**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

**Sensoriamento proximal de solo para a quantificação de atributos
químicos e físicos**

Mateus Tonini Eitelwein

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ciências. Área de concentração: Engenharia de
Sistemas Agrícolas

**Piracicaba
2017**

Mateus Tonini Eitelwein
Engenheiro Agrônomo

**Sensoriamento proximal de solo para a quantificação de atributos
químicos e físicos**

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:

Prof. Dr. **JOSÉ PAULO MOLIN**

Co-orientador:

Prof. Dr. **JOSÉ ALEXANDRE MELO DEMATTÊ**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor
em Ciências. Área de concentração: Engenharia de
Sistemas Agrícolas

Piracicaba
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Eitelwein, Mateus Tonini

Sensoriamento proximal de solo para a quantificação de atributos químicos e físicos/ Mateus Tonini Eitelwein. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2017.

123 p.

Tese (Doutorado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Agricultura de precisão 2. Eletrodos íon-seletivos 3.vis-NIR 4. Condutividade elétrica aparente do solo 5. XRF portátil I. Título

DEDICATÓRIA

Este trabalho é dedicado à minha família, pelo amor,
confiança e apoio depositados em mim.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos,

A meu orientador, Prof. José Paulo Molin, pelos ensinamentos e principalmente pela amizade e confiança durante todo o período do doutorado.

A meu co-orientador José Alexandre Melo Demattê, por acreditar no projeto e apoiá-lo. Assim como todos os membros do grupo de Geotecnologia Aplicada em Ciência do Solo (GeoCis), em especial aos amigos Arnaldo Souza, Danilo Romero, Luis Bedin, Bruna Gallo e Marcus Sato.

A Robin Gebbers, pesquisador sênior do ATB na Alemanha e grande incentivador e colaborador deste projeto.

A todos os financiadores e apoiadores que contribuíram para o desenvolvimento do projeto, em especial à Máquinas Agrícolas Jacto S.A. pelo empréstimo de equipamentos; à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio ao projeto PROSENSAP que permitiu a aquisição de equipamentos utilizados neste estudo; à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), por fornecer a bolsa de estudo (Processo nº 2014/10737-3); Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo fomento ao projeto 458180/2014-9, parcialmente contemplado neste trabalho; à Terra Santa Agro S.A. por ceder a área de testes e fornecer total apoio no levantamento de dados de campo.

A todos os professores com quem tive contato durante o curso, que gentilmente compartilharam os seus conhecimentos, permitindo o amadurecimento teórico necessário à escrita desta tese.

A todos os amigos e colegas do grupo de Mecanização e Agricultura de Precisão (gMAP), em especial à Davi Besson, Michel Rudan e Caroline Salles que se envolveram diretamente com este trabalho.

A todos os colegas de pós-graduação que além de amigos e companheiros foram importantes contribuintes desta tese. Em especial a Tiago Tavares, Rodrigo Trevisan, André Colaço, Natanael Vilanova, Marcos Ferraz, Adriano Anselmi e Mark Spekken.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia de Biossistemas, pela cordialidade e suporte. Em especial a Áureo Oliveira e Francisco Oliveira por todo o auxílio prestado no planejamento, montagem e coleta de dados com os equipamentos.

À Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” da Universidade de São Paulo, que por meio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Sistemas Agrícolas, possibilitou a realização de meu curso de doutorado.

Aos amigos Maurício Cherubin, Renes Pinheiro e Fernando Hinnah, pelo companheirismo durante o caminhar nos anos de pós-graduação em Piracicaba.

A toda minha família, em especial aos meus pais, Paulo e Mara, exemplos de força e dedicação, apoiadores incondicionais deste projeto; a minha irmã Graciele e meu cunhado Cleber pelo apoio ao longo de toda a minha carreira acadêmica; aos meus avós, em especial a Sylvia Eitelwein que nos deixou durante as etapas finais de elaboração da tese e que sempre esteve ao meu lado com palavras de motivação e apoio.

A todos vocês, do fundo do meu coração o meu sincero agradecimento. Este documento não é meu, é nosso.

EPÍGRAFE

“Um dia é preciso parar de sonhar e, de algum modo, partir.”

Amyr Klink

SUMÁRIO

RESUMO.....	9
ABSTRACT	11
1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. Espectroscopia de Reflectância vis-NIR	17
2.2. Eletrodos íon-seletivos.....	22
2.3. Condutividade elétrica aparente do solo	24
2.4. Espectroscopia de fluorescência de raios X	25
3. MATERIAL E MÉTODOS	29
3.1. Considerações iniciais	29
3.2. Etapa 1 - Avaliação de espectrômetros (vis-NIR) em bancada	29
3.2.1. Amostras de solo.....	29
3.2.2. Leituras espectrais	31
3.2.3. Análise dos dados	35
3.3. Etapa 2 – Criação de variabilidade química e uso dos equipamentos no campo.....	37
3.3.1. Localização e tratamentos	37
3.3.2. Leituras de reflectância espectral vis-NIR	39
3.3.3. Leituras de pH e K em movimento	41
3.3.4. Análise dos atributos do solo	46
3.3.5. Análise dos dados	46
3.4. Etapa 3 – Montagem e testes de uma Plataforma Multisensores de Solo.....	47
3.4.1. Plataforma Multisensores de Solo (PMS).....	48
3.4.2. Local.....	51
3.4.3. Coleta de amostras de solo.....	52
3.4.4. Análise dos dados	55
3.5. Etapa 4 - Avaliação das leituras de XRF portátil para predição da textura do solo	56
3.5.1. Amostras de solo.....	57
3.5.2. Leituras de fluorescência de raios-X portátil (pXRF)	57
3.5.3. Determinação da textura em laboratório	60
3.5.4. Análise de dados.....	60

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1. Etapa 1 - Avaliação de espectrômetros vis-NIR em bancada	63
4.2. Etapa 2 - Criação de variabilidade química e uso dos equipamentos no campo	74
4.2.1. Desempenho dos eletrodos íon-seletivos	75
4.2.2. Predições de pH, P e K utilizando reflectância espectral vis-NIR	81
4.3. Etapa 3 - Montagem e testes de uma Plataforma Multisensores de Solo	83
4.3.1. Condutividade elétrica aparente (CEa) do solo	84
4.3.2. Eletrodos íon-seletivos	88
4.3.3. Espectroscopia de reflectância vis-NIR	91
4.3.4. Comparação de análises entre laboratórios	97
4.3.5. Problemas operacionais	100
4.4. Etapa 4 - Avaliação das leituras de XRF portátil para predição da textura do solo.....	101
4.4.1. Estatística descritiva das amostras de solo	101
4.4.2. Análise de correlação e regressões.....	104
4.4.3. Análises dos desvios das determinações entre laboratórios	109
5. CONCLUSÕES.....	111
REFERÊNCIAS	113

RESUMO

Sensoriamento proximal de solo para a quantificação de atributos químicos e físicos

O trabalho teve o objetivo de investigar técnicas de sensoriamento de solo e analisar o potencial de utilização das mesmas diretamente no campo. Quatro etapas distintas foram desenvolvidas para atender aos seguintes objetivos: a) comparar e avaliar o potencial de predição de atributos do solo de três espectrômetros portáteis (vis-NIR) em ambiente controlado; b) avaliar a predição em movimento de pH, P e K utilizando técnicas de sensoriamento óptico (reflectância vis-NIR) e eletroquímico (eletrodos íon-seletivos de pH e K) em uma área experimental com variabilidade induzida; c) montar e testar uma plataforma de campo com sensores elétricos, eletroquímicos e ópticos; d) avaliar o potencial de predição de textura do solo utilizando um equipamento portátil de espectroscopia de fluorescência de raios X. Na primeira etapa as leituras de reflectância espectral vis-NIR dos três equipamentos avaliados mostraram-se muito semelhantes, com coeficientes de correlação acima de 0,86 na faixa de 400 a 1800 nm. Quando comparados nesta região espectral os equipamentos produziram modelos de predição muito semelhantes, com leve superioridade para o sistema FieldSpec. Os modelos mostraram-se mais promissores para a predição da textura do solo em relação aos atributos químicos. Na segunda etapa as leituras de campo utilizando eletrodos íon-seletivos de pH e K apresentaram uma alta correlação com as análises de laboratório. As avaliações permitiram observar que condições de solo com baixa umidade prejudicam sensivelmente as leituras. Apesar da alta correlação, os valores de campo precisam ser corrigidos para a metodologia de laboratório desejada. Os modelos de predição de P, K e pH utilizando espectrometria vis-NIR no campo apresentaram baixa precisão. Os testes da Plataforma Multisensores de Solo (PMS) na terceira etapa demonstraram ser possível a utilização de sensores elétricos, eletroquímicos e ópticos em uma mesma plataforma. As leituras de condutividade elétrica aparente do solo (CEa) demonstraram que este parâmetro está relacionado com a textura, atuando como um indicador da variabilidade e possibilitando a identificação dos locais de transição de textura. O pH mensurado pela PMS exibiu correlações abaixo das verificadas na segunda etapa. No entanto, alguns resultados atípicos foram verificados, como a correlação maior entre pH em CaCl_2 com a PMS do que em relação ao método em H_2O . As leituras de reflectância vis-NIR utilizando a PMS apresentaram bons modelos de predição de areia e argila, permitindo a criação de mapas de alta resolução destes parâmetros. A espectroscopia de fluorescência de raios X portátil foi eficiente para estimar a textura do solo. Os teores de areia e argila foram estimados tanto por meio de regressões lineares simples como regressões múltiplas com valores de R^2 acima de 0,60. O Fe total foi o principal elemento utilizado nesses modelos de regressão.

Palavras-chave: Agricultura de precisão; Eletrodos íon-seletivos; vis-NIR;
Condutividade elétrica aparente do solo; XRF portátil

ABSTRACT

Proximal soil sensing: quantification of physical and chemical soil attributes

The objective of this work was to investigate soil sensing techniques and to analyze the potential for their use directly in the field. Four distinct steps were developed to meet the following objectives: a) to compare and evaluate the potential of predicting soil attributes with three portable spectrometers (vis-NIR) in a controlled environment; B) to evaluate the on-the-go prediction of pH, P and K using optical sensors (vis-NIR reflectance) and electrochemical techniques (ion-selective pH and K electrodes) in an experimental area with induced variability; C) assemble and test a field platform with electrical, electrochemical and optical sensors; D) to evaluate the potential of predicting soil texture using a portable X-ray fluorescence spectroscopy equipment. In the first step the vis-NIR spectral reflectance readings of the three equipments evaluated were very similar, with correlation coefficients above 0.86 in the 400 to 1800 nm range. When compared in this spectral region, the equipment produced very similar prediction models, with slight superiority for the FieldSpec system. The models showed to be more promising for the prediction of soil texture in relation to chemical attributes. In the second step the field readings using ion-selective pH and K electrodes presented a high correlation with the laboratory analyzes. The evaluations showed that soil conditions with low moisture significantly affect the readings. Despite the high correlation, the field values need to be corrected for the desired laboratory methodology. Prediction models of P, K and pH using field-vis-NIR spectrometry showed low precision. The tests of the Multisensors Soil Platform (MSP) in the third stage demonstrated that it is possible to use electric, electrochemical and optical sensors in the same platform. The electrical conductivity (EC) readings showed that this parameter was related with soil texture, acting as an indicator of variability and allowing the identification of texture transitions. The pH measured by MSP exhibited correlations below those verified in the second step. However, some atypical results were verified, such as the higher correlation between pH in CaCl_2 and MSP than in H_2O . The vis-NIR reflectance readings using the MSP resulted in good sand and clay prediction models, allowing the creation of high resolution maps of these parameters. Portable X-ray fluorescence spectroscopy was efficient for estimating soil texture. The sand and clay contents were estimated both by simple linear regressions and multiple regressions with R^2 values above 0.60. Total Fe was the main element used in these regression models.

Keywords: Precision agriculture; Ion-selective electrodes; vis-NIR; Soil electrical conductivity; Portable XRF

1. INTRODUÇÃO

O setor agrícola tem buscado constantemente o aumento da eficiência produtiva prezando sobretudo pela racionalização do uso de insumos, o aumento da lucratividade e a manutenção da qualidade ambiental. Seguindo estes apelos e aliada às novas tecnologias surgiu a agricultura de precisão (AP), que se baseia na gestão das lavouras a partir do reconhecimento da sua variabilidade espacial. Por meio do georreferenciamento e espacialização de informações e operações de campo a AP tem auxiliado o produtor rural no gerenciamento da sua propriedade.

A AP dispõe de diversas ferramentas que compõe um ciclo de atividades utilizadas de maneira complementar, destacando-se o mapeamento da variabilidade espacial de atributos de solo e planta e a distribuição de insumos em taxas variáveis. Com relação ao mapeamento da fertilidade do solo, a coleta de amostras georreferenciadas é atualmente um dos maiores mercados de prestação de serviço em AP no país. Neste sentido, várias pesquisas em nível nacional e internacional têm sido desenvolvidas visando determinar a densidade amostral ideal para mapear com confiabilidade os atributos do solo. A caracterização da dependência espacial é realizada por meio de ferramentas de geoestatística que analisam os resultados das determinações de laboratório associados à posição geográfica das coletas. Em uma análise geoestatística, o alcance do semivariograma é o principal indicador para orientação da densidade amostral a ser empregada. Este parâmetro pode variar de acordo com o atributo analisado, características do solo e manejo da área. De maneira geral, visando caracterizar textura e macronutrientes há um consenso entre os pesquisadores de que é necessário coletar no mínimo uma amostra por hectare (CHANG et al., 1999; KERRY et al., 2010; NANNI et al., 2011; MONTANARI et al., 2012; CHERUBIN et al., 2014ab; CHERUBIN et al., 2015). Esta meta está muito aquém da densidade praticada atualmente pelos prestadores de serviços.

Neste contexto, torna-se necessário o adensamento amostral visando maior acurácia na caracterização da variabilidade, o que permitiria a correta realocação dos insumos. Por outro lado, o aumento do número de amostras resulta em aumento no custo, tornando o mapeamento inviável. Neste sentido, técnicas de sensoriamento têm sido exploradas em busca de soluções alternativas. Equipamentos portáteis de sensoriamento estão sendo utilizados visando à obtenção de uma grande quantidade de dados de solo e planta, possibilitando

diagnósticos em tempo real. O levantamento dessas informações manualmente ou utilizando plataformas terrestres é denominado “sensoriamento proximal”.

As técnicas de sensoriamento proximal de solo mais estudadas utilizam princípio óptico (reflectância espectral), elétrico (condutividade elétrica) e eletroquímico (eletrodos íon-seletivos) (GEBBERS e ADAMCHUK, 2010). O desempenho destas tecnologias em laboratório tem demonstrado um razoável potencial de predição de atributos químicos e físicos do solo (VISCARRA ROSSEL et al., 2006), abrindo precedentes para o uso dessas ferramentas diretamente no campo.

A espectroscopia de reflectância tem sido utilizada em diferentes regiões do espectro eletromagnético, sendo dependente da finalidade do estudo. Neste trabalho, especial atenção é dada à região do visível (vis; 400 – 780 nm) e infravermelho próximo (NIR; 780-3.000 nm). Essa técnica apresenta como vantagem o fato de poder adquirir dados com alta resolução espacial sem destruir a amostra. Os dados de reflectância podem ser coletados tanto no laboratório quanto no campo. No campo, pode-se utilizar diferentes níveis de aquisição, ou seja, diretamente no interior do solo ou sobre a sua superfície, variando a altura das leituras (proximal, aéreo ou orbital) (SCHIRRMANN e DOMSCH, 2011). O sensoriamento realizado diretamente no interior do solo por meio de sulcos apresenta as seguintes vantagens em relação aos demais: a) contato direto ou curta distância entre sensor e amostra, reduzindo possibilidade de interferências ambientais; b) possibilidade de ajuste da profundidade de investigação do solo; c) não necessita de presença de solo exposto para as leituras.

A coleta de dados espectrais em movimento no interior da camada superficial do solo tem apresentado resultados promissores em solos de clima temperado para predição de atributos como teor de argila, pH, fósforo disponível, CTC, carbono total e umidade do solo (MOUAZEN et al., 2007; CHRISTY, 2008; D'ACQUI et al., 2010; WETTERLIND et al., 2010; KODAIRA E SHIBUSAWA, 2013). No entanto, um dos entraves desta técnica é a criação de modelos de predição generalistas que possam ser utilizados em diferentes áreas. As pesquisas têm demonstrado que resultados razoáveis são alcançados quando se utilizam modelos específicos para cada área (MOUAZEN et al., 2007).

