) Occurrence and formation of iron oxides in various pedoenvironments. In: Stucki JW, Goodman BA, Schwertmann U (Eds.) **Iron in soils and clay minerals**, 267-308.

Schwertmann U, Schulze DG, Murad E (1982) Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential x-ray diffraction, and Mössbauer spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, 46:869-875. DOI: 10.2136/sssaj1982.03615995004600040040x.

Schwertmann U, Taylor RM (1989) Iron oxides. In: Dixon, JB, Weed SB (Eds.) Minerals in soil environments. **Soil Science Society of American Journal**, 1:379-438. DOI: 10.2136/sssabookser1.2ed.c8.

Sharma A, Weindorf DC, Man T, Aldabaa AAA, Chakraborty S (2014) Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH). **Geoderma**, 232:141-147. DOI: 10.1016/j.geoderma.2014.05.005.

Silva, L. F. V. D. (2020). Variabilidade espacial da suscetibilidade magnética para definição de áreas mínimas de manejo de fósforo adsorvido.

Silva LS, Marques Junior J, Barrón, V, Gomes RP, Teixeira DDB, Siqueira DS, Vasconcelos V (2020) Spatial variability of iron oxides in soils from Brazilian sandstone and basalt. **Catena**, 185:104258. DOI: 10.1016/j.catena.2019.104258.

Silva SHG, Ribeiro BT, Guerra MBB, de Carvalho HWP, Lopes G, Carvalho GS, Guilherme LRG, Resende M, Mancini M, Curi N, Rafael RBA, Cardelli V, Cocco S, Corti G, Chakraborty S, Li b, Weindorf DC (2021) pXRF in tropical soils: Methodology, applications, achievements and challenges. **Advances in Agronomy**, 167:1-62. DOI: 10.1016/bs.agron.2020.12.001.

Silva SHG, Silva EA, Poggere GC, Pádua Junior AL, Gonçalves MGM, Guilherme LRG, Curi N (2020a) Modeling and prediction of sulfuric acid digestion analyses data from pXRF spectrometry in tropical soils. **Scientia Agricola**, 77.

Silva SHG, Silva EA, Poggere GC, Guilherme LRG, Curi N (2018b). Tropical soils characterization at low cost and time using portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF): effects of different sample preparation methods. **Ciência e Agrotecnologia**, 42:80–92. DOI: 10.1590/1413-70542018421009117.

Silva SHG, Weindorf DC, Pinto LC, Faria WM, Acerbi Junior FW, Gomide LR, Mello JM, Pádua Junior AL, Souza IA, Teixeira AFS, Guilherme LRG, Curi N (2020b). Soil texture prediction in tropical soils: a portable X-ray fluorescence spectrometry approach. **Geoderma**, 362, 114136. DOI: 10.1016/j.geoderma.2019.114136.

Silvero NEQ, Siqueira DS, Coelho RM, Costa Ferreira D, Marques Junior J (2019) Protocol for the use of legacy data and magnetic signature on soil mapping of Sao Paulo Central West, Brazil. **Science of Total Environment**, 693:133–463. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.07.269.

Siqueira DS, Marques Junior J, Pereira GT, Teixeira DB, Vasconcelos V, Junior OC, Martins EDS (2015) Detailed mapping unit design based on soil–landscape relation and spatial variability of magnetic susceptibility and soil color. **Catena**, 135:149–162. DOI: 10.1016/j.catena.2015.07.010.

Strauss R, Brümmer GW, Barrow NJ (1997) Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate. **European Journal of Soil Science**, 48:101–114. DOI: 10.1111/j.1365-2389.1997.tb00189.x.

Suuster E, Ritz C, Roostalu H, Reintam E, Kõlli R, Astover A (2011) Soil bulk density pedotransfer functions of the humus horizon in arable soils. **Geoderma**, 163:74–82. DOI: 10.1016/j.geoderma.2011.04.005.

Teixeira DDB, Bicalho EDS, Panosso AR, Cerri CEP, Pereira GT, Scala Junior NL (2013) Spatial variability of soil CO₂ emission in a sugarcane area characterized by secondary information. **Scientia Agricola**, 70:195–203.

Teixeira DDB, Marques Junior J, Siqueira DS, Vasconcelos V, Carvalho OA, Martins E, Pereira GT (2018) Mapping units based on spatial uncertainty of magnetic susceptibility and clay content. **Catena**, 164:79–87. DOI: 10.1016/j.catena.2017.12.038.

Vieira SR (2000) Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: Novais RF, Alvarez VH, Schaefer CEGR. (Eds.) **Tópicos em ciência do solo**. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, 1–54.

Viscarra Rossel RA, Bui EN, de Caritat P, McKenzie NJ, (2010) Mapping iron oxides and the color of Australian soil using visible–near-infrared reflectance spectra. **Journal of Geophysical Research: Earth Surface**, 115(F4). DOI: 10.1029/2009JF001645.

Warrick AW, Nielsen DR (1980) Spatial variability of soil physical properties in the field. In: Hillel D (Ed.) **Applications of soil physics**. New York, Academic Press, 350p.

Weindorf DC, Bakr N, Zhu Y (2014) Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. **Advances in agronomy**, 128:1-45. DOI: 10.1016/B978-0-12-802139-2.00001-9.

Weindorf DC, Chakraborty S, Herrero J, Li B, Castañeda C, Choudhury A (2016) Simultaneous assessment of key properties of arid soil by combined PXRF and Vis–NIR data. **European Journal of Soil Science**, 67:173-183. 10.1111/ejss.12320.

Zhu Y, Weindorf DC, Zhang W (2011) Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer. 1. Soil texture. **Geoderma**, 167:167-177. DOI: 10.1016/j.geoderma.2011.08.010.