Com relação aos sensores eletroquímicos de solo, a utilização de eletrodos íon-seletivos (ISE) para sensoriamento de atributos como pH, K, N e sódio tem

demonstrado resultados promissores (ADAMCHUK et al., 2005). Os ISE fazem uso de membranas íon-seletivas as quais atuam permitindo a passagem somente do íon desejado. A quantidade de íons aderida a região porosa da membrana é mensurada por meio de uma diferença de tensão elétrica, verificada entre o eletrodo de referência e o elemento sensor. A diferença de tensão em mV possui relação direta com o logaritmo da concentração do íon na solução. O tempo de estabilização e aquisição de uma leitura é relativamente rápido, chegando a 10 segundos, o que aumenta o potencial de uso em mensurações diretas no campo com o uso de sistemas automáticos de coleta de amostras (ADAMCHUK et al., 1999).

Atualmente, embora com foco em pesquisa, existem equipamentos no mercado que realizam a mensuração direta do pH e reflectância espectral do solo em movimento (ADAMCHUK et al, 2007; CHRISTY, 2008; KODAIRA e SHIBUSAWA, 2013). Apesar disso, a sua utilização em solos tropicais como os do Brasil é incipiente. Nesse sentido desenvolveu-se o projeto de pesquisa desta tese, buscando avaliar estes equipamentos em condições ambientais brasileiras.

A hipótese do trabalho foi de que a substituição da amostragem convencional de solo por técnicas de sensoriamento proximal possa gerar diagnósticos espacializados na forma de mapas mais assertivos, a partir de maior resolução espacial de dados. O planejamento do trabalho compreendeu a realização de quatro etapas sequenciais distintas. As três primeiras foram previstas no projeto inicial e a quarta adicionada posteriormente buscando complementar a pesquisa e realizar uma investigação inicial que possa direcionar os futuros projeto de pesquisa do Laboratório de Agricultura de Precisão da ESALQ/USP. As etapas estão sucintamente descritas abaixo:

- a) conhecimento e avaliação de espectrômetros de campo realizando leituras em laboratório;
- b) criação de variabilidade de atributos do solo (pH, P e K) e utilização dos equipamentos para leituras em movimento no campo;
- c) montagem e avaliação de uma plataforma multisensores de solo;
- d) investigação da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X para predição da textura do solo.

Tais etapas acima citadas foram desenvolvidas visando atender aos seguintes objetivos:

- a) comparar e avaliar o potencial de predição de atributos do solo de três espectrômetros portáteis (vis-NIR) em ambiente controlado de laboratório;
- b) determinar a acurácia das leituras de eletrodos íon-seletivos de K e pH em movimento;
- c) determinar o potencial de predição de pH, K e P do solo utilizando a espectroscopia de reflectância (vis-NIR) em movimento;
- d) montar uma plataforma com sensores elétricos, eletroquímicos e ópticos visando avaliar seu potencial na predição de atributos do solo em um campo de produção comercial;
- e) avaliar o potencial de predição de textura do solo utilizando um equipamento portátil de espectroscopia de fluorescência de raios X.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os princípios físicos que podem ser mensurados e utilizados no sensoriamento proximal de solo e planta são: elétricos e eletromagnéticos, ópticos e radiométricos, acústicos, pneumáticos, mecânicos e eletroquímicos. Neste trabalho, especial atenção foi dada aos métodos ópticos e radiométricos; eletroquímicos e elétricos. A revisão bibliográfica está dividida em quatro tópicos que englobam os princípios físicos dos equipamentos utilizados neste trabalho.

2.1. Espectroscopia de Reflectância vis-NIR

A técnica de espectroscopia de reflectância, sobretudo na região do infravermelho próximo, demonstrou um enorme crescimento considerando a sua recente história que data de 1905, quando William Weber Coblentz produziu a primeira publicação oficial na área (McCLURE, 2007). Desde então a espectroscopia tornou-se uma importante ferramenta para identificação e caracterização de componentes químicos e materiais. A partir da década de 1950, trabalhos demonstraram que a técnica poderia ser usada também para estudar moléculas biológicas, tais como proteínas, DNA e membranas (FOWLES, 1975). Segundo Theophanides (2012), nas últimas décadas a técnica começou a ser usada para uma infinidade de aplicações, tais como: a) caracterização de tecidos humanos saudáveis e não saudáveis na área de ciências médicas; b) mensurar o grau de polimerização na fabricação de polímeros; c) analisar substâncias como álcool, drogas, fibras, sangue, tintas, etc.

O uso da espectroscopia de reflectância visando aplicações como a determinação remota das propriedades químicas, físicas e composição mineralógica dos solos e da superfície de alguns planetas foi demonstrada desde a década de 1970, época que teve início o desenvolvimento de um banco de dados espectrais pelos pesquisadores Hunt e Salisbury (CHABRILLAT et al., 2013). Atualmente a determinação das propriedades do solo através do espectro eletromagnético tem apresentado bons resultados quando investigada na região espectral do visível (Vis; 400 - 780 nm), infravermelho próximo (NIR; 780 – 3.000 nm) e infravermelho médio ou termal (MIR ou TIR; 3.000 - 50.000 nm) (VISCARRA ROSSEL et al., 2006; CHABRILLAT et al., 2013).

Atualmente não há consenso na definição exata da nomenclatura correta referente a cada região espectral. A Comissão Internacional de Iluminação (CIE, acrônimo em inglês) define a região visível do espectro de 400 – 700 nm e divide o infravermelho em três partes: a) IR-A: 700 – 1.400 nm; b) IR-B: 1.400 – 3.000 nm; c) IR-C: 3.000 – 1.000.000 nm. Já a Organização Internacional para Padronização (ISO, acrônimo em inglês) por meio de sua norma 20473 de 2007, define a região visível do espectro entre 400 e 780 nm e subdivide o infravermelho em três partes, sendo: a) infravermelho próximo (NIR): 780 – 3.000 nm; b) infravermelho médio (MIR): 3.000 – 50.000; c) infravermelho distante (FIR): 50.000 – 1.000.000 nm. Na ciência do solo é comum ainda subdividir os espectros como: a) visível (vis): 400 – 800 nm; b) infravermelho próximo (NIR): 800 – 1.100; c) infravermelho de ondas curtas (SWIR): 1.100 – 2.500 nm (LUGASSI et al., 2014; DEMATTÊ et al., 2017). Buscando uma referência para padronização, neste trabalho optou-se por seguir a norma ISO 20473:2007.

A espectroscopia de reflectância baseia-se na mensuração da intensidade de fótons refletidos, emitidos ou espalhados por um objeto de estudo (amostra) quando submetido a uma determinada radiação eletromagnética (CLARK, 1999), permitindo a caracterização simultânea de vários atributos do solo. A técnica apresenta vantagens por ser um método não destrutivo, de baixo custo, sem produção de resíduos e permite a observação do solo *in loco* (MALEKI et al., 2008; MOUAZEN et al., 2005; FRANCESCHINI, 2013; KODAIRA e SHIBUSAWA, 2013). Além disso, apresenta menor limite de detecção em comparação a outras técnicas de análise da mineralogia do solo, como por exemplo, a difração de Raios-X (LUGASSI et al., 2014).

A reflectância espectral de uma amostra de solo é resultante da interação entre a radiação eletromagnética incidente e as partículas constituintes da amostra, o que possibilita analisar determinadas feições espectrais ou bandas de absorção específicas de cada componente, as quais são governadas por dois processos gerais chamados de eletrônicos e vibracionais (HUNT, 1980). Esta interação entre a matéria e a radiação eletromagnética resulta em uma resposta (reflectância) diferenciada de acordo com cada solo analisado (VISCARRA ROSSEL et al., 2006). Assim, a partir dos espectros de reflectância e análises laboratoriais das amostras pode-se utilizar técnicas estatísticas sofisticadas para construção de modelos de predição dos atributos do solo (GOMEZ et al., 2008).

Alguns autores afirmam que em determinados casos a espectroscopia de reflectância associada às técnicas de estatística multivariada pode ser mais precisa do que os métodos tradicionalmente utilizados para determinar alguns atributos de solo. LUGASSI et al., (2014), buscaram avaliar mudanças na mineralogia devido ao aquecimento intenso do solo. As avaliações foram realizadas utilizando métodos analíticos tradicionais e a espectroscopia de reflectância vis-NIR. Os resultados demonstraram que a espectroscopia vis-NIR é um método simples e fácil que pode ser usado no laboratório e no campo para monitorar mudanças mineralógicas induzidas por aquecimento. McCARTY et al. (2002), buscaram estimar teor de carbono orgânico e inorgânico de solos utilizando espectroscopia de reflectância vis-NIR-MIR, observando um desempenho superior da região MIR (2.500 – 25.000 nm). O trabalho mostrou ser possível realizar mensurações simultâneas precisas do carbono orgânico e inorgânico, simplificando a análise em comparação aos métodos químicos tradicionais.

Dentre as técnicas empregadas para criação dos modelos matemáticos de predição, a PLSR (Partial Least Squares Regression ou Regressão por Mínimos Quadrados Parciais) é utilizada com maior frequência (VISCARRA ROSSEL et al., 2006; BARTHOLOMEUS et al., 2008; GOMEZ et al., 2008; AÏCHI et al., 2009; D'ACQUI et al., 2010; WETTERLIND et al., 2010; KODAIRA e SHIBUSAWA, 2013) embora haja alguns trabalhos testando outras técnicas de modelagem como a BPNN (Back Propagation Neural Network) (MOUAZEN et al., 2010).

Uma análise dos trabalhos de pesquisa nessa área aponta a possibilidade de predição de atributos como textura (areia, silte e argila), matéria orgânica, CTC, Ca, Cu, Fe, Mg, N, e P. No entanto, a acurácia dos modelos é variável de acordo com a técnica estatística e o solo utilizado (VISCARRA ROSSEL et al., 2006). Em solos brasileiros, trabalhos pioneiros como o de DEMATTÊ e GARCIA (1999) já indicavam a relação entre o comportamento de espectros de reflectância no vis-NIR e atributos como matéria orgânica e mineralogia do solo. A investigação do espectro demonstrou que a matéria orgânica e o ferro amorfo influenciam reduzindo a intensidade das curvas, mas mantendo suas feições características de absorção (DEMATTÊ et al., 2003). Em estudos mais recentes, ainda em solos brasileiros, FRANCESCHINI et al. (2013) desenvolveram modelos para a predição da textura do solo, com coeficientes de determinação (R^2) de 0,87, 0,80 e 0,92 para areia, silte e argila, respectivamente. CEZAR et al. (2013) obtiveram resultados promissores na

predição de atributos como areia, argila, soma de bases e ferro total, apontando esta como uma ferramenta com potencial de determinação de tais atributos do solo.

Visando melhorar o desempenho da técnica iniciaram-se os esforços para a criação de bibliotecas espectrais de solo, ou seja, um banco de amostras com análises químicas e físicas e suas respectivas curvas espectrais, permitindo desenvolver modelos de predição mais robustos e com menor influência local (SHEPHERD e WALSH, 2002; BROWN, 2007; CAMBULE et al., 2012; VISCARRA ROSSEL e WEBSTER, 2012; GOGÉ et al., 2014). Neste sentido, a proposta de criação de uma biblioteca espectral mundial de solos é uma iniciativa promissora que pode auxiliar muito no desenvolvimento da técnica (VISCARRA ROSSEL et al., 2016). O Brasil contribui com essa iniciativa por meio da Biblioteca Espectral de Solos do Brasil (BESB – ESALQ/USP) que está sendo construída pelo Laboratório de Sensoriamento Remoto Aplicado a Solos.

A resposta espectral é uma propriedade cumulativa que depende de uma série de fatores, dentre os quais a combinação de minerais, matéria orgânica e água (CHABRILLAT et al., 2013). Neste sentido, a aquisição da reflectância espectral em laboratório segue uma série de protocolos, onde as amostras são secas, moídas e peneiradas (< 2 mm) antes das leituras (FRANCESCHINI, 2013). Este procedimento auxilia na homogeneização da amostra, umidade e superfície de leitura, reduzindo os efeitos sistêmicos. Uma das grandes dificuldades de estudos a campo está relacionado ao fato de não haver preparo da amostra antes das leituras, ou seja, as medições são realizadas diretamente no solo em condições de superfície e umidade variável.

A umidade exerce influências nas leituras no vis-NIR devido à absorção em bandas específicas e redução da intensidade de reflectância ao longo de todos os intervalos espectrais (MADEIRA NETTO e BAPTISTA, 2000; DEMATTÊ et al., 2006), neste sentido, tornou-se um desafio encontrar métodos quimiométricos que possam prever a concentração de nutrientes sem sofrer influência do teor de água da amostra. Um método chamado *external parameter orthogonalisation* (EPO) foi testado por MINASNY et al. (2011) com o intuito de remover o efeito da umidade do solo nas leituras espectrais de campo e prever o conteúdo de carbono orgânico do solo (COS). Os resultados demonstraram uma melhora nos modelos para predição do COS, validando a metodologia para este atributo. No entanto, os autores

recomendam pesquisas utilizando o EPO para predição de outras propriedades do solo.

Com os bons desempenhos em laboratório, iniciou-se o desenvolvimento de novos equipamentos para avaliar o potencial de predição de atributos do solo como umidade, condutividade elétrica, matéria orgânica, CTC, pH, C, P e N realizando as leituras em movimento no campo (CHRISTY, 2008; MALEKI et al., 2008; KODAIRA e SHIBUSAWA, 2013). Shibusawa et al. (1999), desenvolveram o equipamento RTSS (Real-time soil sensor) que realiza aquisições de reflectância espectral na faixa de 305 a 1.700 nm em movimento. O protótipo foi desenvolvido na década de 1990 e desde então tem recebido constantes modificações visando melhorar a qualidade da coleta dos dados. As aquisições espectrais são realizadas diretamente no fundo do sulco aberto por uma haste de profundidade ajustável, rompendo o solo na medida em que o trator se desloca. Kodaira e Shibusawa (2013) utilizaram 144 amostras de solo para calibrar modelos de predição utilizando o método PLSR e avaliando os resultados por validação cruzada total (*leave-one-out*). O coeficiente de determinação ajustado (R^2) das predições variou de 0,45 a 0,93, ficando acima de 0,73 para a umidade, matéria orgânica, capacidade de troca de cátions, carbono total, nitrogênio total e fósforo disponível.

Maleki et al. (2006) abordaram a predição de fósforo disponível no solo realizando leituras espectrais em amostras frescas de diferentes locais e classes de textura. Neste caso, o objetivo foi desenvolver modelos generalistas de predição de fósforo. Os modelos apresentaram um coeficiente de determinação ajustado (R^2) variando de 0,63 a 0,75, de acordo com o campo estudado. Complementar a este trabalho, Mouazen et al. (2007) buscaram gerar modelos com espectros obtidos de amostras frescas em laboratório para prever o teor de carbono (C), umidade, pH e fósforo do solo. Os mapas de variabilidade espacial dos atributos, gerados com os dados do laboratório de fertilidade e através das leituras espectrais a campo, apresentaram semelhanças suficientes para afirmar que mensurações no campo utilizando modelos generalistas de predição é uma metodologia promissora para mapear algumas propriedades do solo. Usando os modelos de calibração descritos anteriormente, Maleki et al. (2008), propuseram a primeira máquina de adubação de P a taxas variáveis com ajuste de dose em tempo real por meio de leituras de reflectância espectral (vis-NIR) do solo.

Estudos mais recentes buscam tornar os equipamentos eficientes e acurados na leitura dos dados no campo. Alguns pesquisadores adaptaram câmeras CCD para o registro de imagens coloridas junto com a leitura espectral, possibilitando remover dados coletados sobre pedras, resíduos culturais, fauna edáfica, macroporos e solo com efeito de espelhamento (KODAIRA e SHIBUSAWA, 2013). Outros buscaram determinar qual a densidade amostral necessária para a correta calibração dos modelos, observando uma exigência diferenciada do número de amostras em função do atributo avaliado. De maneira geral, fatores ligados ao tipo de solo e sua formação como a textura, exigem uma menor densidade, por outro lado, fatores passivos de efeito antrópico como pH e P, K, Ca e Mg disponíveis exigem um maior adensamento amostral (WETTERLIND et al., 2010). Kuang e Mouazen (2013), afirmam que quanto maior a densidade amostral utilizada para calibrar os modelos, mais acurados estes serão. No entanto, a coleta de uma a duas amostras por hectare é suficiente para fornecer bons modelos de predição de carbono orgânico do solo, nitrogênio total e umidade.

2.2. Eletrodos íon-seletivos

As técnicas comerciais mais pesquisadas para sensoriamento proximal de solo incluem métodos elétricos, ópticos e eletroquímicos (ADAMCHUCK et al., 2015). Os eletroquímicos mais comuns utilizam membranas íon-seletivas para detectar a atividade de íons como hidrogênio, potássio e nitrato (GEBBERS e ADAMCHUK, 2010). Os sistemas eletrodos íon-seletivos são formados por membranas seletivas a íons específicos e um eletrodo de referência. A diferença de potencial dada em milivolt (mV) entre a membrana seletiva e a referência é mensurada e convertida em atividade do íon específico na solução (TALIBUDEEN, 1991). As mensurações são relativamente rápidas, necessitando apenas de um período de estabilização, geralmente de 5 a 15 segundos para que a leitura seja efetuada (ADAMCHUK et al., 2005).

O primeiro equipamento de mensuração do pH do solo em movimento foi apresentado por ADAMCHUK et al. (1999). O equipamento foi desenvolvido como uma alternativa de custo mais acessível frente a necessidade de aumento da densidade amostral de solo, que visa caracterizar a variabilidade espacial do pH e realizar calagem em taxas variadas. O sistema funciona como uma plataforma

automática de coleta de amostras de solo a uma profundidade ajustável de 0,05 a 0,20 m. As leituras são realizadas em média a cada dez segundos diretamente no solo por dois eletrodos íon-seletivos, sem a necessidade de preparo da amostra. Os resultados demonstraram uma correlação linear de 0,83 entre os valores observados a campo e em laboratório.

Em função dos bons resultados a plataforma tornou-se comercial (Veris pH Manager – Veris Technologies, Salina, EUA), sendo comercializada para mensurações de pH do solo. Adamchuk et al. (2005), substituíram os eletrodos e estudaram o potencial de utilização do equipamento também para mensurar K disponível, nitrato e sódio. Os autores avaliaram a precisão das leituras a campo de oito eletrodos, sendo dois eletrodos para cada elemento. Os coeficientes de determinação das regressões (R^2) entre as leituras de campo e referência (laboratório) foram de 0,93 e 0,96 para pH do solo, 0,61 e 0,62 para K disponível, 0,41 e 0,51 para nitrato, e 0,11 para sódio. Os resultados demonstraram que o método de mensuração de pH a campo é promissor para aplicações em agricultura de precisão, apresentando potencial de uso de outros eletrodos íon-seletivos, de acordo com a seguinte ordem de acurácia: potássio > nitrato > sódio.

Sethuramasamyraja et al. (2008) utilizando o mesmo equipamento com adaptações, avaliaram a acurácia da mensuração de pH, K disponível e nitrato. O equipamento foi modificado para coletar amostras em movimento e prepará-las em solução aquosa antes das leituras pelos pares de eletrodos íon-seletivos. Os coeficientes de regressão (R^2) linear entre os dados de campo e laboratório foram de 0,85 e 0,89 para pH do solo, 0,50 e 0,54 para potássio disponível, 0,14 e 0,32 para nitrato. Apesar dos razoáveis resultados no campo, o preparo das amostras e a realização de leituras pelos mesmos eletrodos íon-seletivos em condições controladas de laboratório revelou incremento significativo nos valores de R^2 , demonstrando que as condições cinemáticas podem prejudicar o desempenho.

Schirrmann et al. (2011), realizando mapeamento de pH em solos da Alemanha utilizando o mesmo equipamento, observaram correlações variando de 0,63 a 0,84 entre dados de campo e laboratório. A semelhança entre os mapas obtidos a campo e por protocolo padrão foi alta. Os autores ressaltam ainda que a única deficiência operacional do equipamento ocorre em campos com muita palha residual e raízes de plantas daninhas que podem obstruir o orifício amostrador. Eliminada este problema, o equipamento pode ser considerado uma alternativa

eficiente para substituir os protocolos padrões de amostragem e análise de solo para mapeamento do pH.

2.3. Condutividade elétrica aparente do solo

A condutividade elétrica aparente (CEa) do solo pode ser utilizada como indicador de características como salinidade, textura, umidade, densidade, matéria orgânica, CTC, lixiviação, partição de doses de herbicidas, definição de bordas em classificação de solos, classes de drenagem, recarga de lençol freático, entre outras (CORWIN & LESCH, 2005).

Para mensurar a CEa, geralmente são utilizados os sistemas de indução eletromagnética e de contato direto (RHOADES e CORWIN, 1984). O sistema por contato direto consiste de eletrodos de fluxo de corrente elétrica, como discos de corte ou de pontas, captando a condutividade elétrica a uma profundidade diretamente proporcional aos espaçamentos entre os eletrodos. Molin e Rabello (2011) utilizando um equipamento comercial de mensuração da CEa, observaram que esta responde às variações na textura e teores de umidade do solo, indicando potencial para ser utilizado na obtenção de dados para a caracterização física do solo como uma solução de baixo custo. Molin e Faulin (2013) demonstraram ainda que a CEa apresenta repetibilidade ao longo dos anos, sendo um indicador qualitativo em áreas com alta variabilidade espacial na textura do solo.

Gebbers et al. (2009) avaliaram sete equipamentos comerciais para a mensuração da CEa em movimento, comparando as leituras com um sistema de referência. Diferenças entre profundidades de investigação, exatidão e operação foram verificadas. Tomando em conta a profundidade de investigação e robustez das mensurações, os equipamentos de mensuração por contato direto ARP 03 (Geocarta SA, Paris, França) e Veris 3100 (Veris Technologies, Salina, KS, EUA) mostraram-se mais adequados para aplicações em agricultura de precisão.

A condutividade ou resistividade elétrica tem se estabelecido como um importante parâmetro para fornecer informações sobre a variabilidade espacial dos solos. Neste sentido, novos sistemas de mensuração têm surgido no mercado. O equipamento Geophilus Electricus (LUECK e RUEHLMANN, 2013) propõe mensurações simultâneas em cinco níveis de profundidade até 1,5 m, registrando dados de amplitude e fase em uma frequência de 1 mHz até 1 kHz. Esse tipo de

mensuração complexa da resistividade elétrica considerando amplitude e fase ainda requer mais estudos de validação. Em contrapartida aos sistemas complexos, começam a aparecer também sistemas nacionais de desenvolvimento mais simples, conforme proposto por Rabello et al. (2014) para mensurações estáticas e o Terram (Falker Automação Agrícola Ltda, Porto Alegre, RS) para mensurações em movimento.

2.4. Espectroscopia de fluorescência de raios X

Outro equipamento que também utiliza a energia eletromagnética para fazer inferências sobre as amostras analisadas é o espectrômetro de fluorescência de raios X, popularmente conhecido como XRF (*X-ray fluorescence*). Estes equipamentos são utilizados em alguns tipos de análises laboratoriais, e recentemente, devido ao desenvolvimento de dispositivos portáteis, têm ganhado aceitação como um método analítico de campo. O seu princípio de funcionamento baseia-se na indução de fluorescência de uma amostra por meio de sua excitação com uma fonte de raios X, seguida da mensuração de fótons específicos que são emitidos pela amostra após este processo. Os fótons emitidos após a excitação são mensurados na região dos raios X do espectro eletromagnético. A energia emitida em cada comprimento de onda é diretamente dependente da característica de cada átomo que compõe a amostra, o que permite análises qualitativas e quantitativas da maioria dos elementos presentes (KALNICKY e SINGHVI, 2001). Esta técnica se destaca por ser prática, de baixo custo, não destrutiva, conter muitas informações e necessitar de preparo mínimo das amostras (ZHU et al., 2011).

A principal aplicação dos espectrômetros XRF portáteis ou pXRF está relacionada ao monitoramento de contaminação do solo e prospecção de áreas de mineração. Bom desempenho de predição de elementos como Mn, Fe, Cr, Ti, Fe, Zn, As, Cd, Pb e Se tem sido visualizado com estes equipamentos (SCOTT et al., 2013; ROUILLON e TAYLOR, 2016). As aplicações agrícolas são recentes e demonstram potencial para predição de pH (SHARMA et al., 2014), capacidade de troca de cátions (SHARMA et al., 2015), textura (ZHU et al., 2011), Ca (WEINDORF et al., 2009), K, Cu, Mn e Zn (O'ROURKE et al., 2016). Devido a características do equipamento e propriedades químicas intrínsecas do elemento analisado, os equipamentos pXRF apresentam potencial para determinação de praticamente todos

os elementos com número atômico igual ou superior a 12, o que representa todos os macronutrientes, exceto o N (HORTA et al., (2015). O'Rourke et al. (2016) acreditam que esta técnica possui grande possibilidade de aplicação em avaliações de rotina da fertilidade do solo, principalmente para determinação de elementos inorgânicos.

O'Rourke et al. (2016), utilizaram um sensor pXRF portátil para predição de atributos de solo em amostras preparadas (secas, moídas e peneiradas), verificando boas predições (R^2 entre 0,66 e 0,88) para C orgânico, K, Cu, Mn e Zn. Os autores testaram ainda, de maneira conjunta, a integração de dados XRF e reflectância vis-NIR para predição de atributos de solo. Os resultados demonstraram que a análise conjunta resultou em melhoria no desempenho das predições de pH, C total, C orgânico, textura (areia e argila), CTC, K e Ca disponíveis, além dos teores totais de K, Mg, Co, Cr e Mn. A análise de dados vis-NIR e XRF de maneira integrada tem sido estudada devido à complementariedade das leituras fornecidas por estes sensores e à possibilidade de aumento do poder preditivo para alguns atributos (HORTA et al., 2015; O'ROURKE et al., 2016).

A maior limitação do pXRF remete ao fato de a leitura estar diretamente ligada a concentração total do elemento na amostra, e não os teores disponíveis para as plantas. A relação entre a concentração total e disponível nem sempre é conhecida e depende de uma série de fatores intrínsecos de cada solo. No mesmo sentido, a determinação de propriedades como textura, pH e CTC são realizadas de maneira indireta por não se tratar de um elemento químico.

A determinação da textura do solo ao redor do mundo não possui uma metodologia padrão. Reimann et al. (2014), buscaram mapear a concentração de elementos químicos e atributos de fertilidade do solo em toda a Europa. Para determinação da distribuição do tamanho de partículas (textura) investigaram-se métodos alternativos ao padrão ISO 11277 – 1998 (pipeta de Köhn), por se tratar de uma metodologia que demanda tempo e possui alto custo. Neste sentido, a sedigrafia ("*Sedigraph*" – MÜLLER et al., 2009), difratometria a laser (ISO 13320 – 2009) e espectrometria de reflectância MID (proposto pelo CSIRO – Austrália) foram investigadas. Os resultados demonstraram discrepância entre o método de referência e os demais, no entanto, considerando a precisão e o custo relativo, os autores optaram pela utilização da espectrometria de reflectância MID, por meio da calibração de um modelo de predição para os solos europeus com o auxílio do CSIRO na Austrália.

Buscando atender demandas como as visualizadas anteriormente, Zhu et al. (2011), utilizaram leituras de pXRF para construção de modelos de regressão simples e múltipla visando à predição da textura do solo. As amostras foram coletadas em duas regiões dos EUA, exigindo calibração diferenciada para cada conjunto de amostras. Os resultados apresentaram R^2 de 0,85, 0,89 para areia e 0,97 e 0,88 para argila nas duas regiões. Os valores de erro (RMSE) foram de 5,53% e 6,25 % para areia e 2,68% e 2,66% para argila. Segundo os autores os erros dos modelos são substancialmente menores que os verificados em estudos anteriores utilizando técnicas de sensoriamento proximal e consideraram o pXRF uma técnica promissora para determinação da textura do solo de maneira rápida, diretamente no campo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Considerações iniciais

O trabalho desenvolvido consta de quatro etapas distintas que foram realizadas sequencialmente. Visando auxiliar na compreensão, a metodologia foi dividida em tópicos tratando especificamente destas etapas.

Na 1ª etapa o objetivo foi comparar a qualidade das leituras obtidas em laboratório por três espectrômetros de reflectância e avaliar o potencial destes em prever atributos de fertilidade do solo. Na 2ª foram iniciados os experimentos no campo, visando avaliar os sistemas sensores sob condições cinemáticas. Para tanto, criou-se variabilidade de pH, P e K em uma área experimental e, posteriormente, foram coletados dados com os equipamentos em movimento. A 3ª etapa contemplou o projeto, montagem e testes de uma plataforma multisensores de solo que foi testada em uma área comercial no estado de Mato Grosso. A 4ª e última etapa utilizou amostras de solo coletadas em MT para avaliar o potencial de predição da textura do solo utilizando um equipamento portátil de espectrometria de fluorescência de raios X.

3.2. Etapa 1 - Avaliação de espectrômetros (vis-NIR) em bancada

Nesta etapa foram utilizados três espectrômetros de campo para avaliar o potencial individual na predição de atributos do solo. Para tanto, contou-se com a colaboração da Biblioteca Espectral de Solos do Brasil (ESALQ/USP) e da empresa Máquinas Agrícolas Jacto S/A (Pompéia, São Paulo, Brasil) que cederam amostras de solo e equipamentos para as leituras.

3.2.1. Amostras de solo

As amostras de solo selecionadas para as leituras espectrais fazem parte da Biblioteca Espectral de Solos do Brasil (BESB), de responsabilidade do Laboratório de Sensoriamento Remoto Aplicado a Solos (ESALQ - USP). Um total de 624 amostras oriundas do município de Mineiros-GO e Uberaba-MG foram disponibilizadas pela BESB para este trabalho (Figura 1).

Ambos os municípios apresentam forte aptidão agrícola, sobretudo com a presença de grandes grupos do setor sucroenergético, os quais têm utilizado as informações de solo para divisão das áreas em ambientes de produção que auxiliam no posicionamento correto das cultivares de cana. Os pontos de amostragem de solo foram alocados em função do relevo do local para caracterização de sua topossequência, iniciando na posição de maior altitude e terminando nas regiões mais baixas do relevo (próximo dos rios). As amostragens foram realizadas manualmente utilizando trado holandês durante o ano de 2013. Em cada ponto foram retiradas três amostras estratificadas, sendo: a) 0 – 0,2 m; b) 0,4 – 0,6 m e; c) 0,8 – 1,0 m de profundidade.

Figura 1. Localização dos municípios onde foram coletadas as amostras de solo utilizadas.

As análises, executadas no Laboratório de Fertilidade do Solo (ESALQ/USP), seguiram a metodologia proposta no Manual de Métodos de Análise de Solos da EMBRAPA (2011), descrita na Tabela 1. Como as amostras da BESB são destinadas ao mapeamento e classificação de solos, as análises laboratoriais são realizadas por massa, diferindo das avaliações volumétricas tradicionalmente utilizadas para avaliação da fertilidade do solo.

Tabela 1. Atributos avaliados das amostras de solo utilizadas no trabalho e respectivo método empregado para determinação.

Atributo	Unidade	Método
Areia	g kg^{-1}	Peneiramento e pesagem
Silte	g kg^{-1}	Diferença
Argila	g kg^{-1}	Densímetro (BOUYOUCUS)
pH (H_2O)	Adimensional	Solução 1: 2,5 de H_2O
pH (KCl)	Adimensional	Solução 1:2,5 de KCl 1 mol L^{-1}
MO	g kg^{-1}	Oxidação da MO via úmida
P	mg kg^{-1}	Mehlich 1
K	$\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$	Ext. acetato de amônio 1 mol L^{-1}
Ca	$\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$	Ext. acetato de amônio 1 mol L^{-1}
Mg	$\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$	Ext. acetato de amônio 1 mol L^{-1}
Al	$\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$	Extração com solução KCl 1 mol L^{-1}
H+ Al	$\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$	Solução de Acetato de Ca
SB	mmol kg^{-1}	Calculado
CTC	mmol kg^{-1}	Calculado
V	%	Calculado
m	%	Calculado

3.2.2. Leituras espectrais

As amostras foram preparadas para as leituras espectrais seguindo metodologia descrita por outros autores (STENBERG, 2010; TERRA, 2011; FRANCESCHINI, 2013), respeitando a seguinte ordem: 1) secagem do solo em estufa de ventilação forçada à temperatura de 45°C por 24 horas; 2) moagem e peneiramento da amostra utilizando malha de 2 mm; 3) leituras espectrais em placas de Petri (9 x 1,5 cm), nivelando a superfície da amostra para padronizar as condições de leitura e diminuir a influência da rugosidade do solo (FieldSpec 3 e CompactSpec); No equipamento Veris as leituras foram realizadas diretamente em um porta amostras fornecido pelo fabricante (Figura 2C).

Cada um dos espectrômetros utilizados no trabalho possui especificações técnicas diferenciadas, exigindo arranjos geométricos de leitura personalizados. Na Figura 2 pode ser visualizado o ambiente de leitura e na Figura 3 o arranjo geométrico de cada um dos equipamentos.

Figura 2. Amostras de solo da Biblioteca Espectral de Solos do Brasil utilizadas na primeira etapa do projeto e visualização dos ambientes de leitura dos equipamentos FieldSpec 3 (A), CompactSpec (B) e Veris (C).

As especificações técnicas de cada um dos sistemas sensores utilizados no trabalho estão descritas na Tabela 2. As principais diferenças estão relacionadas a geometria das leituras, resolução espectral e amplitude da faixa espectral investigada pelos equipamentos. No entanto, considerando os sistemas de campo dessa natureza disponíveis no mercado, os selecionados para este trabalho são os que mais se assemelham.

Figura 3. Arranjo geométrico das leituras dos equipamentos FieldSpec 3 (A), CompactSpec (B) e Veris (C).

Para realizar as leituras com o equipamento FieldSpec 3 as amostras foram posicionadas sobre uma plataforma de suporte a uma distância de 8 cm da fibra óptica, utilizando como fonte de iluminação duas lâmpadas halógenas de 50 W, distanciadas em 0,35 m da plataforma de suporte da amostra com ângulo zenital de

30° e 90° entre as lâmpadas (Figura 3A). O equipamento foi calibrado com uma referência de branco absoluto em intervalos de 20 minutos utilizando uma placa de Spectralon® (Labsphere Inc, North Sutton, EUA) de reflexão Lambertiana que acompanha o aparelho. Este material proporciona reflectância próxima de 100% na faixa do visível e infravermelho próximo (400 – 2.500 nm).

O espectrômetro FieldSpec 3 possui resolução espectral de 3 nm na região de 350 a 1.000 nm e 10 nm entre 1.000 e 2.500 nm, no entanto, por meio de interpolação fornece a intensidade de reflectância em intervalos de um nanômetro. Os espectros de reflectância de cada amostra foi obtida pela média de 100 leituras realizadas automaticamente pelo sensor em uma área amostrada de aproximadamente 1,5 cm² (Tabela 2).

Tabela 2. Especificações dos equipamentos utilizados para as leituras espectrais em bancada.

	FieldSpec	CompactSpec	Veris VIS-NIR
Fabricante	Analytical Spectral Devices, Boulder, Colorado, EUA	Tec5, Oberursel, Alemanha	Veris Technologies, Salina, Kansas, EUA
Detectores	Três módulos: <u>350 a 1000 nm</u> : conjunto de fotodiodos de silício de 512 detectores; <u>1000 a 2500 nm</u> : Dois módulos independentes de fotodiodos InGaAs.	Dois módulos Carl Zeiss: <u>305 a 1050 nm</u> : espectrômetro monolítico em miniatura (MMS VIS); <u>1050 a 2205 nm</u> : espectrômetro NIR de grade plana (PGS NIR).	Dois módulos: <u>373 a 1011 nm</u> : espectrômetro Ocean Optics USB4000 com detector Toshiba CCD; <u>1100 a 2200 nm</u> : mini espectrômetro Hamamatsu C9914GB.
Faixa de leitura (nm)	350 – 2500	305 – 2205	373 – 2222
Resolução espectral (nm)	3 (350 – 1000) 10 (1000 – 2500)	10 (350 – 1050) 16 (1050 – 2205)	8
Intervalo amostral (nm)	1	1	4 - 6
Taxa de aquisição (espectros/segundo)	10	30	20
Leituras realizadas por amostra de solo	100	100	100
Área amostral (cm²)	3,5	1	2

O sistema CompactSpec® é desenvolvido sob encomenda de acordo com as exigências do cliente. O equipamento utilizado possui dois espectrômetros internos que mensuram a reflectância espectral UV-VIS-NIR na faixa de 305 até 2205 nm. A resolução espectral é de 10 nm na faixa de 305 a 1050 nm e 16 nm de 1050 a 2205 nm. No entanto, como no equipamento FieldSpec 3, a intensidade de reflectância é

fornecida a cada nanômetro por meio de interpolação (Tabela 2). A calibração do equipamento foi realizada em intervalos de 20 minutos, utilizando como superfície de máxima reflectância (100%) uma placa branca de referência (Spectralon) e o negro absoluto (0% de reflectância) por meio do fechamento automático da janela de condução do feixe de luz, interrompendo a captação de fótons.

Como fonte luminosa utilizou-se uma lâmpada halógena localizada no interior de uma caixa de aço inoxidável com certificação IP54, visando operações no campo. A luz é transmitida até a amostra por meio de fibra óptica, no mesmo cabo é instalada uma segunda fibra óptica que capta a reflectância e transmite até os espectrômetros que estão localizados em uma segunda caixa de igual resistência (Figura 3B).

O espectrômetro Veris VIS-NIR foi desenvolvido para uso no campo, coletando dados de reflectância em movimento, no entanto, pode ser retirado da plataforma de transporte para realizar leituras em bancada de laboratório (Figura 2C). Os dados são coletados através de uma janela de safira de seção circular com 1,7 cm de diâmetro que permanece em contato com a amostra de solo (Figura 3C). O equipamento possui fonte de energia própria (lâmpada halógena), instalada em um ângulo de aproximadamente 35° em relação ao sensor (fibra óptica), ambos distantes a 6 cm da janela de safira.

A energia refletida pelo solo é transmitida por cabos de fibra óptica até dois espectrômetros, sendo o primeiro com detector CCD (USB4000 - Ocean Optics, Dunedin, Florida, EUA) que realiza leituras de 350 a 1.011 nm e o segundo de fotodiodo InGaAs (C9914GB - Hamamatsu, Naka-ku, Japão) que mensura a reflectância de 1.100 a 2.220 nm. O equipamento possui resolução espectral de 8 nm e taxa de aquisição de aproximadamente 20 espectros por segundo, sendo registrada somente uma curva por segundo, oriunda da média das leituras. Os dados são armazenados em um computador portátil por meio de um programa desenvolvido em LabVIEW® (National Instruments Corporation, Austin, Texas, EUA) e que opera em plataforma Windows® (Microsoft Corporation, Redmond, Washington, EUA) (CHRISTY, 2008; KWEON et al., 2008; KNADEL et al., 2013).

3.2.3. Análise dos dados

As etapas metodológicas do trabalho são descritas sucintamente por meio de um fluxograma na Figura 4. Como análise inicial realizou-se a estatística descritiva dos atributos de solo, observando a dispersão por meio do teste de normalidade de Shapiro-Wilk e os coeficientes de assimetria e curtose. Na sequência as leituras espectrais dos três equipamentos foram convertidas em reflectância considerando 0% como sendo o negro absoluto e 100% de reflectância uma superfície branca de material Spectralon[®]. Não foram realizados tratamentos no espectro antes das análises, ou seja, utilizou-se o valor original de reflectância dos equipamentos para todas as análises subsequentes.

A comparação das leituras espectrais de cada equipamento foi realizada utilizando correlação linear de Pearson entre todas as amostras em cada banda espectral, representada graficamente com o coeficiente de correlação em relação ao comprimento de onda investigado. A comparação entre FieldSpec e AgroSpec foi realizada a cada nanômetro e a comparação dos dois com o Veris ocorreu de acordo com o intervalo amostral fornecido pelo Veris. A partir da verificação de ruído nas extremidades dos espectros de um dos equipamentos, duas abordagens foram utilizadas para a construção dos modelos de regressão: a) utilizando somente a região de 400-1800 nm; b) utilizando todo o alcance de leitura dos equipamentos. A primeira análise proporciona condições iguais a todos os equipamentos, possibilitando a comparação entre si. A segunda analisa o desempenho de cada equipamento de maneira isolada.

Os modelos de predição dos atributos de solo foram criados utilizando a técnica de regressão por mínimos quadrados parciais (*partial least squares regression* - PLSR) por meio do software The Unscrambler X v. 10.3 (CAMO Software, Oslo, Noruega), descrito por Wold et al. (2001). O PLSR é um método amplamente utilizado em quimiometria e vem sendo largamente aplicado para predição de atributos do solo através do seu comportamento espectral (McCARTY et al., 2002; VISCARRA ROSSEL et al., 2006). A técnica baseia-se na obtenção de variáveis latentes para os dados espectrais a partir de combinações lineares, realizando a regressão destas variáveis criadas com o atributo do solo a ser modelado (VARMUZA e FILZMOSER, 2009). Para fins de comparação, todos os

modelos criados foram comparados utilizando um número fixo de cinco variáveis latentes (fatores).

A avaliação dos modelos PLSR criados foi realizada utilizando o método de validação cruzada *k-fold*. Para isso as amostras foram divididas aleatoriamente em 20 grupos contendo 31 e 32 amostras. A partir deste ponto, retirou-se um grupo do banco de dados e foi construído um modelo de predição utilizando os 19 restantes. O modelo foi então aplicado para predição dos atributos nas amostras retiradas inicialmente. O processo foi repetido até que todas as amostras fossem preditas. Esta técnica é uma derivação do método de validação cruzada total (*leave-one-out*) que exige um grande esforço computacional em um conjunto de dados com 624 amostras.

Figura 4. Fluxograma das atividades desenvolvidas e metodologia empregada no trabalho desde as leituras espectrais até as análises e comparação de dados na etapa 1.

As amostras classificadas com valor discrepante nos modelos de regressão não foram retiradas das análises, embora os modelos pudessem apresentar melhorias de predição com a remoção, a comparação dos equipamentos ficaria comprometida, uma vez que o grupo de amostras classificadas como discrepantes foi diferente para cada equipamento.

3.3. Etapa 2 – Criação de variabilidade química e uso dos equipamentos no campo

Nesta etapa foram conduzidos três experimentos no campo buscando criar variabilidade dos atributos: pH, P e K. Para isso utilizou-se diferentes doses de calcário, superfosfato simples e cloreto de potássio. Posteriormente as áreas foram sensoriadas com os equipamentos diretamente no campo e em movimento. Os dados foram coletados da seguinte forma: 1) leituras de reflectância espectral em movimento nos três experimentos; 2) leituras de pH e K em movimento utilizando eletrodos íon seletivos.

Nos pontos onde foram realizadas as leituras coletaram-se amostras de solo que foram enviadas ao Laboratório de Fertilidade do Solo (ESALQ/USP) para posterior comparação com os valores estimados pelos equipamentos. Os procedimentos tiveram o objetivo de: 1) avaliar o potencial dos sensores eletroquímicos de mensurar em movimento os teores de pH e K no solo; 2) avaliar o potencial de predição de atributos químicos do solo (P, K, e pH) utilizando dados de reflectância espectral vis-NIR coletados em movimento no campo.

3.3.1. Localização e tratamentos

Os experimentos foram conduzidos em uma área de pesquisa na fazenda Areão, pertencente à ESALQ-USP, no município de Piracicaba - SP. A área possui coordenadas geográficas centrais 22°41'55"S e 47°38'32"O, e uma altitude média de 535 m. O solo do local é classificado como Argissolo Vermelho-Amarelo Eutrófico típico (SANTOS et al., 2013) de textura argilosa (ESALQ, 2009). A localização do experimento sob pivô central de irrigação permitiu o gerenciamento da umidade do solo após a incorporação dos insumos e no momento das leituras com os equipamentos.

Visando criar variabilidade de pH, P e K no solo, foram conduzidos três experimentos com as dimensões de 50 x 30 m (Figura 5). Cada experimento contou com seis parcelas (25 x 10 m) que receberam diferentes doses de insumo. A aplicação dos insumos foi realizada manualmente com incorporação utilizando subsolador e grade visando a sua homogeneização em um perfil de até 20 cm. O

delineamento dos experimentos não utiliza repetições uma vez que a intenção é apenas criar variabilidade, independente de teores já apresentados no solo.

Os experimentos criados foram: 1) variabilidade de pH, utilizado como corretivo o calcário dolomítico (PRNT 70), distribuído para atingir as doses descritas na Figura 5; 2) variabilidade de P, utilizado como fonte o Superfosfato Triplo (SFT), distribuído para atingir as doses de P_2O_5 descritas na Figura 5; 3) variabilidade de K: utilizado como fonte o Cloreto de Potássio (KCl) para atingir as doses de K_2O descritas na Figura 5.

Após a aplicação dos insumos a área foi revolvida e irrigada, mantendo-a livre de plantas daninhas com a aplicação periódica de herbicida. As leituras com os equipamentos de campo foram realizadas seis meses após a aplicação, visando aguardar a reação e homogeneização dos insumos com o solo, principalmente o calcário.

Figura 5. Imagem orbital com a localização de cada experimento (acima) e esquema de disposição dos tratamentos e dimensão das parcelas (lado inferior esquerdo) e doses de corretivo/adubo (lado inferior direito).

3.3.2. Leituras de reflectância espectral vis-NIR

As leituras de reflectância espectral do solo foram realizadas em movimento com a plataforma Veris VIS-NIR[®], que foi utilizada em bancada na primeira etapa. Além das aquisições espectrais a plataforma também realiza leituras de condutividade elétrica aparente do solo por meio de discos de contato direto. O conjunto de equipamentos foi montado sobre uma plataforma móvel acoplada ao engate de três pontos de um trator. Por meio do movimento do trator uma haste sulcadora rompe o solo. Acoplada a esta há um braço pantográfico com a fonte de energia (lâmpada halógena) e uma fibra óptica que coleta a reflectância do solo (Figura 6). O braço pantográfico percorre o interior do sulco e realiza as leituras no fundo do mesmo através de uma janela de safira circular de 1,7 cm de diâmetro (CHRISTY, 2008).

As leituras foram realizadas a uma profundidade de aproximadamente 0,15 m. A reflectância coletada a partir da janela de safira é transmitida até dois espectrômetros por meio do cabo de fibra óptica e destes transferida para um computador portátil a bordo do trator (mais informações no item 3.2.2). A cada 10 minutos o equipamento calibra-se automaticamente utilizando padrões de referência internos (negro absoluto e 100 % de reflectância).

Figura 6. Equipamento Veris® Vis-NIR em operação no campo (superior) com detalhes da haste sulcadora e local das leituras espectrais (inferior).

O deslocamento foi realizado em linha a uma velocidade de 1 m s^{-1} ($3,6 \text{ km hr}^{-1}$) no sentido longitudinal da parcela, correspondendo a 25 m (Figura 7). Em cada uma das parcelas foram realizadas quatro passadas com o equipamento, visando obter 10 leituras. Desta maneira, 60 leituras foram realizadas por experimento, totalizando 180 nas três áreas. A área amostrada em cada uma das leituras foi de aproximadamente 1 m demarcada por bandeiras que sinalizavam o local de início e fim do registro de dados (Figura 8B).

Figura 7. Esquema de leituras e amostragem de solo realizada nos experimentos com variabilidade de pH, P e K.

Amostras de solo foram coletadas no fundo do sulco deixado pela haste do equipamento. Para isso, removeu-se o solo das laterais para manter a região do fundo (sensoriada) exposta. Com o auxílio de uma ferramenta adaptada para o trabalho, coletou-se o solo correspondente a uma camada de 0,015 m de espessura por 0,03 m de largura e 1 m de comprimento no fundo do sulco (Figura 8).

Figura 8. Sequência metodológica empregada para as leituras espectrais e coleta das amostras de solo, onde: A) Equipamento realizando a leitura espectral no fundo do sulco aberto pela haste sulcadora; b) demarcação dos pontos de início e fim da leitura; C) limpeza do sulco; D) sulco após a limpeza; E/F) coleta da amostra de solo.

3.3.3. Leituras de pH e K em movimento

As leituras com os sensores eletroquímicos de pH e K foram realizadas utilizando a plataforma comercial Veris MSP® (Veris Technologies, Salina, Kansas, EUA). O equipamento é operado acoplado ao sistema de levante hidráulico de três

pontos do trator. A aquisição de dados é realizada através do contato do solo com dois eletrodos de antimônio, originalmente instalados para leituras de pH (ADAMCHUK et al., 2007; SCHIRRMANN et al., 2011), mas com algumas adaptações podem ser substituídos por eletrodos íon-seletivos de outros elementos (ADAMCHUK et al., 2005).

O sistema é composto por uma haste acionada hidráulicamente em cuja extremidade inferior há um calador posicionado horizontalmente que realiza a coleta da amostra de solo e a direciona para o par de eletrodos (Figura 9). O dado é registrado após um período de estabilização da leitura (aproximadamente 10 s), sendo a amostra então descartada e os eletrodos lavados por jatos de água (Figura 10). O ciclo de leitura (coleta da amostra, estabilização, leitura e descarte) é de aproximadamente 12 segundos e a profundidade de leitura ajustável entre 0,05 e 0,20 m.

Figura 9. Equipamento utilizado para as leituras com os sensores eletroquímicos.
Fonte: Adaptado de Veris Technologies®.

As avaliações nos experimentos de variabilidade de pH e K foram realizadas com o deslocamento do trator em linha a uma velocidade de aproximadamente $0,83 \text{ m s}^{-1}$ (3 km h^{-1}) no sentido longitudinal da parcela (25 m), repetindo esta operação

três vezes em cada parcela (Figura 11). Seguindo este ritmo operacional, foram realizadas seis leituras por tratamento e 36 por experimento. A operação foi realizada duas vezes, buscando obter leituras com condições de umidade distintas. Desta forma, a primeira leitura foi realizada com a condição de solo mais seco e a segunda realizada após a irrigação da área por meio de um pivô central. As leituras de pH foram realizadas com umidade média do solo de 11 e 16 %, e 15 e 18% para as leituras de K.

Em cada ponto de leitura da plataforma foram coletadas amostras de solo para determinação da umidade gravimétrica e os atributos químicos descritos na Tabela 3. A sequência de operação e coleta das amostras pode ser visualizada na Figura 10, com destaque nas figuras A e B para o suporte que comporta dois eletrodos e registra os dados de ambos simultaneamente.

Figura 10. Sequência de leituras de pH e K realizada pela plataforma de sensores eletroquímicos, onde: A) eletrodos sendo lavados; B) eletrodos realizando a leitura na amostra; C) visualização da amostra de solo analisada; D) coleta de solo para análise de pH ou K em laboratório.

O software de calibração dos eletrodos e coleta de dados da plataforma foi desenvolvido visando a coleta de dados de pH do solo. Portanto, para coletas de dados de K, adaptações foram necessárias, tais como: a) substituição do suporte dos eletrodos; b) produção de soluções com concentrações conhecidas de K; d) criação de modelos de regressão linear simples para conversão das leituras; c) registro dos valores de tensão dos eletrodos realizado por um sistema auxiliar; d) conversões das leituras finais em ppm.

Figura 11. Esquema de leituras com os sensores eletroquímicos e amostragem de solo utilizada nos experimentos com variabilidade de pH e K na fazenda Areão.

Um sistema de eletrodos íon-seletivos (ISE) é formado por componentes que permitem a mensuração da concentração de um íon de interesse no solo ou solução. Usualmente em laboratórios de rotina as mensurações de pH são realizadas na solução do solo por meio de eletrodos com membranas de vidro, no entanto, este tipo de material é pouco robusto para uso diretamente no campo. Aplicações dessa natureza só são possíveis utilizando eletrodos fabricados em material resistente e que sejam combinados, ou seja, possuam a membrana sensível e a referência montadas na mesma estrutura.

O material de fabricação dos eletrodos varia de acordo com o fabricante. Neste trabalho empregaram-se eletrodos de antimônio para determinação do pH e policloreto de polivinila (PVC) para determinação de K disponível do solo. As leituras são resultado da diferença de potencial em milivolts (mV) entre a membrana sensível e a referência. Essa diferença está diretamente relacionada com a atividade do íon de interesse na amostra (ADAMCHUK et al., 2005).

Os eletrodos de antimônio possuem robustez muito superior aos de vidro e PVC (ADAMCHUCK e LUND, 2008). Os seus componentes internos são similares, a principal diferença é a utilização de um cilindro de antimônio como elemento sensor. A superfície do cilindro exposta ao ar fica coberta por uma película de trióxido de antimônio (Sb_2O_3) que se forma naturalmente devido a oxidação (SCHIRRMANN et al., 2011). A diferença de potencial verificada na leitura do sensor é uma

consequência da reação da película com os íons H^+ presentes na solução (BATES, 1961).

A calibração dos eletrodos de pH foi realizada no início de cada trabalho de campo. A diferença de potencial eletrostático (E) em mV verificada pelos eletrodos é definida pela equação de Nernst (TALIBUDEEN, 1991). Uma generalização da equação de calibração gerada no início de cada trabalho de campo pode ser descrita como:

$$E = E0 \pm S pX \quad (1)$$

em que: $E0$ = constante que representa a interceptação da reta no eixo y; S = coeficiente angular; pX : atividade do íon de interesse na solução.

$$pX = -\log\left(\frac{C_x}{10^3 p_w M_x}\right) \quad (2)$$

em que: C_x = atividade dos íons de interesse em ppm; pW = densidade da água (1 kg dm^{-3}); M_x = peso molar dos íons de interesse (1 g mol^{-1} para $H^+(pH)$ e 39 g mol^{-1} para K^+).

O valor de $E0$ (interceptação da reta no eixo Y) varia de acordo com o tipo e formato do eletrodo. Por outro lado, o coeficiente angular (S) teórico verificado para a maioria dos eletrodos é de $58,2 \text{ mV } pX^{-1}$ a 20°C . Os eletrodos de K utilizados neste estudo apresentaram coeficiente angular de $39 \text{ mV } pX^{-1}$ a 25°C . Adamchuk et al. (2005) afirmam que em condições de campo o desgaste mecânico da membrana pode resultar em uma redução significativa desse coeficiente.

Além do tipo de membrana seletiva, a interpretação das leituras em mV é outra característica importante que diferencia os eletrodos de pH e K. Ambos operam com princípios potenciométricos, desta forma, a leitura de potencial (mV) está diretamente relacionada com o logaritmo comum ($\log_{10}$) da concentração de íons (pX) de interesse na solução. No caso do pH, mensura-se a atividade dos íons H^+ . Como o pH é uma escala logarítmica da concentração de íon H^+ , há uma relação linear negativa entre as leituras em mV e o pH do solo, ou seja, o resultado é direto.

No caso dos ISE de K, é necessária uma terceira etapa além das duas iniciais também realizadas para o pH, sendo: a) construir um modelo linear e calibrá-lo utilizando soluções com concentrações conhecidas de K; b) utilizar os parâmetros

do modelo para estimar a concentração de pX (K); c) transformar os valores de pX ($10^{(pX)}$) em mg kg^{-1} .

Os modelos de calibração para leituras de pH foram criados automaticamente pelo software que acompanha a plataforma de coleta de dados. Os ajustes dos parâmetros da equação foram realizados utilizando soluções tampão de pH 4 e pH 7. No caso dos ISE de K uma equação independente foi criada utilizando quatro soluções com concentrações de 10, 30, 1.000 e 39.000 mg L^{-1} de K. Por meio da calibração a seguinte equação foi utilizada para conversão dos valores das leituras:

$$K (\text{mg kg}^{-1}) = 10^{[(0,0274 \cdot mV) - 1,056]} \quad (3)$$

3.3.4. Análise dos atributos do solo

As amostras de solo coletadas nos experimentos foram enviadas para o Laboratório de Fertilidade do solo (ESALQ - USP) para determinação dos atributos químicos e textura (Tabela 3). As análises seguiram a metodologia recomendada para o estado de SP, sendo: a) pH em água e em solução de cloreto de cálcio ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$); b) teores de P, Ca, Mg e K extraídos por resina trocadora de íons; c) acidez potencial (H+Al), através do método do tampão SMP; d) matéria orgânica por via úmida; e) argila determinada por densímetro em solução dispersante, areia por pesagem e silte estimado.

Tabela 3. Análises químicas e textura realizadas nas amostras de solo coletadas na fazenda areão, correspondendo a segunda etapa do projeto e avaliação dos sensores ópticos e eletroquímicos no campo.

Experimento	Equipamento					
	MSP (pH - ISE)	n ¹	MSP (K - ISE)	n ¹	Veris VIS-NIR	n ¹
pH	pH (H ₂ O e CaCl ₂)	72	-		pH (H ₂ O e CaCl ₂)	60
P	-		-		P	60
K	-		K	72	K	60

¹ Número de amostras coletadas

3.3.5. Análise dos dados

A análise dos dados foi realizada de maneira distinta de acordo com o atributo e equipamento usado para leitura. Os dados espectrais de campo e as

análises de fertilidade foram utilizadas para gerar modelos de predição de acidez (pH em CaCl_2 e H_2O), P e K. Para isso foram empregados modelos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR) utilizando o software The Unscrambler® X v.10.3.

Os dados de absorbância obtidos pelo equipamento foram convertidos em reflectância antes da criação das regressões. Os modelos de predição dos atributos de solo foram testados por validação cruzada total (*leave-one-out*). A técnica consiste em retirar uma amostra de solo do banco de dados antes de gerar o modelo que será utilizado para prever o valor do atributo da amostra removida. Este procedimento é repetido até que todas as amostras tenham sido analisadas sem participarem do modelo de calibração. Por fim os parâmetros utilizados para avaliar os modelos foram o RMSE (*root mean-square error*) e o coeficiente de determinação (R^2).

As determinações de pH e K realizadas pelos eletrodos íon-seletivos foram primeiramente filtradas removendo dados com diferença de pH e log de K maior que 0,4 entre os dois eletrodos da plataforma. Posteriormente as leituras foram diretamente correlacionadas com os dados das análises químicas obtidas no Laboratório de Fertilidade do Solo (ESALQ – USP). Os dados obtidos com os equipamentos nas duas condições de umidade foram analisados separadamente visando verificar o efeito da umidade na precisão nas medições de pH e K.

3.4. Etapa 3 – Montagem e testes de uma Plataforma Multisensores de Solo

Esta etapa compreendeu o planejamento, montagem e testes de uma plataforma multisensores de solo (PMS). O objetivo foi coletar e avaliar várias camadas de dados do solo em alta densidade por meio de uma única operação. A Plataforma Multisensores de Solo (PMS) foi concebida unindo equipamentos que mensuram a condutividade elétrica aparente, pH e reflectância espectral (vis-NIR) do solo.

3.4.1. Plataforma Multisensores de Solo (PMS)

A PMS utilizou como chassi de base o equipamento Veris MSP, sobre o qual foram realizadas as adaptações e adicionados os demais sistemas sensores (Figura 12). As principais modificações na estrutura original foram: a) rearranjo da posição da haste de coleta de amostras de pH; b) rearranjo de mangueiras (óleo e água) e cabeamento elétrico; c) instalação da haste pantográfica para leituras de reflectância vis-NIR do solo; d) instalação de duas câmeras endoscópicas com fonte de luz para monitoramento das hastes da PMS a partir da cabine do trator; e) alinhamento das hastes com os discos de corte utilizados para leituras da CEa; f) fabricação e instalação de uma estrutura de proteção na haste de leituras vis-NIR visando à proteção de jatos diretos e deriva de água da haste de pH; g) fabricação e instalação de uma bancada de suporte para os espectrômetros e equipamentos auxiliares; h) adição de 200 kg de peso (lastro) na estrutura; i) mudança de posição do sensor de movimento da haste de pH; j) fixação de um receptor de sinal GNSS sobre a plataforma.

Figura 12. Plataforma multisensores de solo (PMS) durante a montagem no Laboratório de Agricultura de Precisão ESALQ/USP (esquerda) e durante os testes de campo em Campo Novo do Parecis - MT (direita).

Na Figura 13 pode-se visualizar o arranjo dos sistemas sensores instalados na PMS. Na parte frontal, seis discos realizam as leituras de CEa do solo, sendo os dois centrais responsáveis pelas leituras na camada de 0 – 0,3 m e os dois periféricos pelas leituras de 0 – 0,9 m; os demais injetam a corrente elétrica no solo (Figura 13A). A determinação da CEa segue o arranjo de Wenner que é comumente utilizado para levantamentos geofísicos (MILSOM, 1996). A resposta teórica do arranjo de Wenner é descrita na Equação 4 e discutida por Roy e Apparao (1971).

$$Rw = \left(\frac{8Lz}{3}\right) \left[\left(\frac{L^2}{9} + 4z^2\right)^{-1,5} - \left(\frac{4L^2}{9} + 4z^2\right)^{-1,5} \right] \quad (4)$$

em que: Rw representa a resposta relativa do arranjo de Wenner, L é a distância entre os eletrodos mais externos (m) e z é a distância abaixo do sensor.

Na parte traseira da plataforma estão a haste amostradora de solo para leituras de pH e a haste que realiza as leituras de reflectância espectral vis-NIR. As hastes estão espaçadas em 0,5m (Figura 13B), sendo o amostrador de pH posicionado aproximadamente 0,5 m atrás da haste de reflectância (Figura 13C). As duas hastes estão alinhadas com os discos centrais de CEa que além das leituras realizam o corte dos resíduos culturais, diminuindo problemas com acúmulo de palha e entupimento do amostrador de pH.

Figura 13. Geometria dos sistemas sensores instalados na Plataforma Multisensores de Solo (PMS). (A) Visão frontal da PMS com a disposição dos discos de mensuração da CEa e hastes do amostrador de pH e espectrometria no centro. (B) Haste amostradora de solo para leituras de pH (esquerda) e haste de leituras de reflectância espectral vis-NIR (direita). (C) Visão lateral da PMS com os discos de mensuração de CEa à frente, seguidos pela haste de leituras espectrais e haste amostradora de solo para pH.

Todos os dados coletados foram georreferenciados utilizando um receptor GPS Starfire com sinal de correção diferencial SF1 (NavCom, Torrance, Califórnia, EUA), o que proporciona precisão aproximada de 0,5 m nas coordenadas. A PMS foi deslocada a uma velocidade aproximada de $1,5 \text{ m s}^{-1}$ em traçados paralelos espaçados em aproximadamente 20 m no sentido longitudinal da área (Figura 15). A frequência de aquisição de dados de cada um dos sistemas sensores embarcados na PMS é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Informações sobre a frequência de aquisição de dados de cada um dos sistemas sensores instalados na PMS. Leituras realizadas em uma área de 18,26 ha em Campo Novo do Parecis - MT.

	CEa	Reflectância vis-NIR	pH
Frequência (Hz)	0,87	1	0,07
Distância ¹ (m)	1,70	1,48	11
Total de pontos	5.148	5.668	755
Pontos por hectare	282	311	41

¹Distância média entre dois pontos coletados em sequência na trajetória da PMS.

3.4.2. Local

Os testes da PMS foram realizados no município de Campo Novo do Parecis - MT, em uma fazenda pertencente à empresa Terra Santa Agro. A escolha do local se deu por dois aspectos: a) expressividade da produção agrícola da região; b) presença de solos tropicais que representam a maior parte da produção agrícola brasileira. O talhão utilizado tem 138 hectares e possui coordenadas centrais 14° 6' 9" S e 57° 45' 46" O (Figura 14).

O solo do local é classificado como Latossolo Vermelho (SANTOS et al., 2013), sendo cultivado com soja, milho e algodão. O clima da região segundo a classificação de Köppen-Geiger é do tipo Aw, ou seja, clima tropical com estação úmida e seca, neste caso, a estação seca ocorre durante o inverno.

No interior do talhão foi selecionada uma área para coleta de dados adensados e posterior amostragem de solo. A localização da área baseou-se nas leituras de condutividade elétrica aparente (CEa) do solo realizadas previamente pela MSP. A CEa é utilizada como um indicador da variabilidade espacial de atributos do solo, sobretudo aqueles menos sujeitos a ações antrópicas como tipo de solo e textura.

As leituras de CEa foram realizadas no mês de março de 2016, logo após a colheita da soja, e após a estação chuvosa, portanto, com baixo teor de umidade no solo. Essa característica gerou uma baixa amplitude nos dados, no entanto, foi suficiente para delimitar regiões com características homogêneas e os locais de transição. A dimensão e posição da área de pesquisa foi determinada com base nos seguintes parâmetros: a) dimensão máxima de 20 ha; b) incluir a máxima variabilidade possível de CEa no interior da área; c) seguir o mesmo sentido do tráfego de máquinas utilizado para o cultivo. Este último parâmetro se deve à presença de terraços no local, o que dificulta o tráfego de máquinas em outro

sentido. Além disso, como as hastes da PMS deixam sulcos no solo (Figura 15), estes poderiam originar processos erosivos se alocados no sentido do declive do talhão (Figura 14).

A partir destas informações, a área de pesquisa foi alocada no interior do talhão, cruzando-se pelo menos duas regiões bem definidas com menores valores de CEa (Figura 14). A dimensão final foi de aproximadamente 830 m x 220 m, totalizando 18,26 ha.

Figura 14. Localização da área experimental utilizada para os testes e coleta de dados com a Plataforma Multisensores de Solo (PMS) em Campo Novo do Parecis –MT.

3.4.3. Coleta de amostras de solo

As hastes utilizadas para medições de pH e reflectância vis-NIR deixaram um sulco no qual foram realizadas as coletas de amostras de solo para análise em laboratório (Figura 15). Um total de 741 amostras foram coletadas, sendo 371 para análise de pH (CaCl_2 e H_2O) e 370 para determinação de macronutrientes e textura (Tabela 5).

As amostras foram coletadas exatamente sobre os pontos de leitura da PMS, ou seja, nos sulcos deixados por cada uma das hastes e sobre a coordenada da leitura. A distância média entre cada amostra foi de 22 m na linha e 20 m entre linhas, conforme detalhe da Figura 15. Desta forma, a cada duas leituras sequenciais de pH pela PMS, uma amostra de solo foi coletada. Nos locais onde não houve coleta no sulco de pH, coletou-se no sulco da haste do espectrômetro, resultando em aproximadamente uma amostra a cada 11 m (Figura 16).

Figura 15. Disposição dos pontos de leitura da Plataforma Multisensores de Solo (PMS) e os respectivos pontos de coleta das amostras de solo para análises em laboratório.

Para as amostras de pH coletou-se os agregados circulares de solo deixados pela haste em 2 metros lineares (Figura 16). As amostras de solo oriundas das leituras de reflectância foram coletadas no fundo do sulco deixado pela haste. Para tanto, removeu-se a camada superficial do solo para ter acesso à porção inferior do sulco, local onde as leituras foram realizadas pela janela de safira do equipamento. Na sequência, o sulco foi limpo e coletou-se uma camada de 0,015 x 0,03 x 1,5 m (espessura x largura x comprimento) com o auxílio de uma pá de corte modificada para esta tarefa (Figura 16).

Tabela 5. Relação das amostras de solo, camada e análises realizadas durante a terceira etapa do projeto em Campo Novo do Parecis – MT.

Amostras	n ¹	Profundidade ² (m)	Comprimento ³ (m)	Análises
pH	361	0 – 0,01	2,0	pH (CaCl ₂ e H ₂ O)
Reflectância	360	0,015 – 0,017	1,5	pH (CaCl ₂), P, K, Ca, Mg, H+Al, cálculos (SB, CTC, V), textura (areia, silte e argila)

¹ número de amostras de solo coletadas; ² Profundidade da coleta da amostra; ³ Comprimento da faixa amostrada no sulco deixado pela haste.

As amostras de solo coletadas foram enviadas ao Laboratório de Fertilidade do Solo da ESALQ/USP para determinação dos parâmetros descritos na Tabela 5. Utilizou-se a seguinte metodologia para análise dos elementos: a) pH em CaCl₂ e H₂O: determinação por eletrodo combinado imerso em suspensão contendo solo e líquido na proporção de 1:2,5, respectivamente; o líquido adicionado ao solo foi H₂O (água destilada) ou solução de 0,01 mol L⁻¹ de CaCl₂, dependendo do método; b) P, K, Ca e Mg: extração pela resina trocadora de íons; c) H + Al: acidez potencial estimada pelo método de pH SMP; d) textura (areia, silte e argila): determinação de areia por peneiramento e pesagem, argila pelo método do densímetro (BOYOUCUS) e silte por diferença.

Visando verificar se há diferença entre as análises realizadas por diferentes laboratórios utilizando o mesmo método, um pequeno teste foi conduzido para complementar as análises da etapa 3 e 4. Para isso, foram selecionadas 72 amostras de solo coletadas no sulco de leitura da haste espectral (Figura 17). As amostras foram secas, homogeneizadas, divididas e enviadas para quatro laboratórios distintos do estado de SP, sendo dois laboratórios públicos e dois privados. Os laboratórios utilizam o método de determinação descrito no parágrafo anterior.

Figura 16. Visão geral da localização e coleta das amostras de solo que foram enviadas ao laboratório.

3.4.4. Análise dos dados

Como análise inicial, visando verificar a dispersão e sumarizar os dados, foi realizada a estatística descritiva, análises de dispersão (assimetria e curtose) e teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov a 5% de probabilidade nos dados da PMS e análises de laboratório. Na sequência, diferentes análises foram realizadas de acordo com a amostra e sistema sensor utilizado para as leituras de campo.

Para visualização da CEa foram criados mapas das medições nas duas profundidades investigadas. Posteriormente, as informações de CEa foram correlacionadas com os parâmetros químicos e a textura do solo. Para realizar a análise de correlação foram utilizadas 332 análises de solo referentes a coletas realizadas no sulco da haste do espectrômetro. O valor de CEa associado a cada um destes pontos foi obtido por meio de uma média das leituras de CEa num raio de 5 m do ponto de coleta de solo. Por fim, foram criados gráficos de dispersão entre a CEa e textura visando verificar visualmente o grau de associação entre estes parâmetros.

Os dados de pH coletados pela PMS foram filtrados utilizando dois critérios: a) diferença maior que 0,4 unidades entre as leituras dos dois eletrodos íon-seletivos; b) leituras consecutivas com o mesmo valor de pH para ambos os eletrodos. Posteriormente os dados filtrados da PMS foram correlacionados com os valores obtidos em laboratório utilizando os dois métodos de medição (CaCl_2 e H_2O). Para verificar essa associação, foram gerados gráficos de dispersão e regressões

lineares simples entre os parâmetros. Também foram criados mapas com a localização dos pontos e valores das leituras de pH da PMS e do laboratório.

As análises de dados oriundos das leituras espectrais se deram na seguinte ordem: a) filtragem de pontos com curva espectral incompleta ou com ruído; b) análise de correlação entre os atributos de solo; c) remoção do ruído das extremidades das leituras espectrais, estabelecendo como intervalo útil a faixa de 460 a 2.100 nm; d) criação dos modelos de predição PLS e validação cruzada total; e) criação de mapas com os atributos que apresentaram R^2 acima de 0,5. Assim foram gerados mapas de situação real (mensuração em laboratório) de areia e argila, mapas da validação cruzada destes parâmetros e mapas de predição de areia e argila utilizando todas as leituras espectrais da área.

A análise das 72 amostras de solo enviadas aos quatro laboratórios se deu pela estatística descritiva, seguida da análise de correlação de Pearson entre os laboratórios para cada atributo do solo. Nesta etapa somente os dados da análise química foram apresentados e discutidos, a análise de textura foi utilizada e descrita na etapa 4.

3.5. Etapa 4 - Avaliação das leituras de XRF portátil para predição da textura do solo

Esta etapa foi desenvolvida visando complementar o projeto e orientar novas linhas de pesquisa que poderão ser desenvolvidas pelo Laboratório de Agricultura de Precisão no futuro. O objetivo foi avaliar o potencial de predição da textura do solo utilizando leituras de XRF portátil (pXRF) em bancada de laboratório. Foram criados modelos de regressão linear simples e regressões múltiplas para predição de textura. As amostras utilizadas para leituras também foram enviadas a quatro laboratórios de análise de solo visando avaliar o desvio nas determinações entre laboratórios. O desvio foi calculado para fins de comparação com os resultados obtidos pelos modelos de predição.

3.5.1. Amostras de solo

Para esta etapa, foram selecionadas amostras de solo oriundas de Campo Novo do Parecis – MT ($14^{\circ} 6' 9''$ S; $57^{\circ} 45' 46''$ O), utilizadas durante a etapa 3 do projeto. As amostras foram coletadas no fundo do sulco deixado pela haste que realizou leituras espectrais vis-NIR (mais informações no item 3.4.3). A partir da densa coleta de amostras de solo (370), foram selecionadas aleatoriamente 72 amostras para este trabalho (Figura 17).

Figura 17. Localização das amostras de solo utilizadas para leituras utilizando XRF portátil e enviadas a quatro laboratórios de solo.

3.5.2. Leituras de fluorescência de raios-X portátil (pXRF)

O equipamento utilizado para as leituras de fluorescência de raios X foi um Niton XL3t GOLDD (Thermo Fischer Scientific, Waltham, Massachusetts, EUA). A vantagem deste analisador é que se trata de um equipamento portátil que pode ser utilizado no campo, pesando 1,3 kg, com dimensões de 244 x 230 x 95,5 mm (Figura 18). O suprimento de energia é realizado por baterias de lítio recarregáveis e integradas ao corpo do equipamento. O padrão analítico do equipamento compreende a análise de 43 elementos (Mo, Zr, Sr, U, Rb, Th, Pb, Au, Se, As, Hg, Zn, W, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Ti, Sc, Ca, K, S, Ba, Cs, Te, Sb, Sn, Cd, Ag, Pd, Nb, Bi, Re, Ta, Hf, Al, P, Si, Cl, Mg) desde o Magnésio (número atômico (Z) = 12) até o Urânio (Z= 92) em uma única leitura.

O equipamento utiliza um tubo de raios X de 50 kV para excitar a amostra antes das leituras. Por meio da radiação incidente, os elétrons das camadas eletrônicas mais internas dos átomos acabam sendo expulsos, gerando vacâncias que são instantaneamente preenchidas por elétrons localizados nas camadas mais periféricas. Este processo gera uma liberação de energia na forma de radiação eletromagnética, neste caso, fluorescência de raios X (Figura 18). A energia liberada é igual à diferença de energia entre as camadas eletrônicas de posição inicial e final do elétron (BERTIN, 1975).

O produto das medições utilizando pXRF são espectros de emissão com linhas características, neste caso, na região espectral dos raios X. No entanto, a resolução espectral destes equipamentos é dezenas de vezes maior que espectrômetros vis-NIR. No caso do instrumento utilizado neste trabalho, a concentração dos elementos na amostra foi determinada automaticamente utilizando os modelos de predição fornecidos pelo fabricante (biblioteca "AllGeo").

Figura 18. Equipamento Niton XL3t utilizado para as leituras de espectroscopia de fluorescência de raios X (lado esquerdo) e esquema de operação do equipamento (lado direito).
Fonte: Adaptado de Thermo Fischer Scientific™

Antes das leituras no equipamento as amostras foram secas, moídas e peneiradas (<2 mm) e na sequência acondicionadas em recipientes específicos. Os recipientes possuem formato cilíndrico com 3 cm de diâmetro e acondicionam um volume de aproximadamente 10 cm³ de solo. Um dos lados do cilindro é fechado por uma membrana inerte transparente com espessura de 3,6 µm (Mylar® - E. I. du Pont

de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, EUA) possibilitando que a radiação atravessasse com o mínimo possível de interferência (Figura 19-2).

As leituras foram realizadas com o auxílio de um suporte, prendendo o pXRF na parte inferior e as amostras alocadas em um compartimento que protege o operador dos raios X (Figura 19-7). O equipamento possui uma tela integrada para controle total das funções, além da possibilidade de visualizar a amostra que está sendo lida por meio de uma câmera RGB integrada junto ao compartimento de leitura. Neste trabalho, o equipamento foi operado remotamente por um computador portátil utilizando software específico do fabricante (Figura 19-8).

A duração de uma leitura utilizando as configurações descritas acima é de aproximadamente 150 segundos. Em cada amostra de solo foram realizadas quatro aquisições, agitando o recipiente no intervalo entre as leituras. Por fim a concentração média das quatro leituras foi utilizada para as análises posteriores. A cada 60 medições foram realizadas mensurações em três amostras de referência, visando verificar possíveis problemas caso as medições das amostras estivessem fora dos limites estipulados.

Figura 19. Sequência de preparo da amostra de solo e esquema de leituras utilizado para as 72 amostras de solo utilizadas na etapa 4: 1) recipiente das amostras; 2) filme Mylar®; 3) prensagem do filme plástico Mylar®; 4) preenchimento com solo; 5) fechamento do recipiente; 6) amostra pronta para a leitura; 7) suporte de leituras em bancada com proteção de chumbo e alocação da amostra no orifício de leitura; 8) tampa do suporte de leituras fechada e aquisições de espectro em andamento.

3.5.3. Determinação da textura em laboratório

Visando gerar um indicador de desvios entre determinações de textura realizadas por diferentes laboratórios, as 72 amostras foram homogeneizadas, divididas e enviadas para quatro laboratórios de análise de solo. Os laboratórios estão localizados no estado de São Paulo, sendo dois públicos e dois privados. Todos participaram do “Ensaio de Proficiência do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC)” (CANTARELLA et al., 2017).

A metodologia de determinação de textura utilizada pelos laboratórios foi o método do densímetro (BOUYOUCOS, 1927) modificado (CAMARGO et al., 1986). Este método apesar de menos preciso que o método da pipeta, é utilizado em análises de rotina pelos laboratórios por ser mais rápido e apresentar menor custo (CAMARGO et al., 1986).

Um dos laboratórios foi utilizado como referência para a construção dos modelos de regressão descritos no item 3.5.4. O resultado das determinações de textura de cada amostra pelos quatro laboratórios foi utilizado para calcular o coeficiente de variação e desvio padrão médio para as frações areia, silte e argila. Estes parâmetros foram utilizados como indicadores para avaliar a qualidade dos modelos de predição gerados com as leituras de pXRF.

3.5.4. Análise de dados

A análise de dados foi dividida em quatro partes sequenciais: a) estatística descritiva; b) análise de correlação entre as variáveis; c) construção de equações de regressão linear simples e múltiplas para predição da textura; d) análises dos desvios entre laboratórios.

A correlação entre as variáveis foi avaliada pelo método de postos de Spearman. Neste método o valor real das variáveis é utilizado para ranquear as mesmas e a partir da definição das posições no ranqueamento são realizadas as comparações. Para a construção das regressões lineares simples priorizou-se a variável preditora com maior coeficiente de correlação com cada um dos atributos de textura (areia, silte e argila).

Antes da construção dos modelos de regressão os dados oriundos das leituras de pXRF foram transformados. A transformação é necessária por se tratar

de uma matriz fechada, onde as variáveis não são independentes, mas dependentes umas das outras (REIMANN et al., 2008). Ou seja, em uma leitura de XRF, seja em ppm ou porcentagem, as variáveis não são livres para variar de maneira independente, pelo contrário, devem atender ao requisito de que a soma das mesmas seja constante (100 % ou 1.000.000 de partes). No caso do XRF, somente 19 elementos químicos foram passíveis de determinação. Desta forma, a concentração correspondente aos demais elementos é atribuída a uma variável chamada “saldo” no banco de dados. As consequências mais sérias de negligenciar e não transformar os dados de uma matriz fechada são visualizadas principalmente em análises de correlação e estatística multivariada (REIMANN et al., 2008).

O método de transformação utilizado neste trabalho chama-se “*additive logratio*”, descrito por Reimann et al. (2008). A metodologia é simples, mas exige que uma variável seja “sacrificada” para que a matriz de dados seja aberta. A transformação consiste em dividir cada resultado analítico de cada amostra pelo resultado analítico da variável que será “sacrificada”, neste caso optou-se por sacrificar a variável “saldo”. O logaritmo de base 10 desse resultado é então utilizado para as análises posteriores.

Para a construção dos modelos de regressão (simples e múltipla), considerou-se como valor de referência as determinações de textura realizadas por somente um dos laboratórios. As regressões lineares múltiplas foram construídas utilizando o método de *Stepwise backward*. A ideia básica do método é incluir no modelo todas as variáveis, removendo passo a passo as de menor contribuição até que um critério estatístico seja alcançado (DRAPER e SMITH, 1998). O critério definido indica que não há melhorias no modelo removendo mais variáveis. O método de *Stepwise* apresenta alguns problemas devido ao limitado número de combinações testadas, obviamente testar todas as combinações das 19 variáveis ($2^{19} = 524.288$) exigiria um altíssimo esforço computacional, tornando a tarefa inviável. Alternativamente há um algoritmo chamado “leaps-and-bounds” (FURNIVAL e WILSON, 1974) que realiza uma busca inteligente testando uma quantidade maior de modelos, possibilitando demonstrar a qualidade dos modelos em um único gráfico (REIMANN et al., 2008). Neste sentido, de maneira complementar, as duas alternativas foram testadas.

Visando à obtenção de um parâmetro de comparação para os valores de erro dos modelos (desvio-padrão dos resíduos), foram realizadas análises de

dispersão dos dados oriundos dos quatro laboratórios. Inicialmente foi calculada a estatística descritiva dos dados, seguida por uma análise de correlação entre os resultados dos laboratórios. Por fim calculou-se o desvio padrão e coeficiente de variação médio para os resultados de areia, silte e argila.

Todas as análises foram realizadas utilizando o software R versão 3.0.2 (R Core Team, 2013), com os recursos das seguintes bibliotecas: a) estatística descritiva: “pastecs” (GROSJEAN e IBANEZ, 2014); b) análise de assimetria e curtose: “moments” (KOMSTA e NOVOMESTKY, 2015); c) algoritmo leaps-and-bounds: “leaps” (LUMLEY, 2009).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Etapa 1 - Avaliação de espectrômetros vis-NIR em bancada

As análises de fertilidade do solo demonstraram uma grande amplitude de variação de todos os atributos avaliados (Tabela 6). Isso deve-se principalmente a três fatores: a) coleta de solo estratificada em diferentes profundidades que origina gradientes de fertilidade e de textura quando se tem solos com gradiente textural até 1,0 m de profundidade; b) grande distância entre os pontos de amostragem, eliminando a dependência espacial nos teores dos elementos; c) utilização de dois conjuntos de amostras distintos, com mais de 500 km de distância.

A grande amplitude de variação nos dados é favorável à construção e teste de modelos mais robustos, tendendo ser mais generalistas que os modelos locais. Por vezes o ajuste da regressão pode ser prejudicado. No entanto, há a possibilidade de teste de predição em qualquer banco de amostras.

Os atributos de solo investigados não apresentaram distribuição de frequência normal segundo o teste de Shapiro-Wilk a 5% de significância (Tabela 6). A rejeição da hipótese de distribuição normal dos dados ocorre por se tratar de análises de duas populações com características distintas de fertilidade.

A distribuição não simétrica dos dados também é caracterizada pelos coeficientes de assimetria e curtose. O coeficiente de assimetria é uma medida de tendência central, ou seja, quando é igual a 0, a média, mediana e moda do conjunto são iguais. Valores positivos indicam que a cauda da distribuição de frequências está posicionada a direita. A curtose representa o grau de achatamento da distribuição de frequências em relação a uma curva de distribuição normal, coeficientes positivos indicam uma curva leptocúrtica (mais aguda em sua parte superior) e coeficientes negativos uma curva platicúrtica (achatada).

De maneira geral, os dados apresentaram uma distribuição assimétrica positiva, apresentando maior frequência de valores abaixo da média. Os altos coeficientes de assimetria positiva e curtose para P e K indicam alta frequência de valores baixos, o que se justifica devido a dois terços das amostras terem sido coletadas em profundidade maior que 0,40 m, onde predominam baixos teores de nutrientes disponíveis. Desta forma, apesar da grande amplitude de fertilidade nas amostras, o padrão da distribuição dos valores ao longo do intervalo dos dados

apresentou desvios que demonstram haver muitas amostras com baixos teores e poucas amostras distribuídas acima da média.

O conjunto dos espectros de reflectância de cada equipamento oriundas das 624 amostras pode ser visualizado na Figura 20. De maneira geral, observa-se que as leituras de todos os sensores apresentaram espectros com reflectância média ao redor de 20%, com amplitude próximas em sua variação da intensidade (albedo) e com poucas feições acentuadas. Uma quantidade menor de amostras se destacou das demais por apresentar maior albedo e feições mais características na região NIR (780-2.500 nm) do espectro eletromagnético. O comportamento descrito foi verificado de maneira semelhante nos espectros coletados por todos os sensores, indicando a proximidade dos dados.

A intensidade de reflectância na região do NIR é especialmente sensível às mudanças texturais do solo (DEMATTÊ E DEMATTÊ, 2009; FRANCESCHINI et al., 2013), portanto com potencial para predição dos teores de areia, argila e silte. As feições de absorção observadas em 1.400 e 1.900 nm se devem à vibração de moléculas de água contida nos minerais de argila. Em 1.400 nm também pode ocorrer absorção devido à característica vibracional dos grupos OH, já em 2.200 nm a feição é característica da presença de caulinita (LINDBERG e SNYDER, 1972; MATHEWS et al., 1973).

Tabela 6. Estatística descritiva dos atributos químicos e textura das amostras de solo da Biblioteca Espectral de Solos do Brasil (BESB) utilizadas para avaliação dos espectrômetros vis-NIR em bancada.

	Unidade	n ¹	Média	Mínimo	Máximo	Mediana	DP ²	Assimetria	Curtose	Shapiro-Wilk ³
Tem Areia	g kg ⁻¹	624	369,72	20,00	936,00	212,00	292,95	0,81	-0,98	<0,001 ^{ns}
Silte	g kg ⁻¹		139,94	1,00	304,00	142,50	98,53	0,11	-1,55	<0,001 ^{ns}
Argila	g kg ⁻¹		490,36	40,00	847,00	572,50	226,86	-0,68	-0,78	<0,001 ^{ns}
pH (H ₂ O)	-		5,60	4,20	7,40	5,60	0,56	0,09	-0,26	0,005 ^{ns}
pH (KCl)	-		5,13	4,00	7,10	5,10	0,61	0,19	-0,74	<0,001 ^{ns}
MO ⁴	g kg ⁻¹		20,43	2,40	47,00	20,00	10,39	0,24	-0,80	<0,001 ^{ns}
P	mg kg ⁻¹		3,62	0,00	61,00	2,00	5,92	4,69	28,59	<0,001 ^{ns}
K	mmolc kg ⁻¹		0,98	0,00	28,28	0,35	1,91	7,67	89,54	<0,001 ^{ns}
Ca	mmolc kg ⁻¹		13,51	0,10	127,60	7,74	16,12	2,11	6,21	<0,001 ^{ns}
Mg	mmolc kg ⁻¹		3,47	0,09	30,05	2,08	3,96	2,16	6,29	<0,001 ^{ns}
Al	mmolc kg ⁻¹		1,56	0,00	12,44	0,92	1,77	2,29	7,19	<0,001 ^{ns}
H+Al	mmolc kg ⁻¹		25,89	0,87	104,80	23,94	16,40	0,89	0,99	<0,001 ^{ns}
SB ⁵	mmolc kg ⁻¹		17,96	0,20	136,10	10,55	20,57	1,91	4,19	<0,001 ^{ns}
CTC ⁶	mmolc kg ⁻¹		44,21	5,30	162,50	38,10	28,01	0,91	0,61	<0,001 ^{ns}
V ⁷	%		33,94	1,70	99,07	28,09	23,96	0,74	-0,38	<0,001 ^{ns}
m ⁸	%		20,61	0,00	95,45	7,87	25,80	1,34	0,57	<0,001 ^{ns}

¹ Número de amostras; ² Desvio Padrão; ³ Teste de normalidade de Shapiro-Wilk onde ns indica que a distribuição de frequências não é normal ao nível de 5% de significância; ⁴ Matéria orgânica; ⁵ Soma de Bases; ⁶ Capacidade de troca de cátions; ⁷ Saturação por bases; ⁸ Saturação por alumínio.

Observando a média das leituras percebe-se que os equipamentos apresentaram curvas espectrais semelhantes (Figura 20). A pequena diferença na intensidade de reflectância das curvas está diretamente relacionada aos fatores sistemáticos que influenciam o espectro, neste caso, à potência da fonte luminosa e a geometria utilizada para as aquisições, sendo naturalmente diferentes devido às características intrínsecas dos equipamentos. Segundo Ben Dor et al. (2015), os fatores sistemáticos são todos aqueles que influenciam a intensidade das curvas espectrais, mas que podem ser estabilizados ao se utilizar algum protocolo de padronização, como fatores relacionados aos equipamentos, geometria utilizada durante a aquisição espectral, etc.

As leituras do equipamento CompactSpec apresentaram ruído abaixo de 400 nm e acima de 1.800 nm. Essa característica do equipamento também foi reportada por Mouazen e Kuang (2016). Devido ao ruído, o comportamento médio das curvas fora da faixa de 400-1.800 nm para o equipamento CompactSpec foi diferente dos demais. Esta verificação levou a construção de duas abordagens diferentes para a construção dos modelos de predição de atributos de solo: a) utilizando somente o

intervalo de 400-1800 nm para todos os equipamentos; b) utilizando todo o alcance espectral de cada equipamento.

Figura 20. Espectros de reflectância das 624 amostras de solo realizadas com os equipamentos FieldSpec, CompactSpec e Veris e média das leituras de cada um dos equipamentos (inferior direita).

O coeficiente de correlação de Pearson apontou uma forte relação ($r > 0,86$) entre as leituras dos equipamentos no intervalo de 400 - 1800 nm (Figura 21). Apesar da diferença entre a reflectância média das leituras do equipamento CompactSpec em relação aos demais (Figura 20), não houve diminuição do coeficiente de correlação deste com os demais. As correlações mais baixas ocorreram entre os equipamentos FieldSpec e Veris. No entanto, sempre com coeficiente acima de 0,86 o que indica uma alta similaridade nas leituras. Mesmo apresentando detectores internos e geometrias de leitura diferenciadas houve uma alta relação entre as leituras destes dois equipamentos, também constatado por Knadel et al. (2013).

Apesar da forte correlação entre as leituras, diferenças visíveis de intensidade de reflectância média foram visualizadas (Figura 20), tornando importante frisar que esta variação de intensidade de reflectância é limitante para a replicação dos modelos de predição de atributos de solo. Ben Dor et al. (2015) afirmam que para construir modelos de predição replicáveis utilizando dados de reflectância espectral, é importante o controle dos efeitos que possam influenciar a intensidade e o formato da curva espectral (albedo). Os autores ainda comentam

que o sucesso da replicação de modelos utilizando reflectância espectral e, inclusive o compartilhamento de bibliotecas espectrais, só será possível se houver a criação de protocolos de padronização para as análises espectrais que visem minimizar efeitos de fatores aleatórios e sistemáticos que influenciam no albedo das curvas coletadas.

Figura 21. Coeficientes de correlação entre 624 medidas de reflectância espectral de solo oriundas de três espectrômetros vis-NIR utilizado em bancada e o respectivo intervalo considerado útil para a comparação dos mesmos.

Os modelos de regressão dos atributos de solo mostraram-se eficientes principalmente para predição da textura do solo, sobretudo areia e argila (Figura 22). Estes resultados se assemelham aos constatados por Genu e Demattê (2006), que utilizaram espectros de reflectância vis-NIR de 3.300 amostras para predizer vinte parâmetros químicos, físicos e mineralógicos do solo. Os autores constataram que a maioria dos aspectos físicos e mineralógicos podem ser preditos por meio da reflectância espectral, apresentando coeficientes de regressão acima de 0,7. Por outro lado, os coeficientes de determinação (R^2) para a maior parte dos atributos químicos ficaram abaixo de 0,5.

A textura está diretamente relacionada às características geométricas das partículas e influencia a intensidade de reflectância ao longo de todo o espectro, sobretudo entre 500 e 2.500 nm (MATHEWS et al., 1973). Quanto maior a

concentração da fração argila em uma amostra maior será a superfície específica do material, provocando aumento da reflexão entre as superfícies expostas, o que dificulta o escape da luz e atenua a radiação refletida. Essa característica é tão forte que Orlov (1966) propôs uma equação que prevê a relação exponencial entre o tamanho da partícula e a sua reflectância até um limite de 2 mm de diâmetro.

Solos de textura arenosa por sua vez apresentam maior reflectância devido a sua menor área de superfície das partículas em relação ao seu volume. Segundo Dalmolin et al. (2005), as características de solos arenosos como a sua constituição mineralógica (rica em quartzo) e por geralmente apresentarem baixos teores de matéria orgânica, óxidos de ferro e teores de água, contribuem para o aumento da reflectância. Por afetar a intensidade de reflectância na faixa visível e infravermelha do espectro, a textura é um dos parâmetros do solo que tem demonstrado maior potencial de predição com base na espectroscopia de reflectância (VISCARRA ROSSEL et al., 2006; KNADEL et al., 2013; NAWAR et al., 2016).

O ranqueamento dos modelos com base no coeficiente de determinação (R^2) ficou disposta da seguinte maneira: Areia > Argila > Silte > MO > m(%) > H+Al > CTC > pH(KCl) > SB > pH(H₂O) > Ca > Mg > V > Al > P > K. Esta hierarquia foi mantida independente da faixa espectral utilizada para construção do modelo de regressão, com exceção da saturação por bases (V). A predição deste parâmetro melhora com a inclusão da faixa acima de 1.800 nm, verificada para os equipamentos Veris e FieldSpec (Figura 22 e Figura 23). O equipamento CompactSpec por apresentar ruído nessa região não apresentou o mesmo desempenho.

Os modelos gerados utilizando toda a faixa espectral de medidas dos espectrômetros apresentaram desempenho levemente superior quando comparados com aqueles que utilizaram apenas a região de 400 – 1.800 nm. O equipamento CompactSpec por ter apresentado ruído nas regiões fora deste intervalo foi o único que obteve desempenho inferior. No entanto, foi pequena a redução do erro de predição (RMSE) visualizada pelos equipamentos em função da faixa espectral selecionada para o modelo. Por exemplo, para predição de areia a redução no RMSE foi de 0,75; 6,21; e 7,65% para os equipamentos CompactSpec, FieldSpec e Veris, respectivamente.

Baseado nos valores de RMSE e R^2 dos modelos gerados na faixa de 400 a 1.800 nm pode-se inferir que o equipamento FieldSpec foi levemente superior aos

demais nas predições. Os equipamentos Veris e CompactSpec, por sua vez, apresentaram resultados muito semelhantes, variando de acordo com o atributo modelado. Apesar da superioridade do equipamento FieldSpec, não há razões para crer que isso justificaria altos investimentos a seu favor, uma vez que as diferenças foram muito pequenas e não deve ser desmerecido o resultado dos demais equipamentos.

Figura 22. Coeficientes de regressão (R^2) e raiz do erro quadrático médio (RMSE) das validações cruzadas utilizando os comprimentos de onda de 400 a 1800 nm. Dados referentes a predição de atributos do solo por meio de regressões utilizando leituras de três espectrômetros em 624 amostras.

Visualmente, as leituras do equipamento FieldSpec apresentaram feições mais suaves, possivelmente por conta de filtros de ruído presentes no software do fabricante (Figura 20). Esta característica, aparentemente deu ao espectro bruto deste equipamento um aspecto mais suave em relação aos demais quando não se utiliza pré-processamento das leituras.

Neste trabalho, não foram utilizados pré-processamentos, tais como normalização, suavização e/ou transformação. Essa decisão foi tomada em função de testes que demonstraram que cada processamento favorece de maneira desigual

um equipamento ou uma variável de solo, tornando a comparação desigual. Da mesma maneira, não foram removidos valores discrepantes (*outliers*) do banco de dados uma vez que o conjunto de leituras classificadas como tal foi diferente para cada equipamento. A escolha por não remover ou realizar processamento nos dados antes das análises teve a premissa de dar condições iguais para todos os equipamentos, possibilitando uma comparação sem tendências.

Figura 23. Coeficientes de regressão (R^2) e raiz do erro quadrático médio (RMSE) das validações cruzadas utilizando a amplitude total de leitura dos equipamentos. Dados referentes a predição de atributos do solo por meio de regressões utilizando medidas de três espectrômetros em 624 amostras.

Nas Figura 24 e Figura 25 estão ilustrados os processos de criação e validação dos modelos de predição de teores de argila para os três equipamentos. Nos gráficos de dispersão (lado esquerdo) pode-se visualizar os pontos do modelo de calibração (em azul), ou seja, utilizando todas as amostras de solo, e os pontos em vermelho que representam a validação cruzada. Percebe-se que as amostras discrepantes não foram as mesmas para todos os equipamentos, desta forma, a remoção de dados visando melhorar a qualidade dos modelos poderia auxiliar de maneira desigual os equipamentos, prejudicando a comparação. Também se observou dois agrupamentos de amostras com concentrações de argila próximas,

um menor por volta de 70 g kg^{-1} e outro ao redor de 600 g kg^{-1} . O primeiro grupo corresponde as amostras de Uberaba-MG contendo uma baixa concentração de argila, já o segundo e maior grupo corresponde às oriundas de Mineiros-GO (471 amostras).

A união de dois conjuntos de amostras distintos como este gera algumas consequências diretas nos parâmetros de avaliação dos modelos (RMSE e R^2). O uso de dados com grande amplitude aumenta proporcionalmente o valor do R^2 . No entanto, neste caso há também um aumento do RMSE. Modelos isolados para cada conjunto de dados geram um menor RMSE e menor R^2 , ou seja, um parâmetro é melhorado em detrimento de outro. Modelos contendo amostras com grande amplitude de fertilidade são mais robustos e permitem calcular o coeficiente angular da regressão com maior precisão. Este coeficiente representa o aumento esperado da variável y quando se aumenta uma unidade em x , onde a relação próxima de 1 seria a mais indicada. Um banco de dados grande e sobretudo com grande amplitude de variação tende a apresentar um valor de R^2 alto. No entanto, neste caso outros parâmetros tornam-se mais importantes para avaliação dos modelos (RMSE, RPD, etc.).

Nas Figura 24 e Figura 25 ao lado direito estão os coeficientes de regressão beta, que representam o peso de cada comprimento de onda na equação de predição de argila. Este parâmetro demonstra quais são as regiões espectrais mais importantes para predição do atributo, sendo também uma forma de comparação entre os equipamentos. Na que utilizou somente os comprimentos de onda em comum (400 - 1.800 nm) pode-se observar comportamento semelhante das curvas, com maior peso para regiões de 1.250 a 1.400 nm e 1.450 nm.

Figura 24. Gráficos de dispersão dos dados (lado esquerdo) nos modelos de calibração (pontos azuis) e validação (pontos vermelhos) para predição de argila e respectivos coeficientes de regressão beta (lado direito) para os equipamentos CompactSpec (superior), FieldSpec (centro) e Veris (inferior) utilizando os comprimentos de onda de 400-1800 nm.

A predição de argila utilizando todo o alcance dos equipamentos (Figura 25) demonstrou muita semelhança entre os coeficientes beta do equipamento FieldSpec e Veris, o que ocorreu em escala menor quando comparado com o equipamento CompactSpec. O ruído verificado acima de 1.800 nm nas leituras deste equipamento diminuiu o valor dos coeficientes beta na região de 400 a 1.800 nm. No entanto, apesar de possuírem geometrias de leitura diferenciadas, componentes internos e softwares de aquisição de dados totalmente distintos, os três espectrômetros apresentaram resultados muito semelhantes.

Desde a comparação das curvas espectrais brutas de cada sistema sensor até a qualidade dos modelos gerados, pode-se perceber muita semelhança entre todos os equipamentos avaliados. A maior distinção ocorreu pela presença de ruído

nas leituras abaixo de 400 e acima de 1.800 nm para o equipamento CompactSpec, o que não prejudicou o seu resultado frente aos demais quando avaliado dentro deste intervalo.

Os coeficientes de regressão beta foram sensíveis em demonstrar a região onde ocorre a troca de leitura dos detectores internos (espectrômetros) dos equipamentos. Essa percepção se torna mais clara quando não são realizados pré-processamentos nos dados de espectro. As “emendas” de espectro geram uma desigualdade na continuidade das leituras, tornando-as menos suaves nessas regiões, o que influencia diretamente nos coeficientes. Nas Figura 24 e Figura 25 (lado direito) se observa descontinuidade na linha dos coeficientes em 900 nm para o equipamento CompactSpec, 1.000 e 1.830 nm para o FieldSpec e 1.070 nm para o Veris. Essas regiões correspondem exatamente à mudança de detector destes equipamentos e já foram visualizadas em trabalhos de outros autores (SANTRA et al., 2009; KNADEL et al., 2013).

Figura 25. Gráficos de dispersão dos dados (lado esquerdo) nos modelos de calibração (pontos azuis) e validação (pontos vermelhos) para predição de argila e respectivos coeficientes de regressão beta (lado direito) para os equipamentos CompactSpec (superior), FieldSpec (centro) e Veris (inferior) utilizando toda a faixa de leitura espectral dos equipamentos.

4.2. Etapa 2 - Criação de variabilidade química e uso dos equipamentos no campo

Para facilitar a compreensão, os resultados e discussões desta etapa foram subdivididos em duas partes, sendo: a) análise do desempenho dos eletrodos íon-seletivos para predição de pH e K; b) análise da predição de pH, K e P utilizando dados de reflectância espectral vis-NIR do solo.

4.2.1. Desempenho dos eletrodos íon-seletivos

A diferença entre as leituras dos eletrodos íon-seletivos em uma mesma amostra foi utilizada como critério para definição de dados discrepantes, conforme descrito na metodologia. Uma amplitude acentuada entre as medições pode ser um indicativo das seguintes falhas: a) presença de ar entre a amostra e a região sensível do eletrodo; b) obstrução do orifício amostrador de solo; c) presença de cascalho ou resíduos culturais entre o solo e a superfície sensível do eletrodo; d) amostra heterogênea quimicamente. Neste sentido, foram removidas duas medidas de pH e quatro de K (Tabela 7). Esta taxa de remoção é perfeitamente aceitável, considerando que as condições de campo são altamente heterogêneas e a presença de cascalho ou resíduos culturais incorporados no solo é recorrente.

A amplitude nos valores médios de umidade do solo antes e após a irrigação dos experimentos foi de 5% e 3% para os experimentos com variabilidade de pH e K, respectivamente (Tabela 7). As leituras com as plataformas nos experimentos foram realizadas com a presença de solo exposto e sem resíduos culturais. Isso contribuiu para a diminuição da amplitude de umidade, uma vez que após a irrigação era necessário aguardar até o solo apresentar condição onde não houvesse aderência nas partes mecânicas do equipamento. Neste intervalo, as perdas de umidade por evaporação devido à radiação solar ocorreram rapidamente.

Os experimentos de variabilidade de pH e K foram eficientes para criar gradientes nos teores (Tabela 7), sobretudo o experimento com calcário que apresentou uma relação linear entre a dose aplicada e o valor final de pH em cada parcela. A média da acidez mensurada pelos métodos em CaCl_2 na parcela sem calagem e a de maior dose foi de 5 e 6,64, respectivamente. De acordo com a classificação de Raij et al. (1996) este intervalo compreende regiões de muito baixa até alta acidez. Já para o teor médio de K, parcelas sem adubação e com a maior dose de KCl foi de 217 mg kg^{-1} e 415 mg kg^{-1} , respectivamente. Neste caso os níveis são classificados como altos e muito altos (RAIJ et al., 1996), portanto, os teores originais K no solo já estavam acima dos críticos para o desenvolvimento de plantas.

O pH médio do solo variou de acordo com o método utilizado para a sua determinação. No caso das determinações em laboratório, o método utilizando solução de CaCl_2 apresentou médias menores em relação a solução com H_2O , esse resultado é natural uma vez que o primeiro método é mais eficaz em captar também

os ácidos fracos contidos no solo. Além disso, a determinação utilizando H₂O é mais afetada por pequenas quantidades de sais que podem ocorrer nas amostras enviadas ao laboratório, em consequência de adubações, períodos de seca ou mineralização que ocorre nas amostras de solo úmidas acondicionadas em sacos plásticos (RAIJ, 2011).

O pH do solo no campo foi mensurado por dois eletrodos, utilizando-se a média das leituras como valor real. De maneira geral, as leituras dos eletrodos íon-seletivos foram sempre maiores em relação aos métodos de determinação em laboratório (Tabela 7), seguindo a ordem: pH campo > pH (H₂O) > pH (CaCl₂). Os valores elevados nas determinações de campo podem ter duas causas principais: a) pH alcalino da água utilizada para lavagem dos eletrodos (aproximadamente 8,10); b) baixa umidade e superfície de contato entre solo e eletrodo.

Tabela 7. Estatística descritiva das análises de solo realizadas com eletrodos íon-seletivos no campo e análises de rotina em laboratório de fertilidade. Dados referentes aos experimentos de variabilidade de pH e K no solo.

Atributo	U ¹	Un.	n ²	Média	Mín.	Máx.	Mediana	DP ³	Assim.	Curt.	Norm. ⁴
pH ⁷											
pH campo (ISE) ⁵		-	35	6,85	6,00	7,58	7,05	0,51	-0,17	-1,45	0,009 ^{ns}
pH lab. ⁶ (H ₂ O)	11%	-	35	6,51	5,60	7,40	6,70	0,53	-0,11	-1,34	0,020 ^{ns}
pH lab. (CaCl ₂)		-	35	5,90	4,90	6,80	6,10	0,61	-0,14	-1,49	0,008 ^{ns}
pH campo (ISE)		-	35	7,08	5,94	8,00	7,25	0,63	-0,23	-1,43	0,010 ^{ns}
pH lab. (H ₂ O)	16%	-	35	6,41	5,60	7,20	6,30	0,55	0,07	-1,45	0,009 ^{ns}
pH lab. (CaCl ₂)		-	35	5,89	4,90	6,90	5,70	0,63	-0,03	-1,33	0,034 ^{ns}
K ⁸											
K campo (ISE)	15%	ppm	34	134,00	14,23	483,84	113,51	100,62	2,31	5,69	<0,001 ^{ns}
K lab.		ppm	34	204,18	50,70	421,20	187,20	89,08	1,00	0,56	0,008 ^{ns}
K campo (ISE)	18%	ppm	34	461,59	75,13	1013,44	408,60	233,35	0,82	0,03	0,040 ^{ns}
K lab.		ppm	34	358,11	132,60	783,90	315,90	163,70	0,93	0,34	0,022 ^{ns}

¹ Umidade média do solo no momento das leituras; ² número de amostras; ³ Desvio-padrão; ⁴ p-valor do teste de normalidade de Shapiro-Wilk, onde "ns" indica distribuição de frequências não normal a 5% de probabilidade.; ⁵ eletrodos íon-seletivos; ⁶ análises em laboratório de fertilidade do solo; ⁷ Leituras e amostragens realizadas no experimento com variabilidade pH no solo; ⁸ Leituras e amostragens realizadas no experimento com variabilidade de K no solo.

As mensurações do pH no campo, por meio dos eletrodos íon-seletivos, apresentaram um elevado coeficiente de determinação ($\geq 0,75$) com as determinações em laboratório, independentemente da condição de umidade do solo no campo e do método utilizado no laboratório (Figura 26). O teor de umidade influenciou os modelos de regressão para conversão das leituras de campo, de modo que três aspectos podem ser observados a este respeito: a) umidade maior

produziu modelos com desempenho levemente superior (Figura 26 B e E); b) menor umidade no solo diminuiu a diferença entre as leituras de campo e laboratório (Figura 26 A/B e D/E); c) menor umidade no solo diminuiu o coeficiente angular da regressão (relação 1:1) e demonstrou uma leve perda de sensibilidade para leitura de valores extremos de pH, o que naturalmente diminuiu a amplitude dos dados coletados pelos eletrodos íon-seletivo.

Durante a operação de coleta de dados no campo observou-se que teores de umidade mais elevados proporcionam um contato mais consistente entre o solo e o eletrodo. Neste sentido, a amplitude dos dados de pH de campo aumentou de 1,58 para 2 do solo seco para o úmido. No entanto, apesar do desempenho levemente inferior em solo com condição de umidade reduzida, as predições foram satisfatórias para ambas as condições.

Uma correção dos valores de pH de campo com base na umidade de cada amostra pode ser considerada como estratégia em trabalhos futuros. A dificuldade está em adquirir dados confiáveis de umidade do solo juntamente com as leituras de pH, uma vez que é comum observar a variabilidade natural de umidade, seja ela oriunda de mudanças de textura ou fatores antrópicos. Neste sentido, a CEa poderia ser um dado auxiliar para esta finalidade. No entanto, um modelo generalista conforme o apresentado na Figura 26 E e F - poderia ser utilizado sem prejudicar a predição do pH. O R^2 dos modelos generalistas propostos para predição do pH em H_2O e $CaCl_2$ foram de 0,75 e 0,79, respectivamente. Para Saeys et al. (2005), valores de R^2 entre 0,66 e 0,86 podem ser considerados modelos quantitativos bons, permanecendo dentro da mesma faixa de classificação dos modelos criados em função do teor de umidade.

Figura 26. Gráficos de dispersão e equações de regressão entre o pH do solo mensurado em laboratório e no campo, onde: A e D) Umidade do solo de 11%; B e E) Umidade do solo de 16 %; C e F) Todas as amostras com as duas condições de umidade.

Os coeficientes angulares oscilaram entre 0,76 e 1,05 nas regressões de predição do pH de laboratório (CaCl₂ e H₂O) por meio das medições de campo. Coeficientes próximos de 1 indicam uma relação linear consistente entre as duas variáveis da regressão. Os coeficientes angulares mais próximos de 1 foram observados nas regressões com solo mais úmido (Figura 26 B e E) e considerando todas as amostras (Figura 26 C e F). Nas leituras com menor teor de umidade no solo, oscilaram entre 0,76 e 0,85 (Figura 26 A e D).

Visando aplicações rápidas e práticas das leituras de campo, a correção dos valores para pH em H_2O ou $CaCl_2$ poderia ser realizada pelo deslocamento (subtração) das leituras utilizando um valor fixo por campo. As observações verificadas neste trabalho corroboram com Adamchuk et al. (2007), que recomendam o deslocamento das leituras utilizando um valor fixo para todo o campo como uma técnica mais atraente em relação a correção por meio de equações de regressão linear simples. Neste caso, subtraindo uma unidade de pH e 0,5 unidades das observações de campo seria suficiente para deslocar a média e converter as leituras em valores de laboratório pelos métodos de $CaCl_2$ e H_2O , respectivamente.

Os eletrodos de K apresentaram um desempenho no campo levemente inferior aos verificados para pH (Figura 27). Os valores de R^2 foram de 0,59 e 0,75 para as leituras com 15% e 18% de umidade, respectivamente. Por meio deste indicador pode-se verificar que o aumento do teor de umidade agiu melhorando os modelos (Figura 26 A e B). Outra observação importante, é a dispersão dos dados em relação a linha 1:1 (Figura 27). A menor umidade resultou em uma perda de sensibilidade dos eletrodos, verificada pelo coeficiente angular da regressão que foi de 0,74 e 1,18, nas leituras com teor menor e maior umidade, respectivamente. Parte do bom desempenho (R^2) verificado nas leituras com umidade superior pode ser atribuída a maior amplitude no teor de K nessas amostras (Tabela 7), que mudaram de 370 para 651 ppm nas condições de solo seco e úmido, respectivamente.

Conforme já visualizado nas leituras de pH, a umidade age auxiliando o contato entre o solo e a superfície sensível do eletrodo. No entanto, a uniformização da umidade de leitura no campo seria um desafio operacional que poderia não atingir os resultados esperados, uma vez que variações de fatores como textura e compactação poderiam dificultar o processo. Adamchuk et al. (1999) estudaram o efeito da variação da umidade do solo nas leituras de eletrodos de pH. Uma variação de 15 a 30 % de umidade não resultou em diferenças significativas nas leituras de pH, sendo o efeito da umidade dependente do tipo de solo. Resultados similares foram encontrados durante avaliações não publicadas utilizando eletrodos de potássio e nitrato (Adamchuk et al., 2005).

Figura 27. Gráficos de dispersão e equações de regressão entre o K mensurado em laboratório e no campo, onde: A) Umidade do solo de 15%; B) Umidade do solo de 18%; C) Todas as amostras com as duas condições de umidade.

O modelo de regressão utilizando as leituras nas duas condições de umidade mostrou-se eficiente em prever K, apresentando um R^2 de 0,75. Essa observação permite questionar a viabilidade de desenvolver modelos de regressão específicos para correções das leituras em função da umidade do solo, ou ainda tentar uniformizar o teor de umidade antes da leitura. Pensando no ponto de vista operacional, com plataformas de sensoriamento percorrendo grandes áreas, buscando agilidade e alta densidade de dados, a melhor alternativa para correção das leituras de campo seria a coleta de amostras para análise em laboratório de rotina. A coleta das amostras poderia ser orientada pela variabilidade espacial verificada nas leituras das plataformas. A diferença entre a média dos valores verificados a campo e no laboratório seria utilizada para deslocar o valor das medidas de campo por meio de adição ou subtração, conforme proposto para as leituras de pH.

4.2.2. Predições de pH, P e K utilizando reflectância espectral vis-NIR

As amostras de solo coletadas nos sulcos de leitura espectral apresentaram variabilidade nos teores de P, K e pH. De acordo com a classificação proposta por Raij et al. (1996), a acidez do solo (pH CaCl_2) variou de alta a muito baixa, os teores de fósforo variaram de baixo a alto e os de K de alto a muito alto. A amplitude gerada foi suficiente para simular a variabilidade encontrada em algumas áreas agrícolas, com a vantagem de não haver mudança da classe de solo e de sua textura, devido ao tamanho reduzido da área experimental (50 m x 30 m).

As análises de laboratório para acidez (pH CaCl_2 e H_2O), P e K não apresentaram distribuição de frequência normal (Tabela 8), o que é esperado quando se tem tratamentos de variabilidade controlada e número de amostras fixo em cada parcela. Os dados de P e K apresentaram uma distribuição de frequências concentrada em valores menores, visualizados pela assimetria positiva (Tabela 8), o que implica em uma concentração de dados no início dos gráficos de dispersão e poucos pontos com valores elevados (Figura 28). Por outro lado, o pH apresentou uma distribuição simétrica com dados bem distribuídos ao longo da amplitude verificada.

Tabela 8. Estatística descritiva das predições de atributos do solo utilizando reflectância vis-NIR e análises de rotina em laboratório de fertilidade. Dados referentes aos experimentos de variabilidade de pH, K e P no solo.

Atributo	Unidade	n ¹	Média	Mínimo	Máximo	Mediana	DP ²	Assimetria	Curtose	Norm. ³
pH predito (H_2O)	-	60	6,78	6,19	7,44	6,76	0,30	-0,09	-0,57	0,607*
pH lab. (H_2O)	-	60	6,75	6,00	7,40	6,70	0,41	-0,06	-1,15	0,020 ^{ns}
pH predito (CaCl_2)	-	60	5,99	5,14	6,75	6,06	0,39	-0,37	-0,55	0,133*
pH lab. (CaCl_2)	-	60	5,96	5,00	6,70	6,00	0,50	-0,03	-1,15	0,011 ^{ns}
K predito	$\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$	57	12,03	7,84	27,07	11,62	3,49	1,95	5,58	0,001 ^{ns}
K lab.	$\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$	57	11,95	5,20	27,30	10,30	4,88	1,38	2,06	0,001 ^{ns}
P predito	mg dm^{-3}	59	28,63	1,22	45,66	29,40	9,74	-0,47	-0,10	0,292*
P lab.	mg dm^{-3}	59	28,76	11,00	78,00	26,00	14,80	1,16	1,25	0,001 ^{ns}

¹ número de amostras; ² desvio-padrão; ³ p-valor do teste de normalidade de Shapiro-Wilk, onde "***" indica normalidade e "ns" indica distribuição de frequências não normal a 5% de probabilidade.

Os modelos de predição de pH, P e K utilizando a reflectância espectral vis-NIR apresentaram melhor desempenho para pH (CaCl_2), seguido pelos modelos de P e K, com R^2 de 0,56; 0,32 e 0,14 (Figura 28). Na Figura 28 pode-se observar os

gráficos de dispersão que representam o comportamento dos modelos de predição e validação. O conteúdo em azul representa os dados referentes ao modelo de calibração e a cor vermelha corresponde à validação cruzada (*leave-one-out*). Em todos os modelos de predição pode-se observar uma grande diferença entre o RMSE e R^2 da calibração para a validação. Isso indica que o modelo criado foi eficiente em prever dados deste conjunto mas apresentou uma baixa robustez quando se utiliza a validação cruzada.

Estudos utilizando sensores vis-NIR, aplicados tanto de maneira remota, quanto proximal, têm demonstrado que essa ferramenta funciona relativamente bem para determinação de textura e minerais, tais como óxido de ferro e carbonatos (DEMATTÊ et al., 2015a), predição de teores de umidade e matéria orgânica (BARTHOLOMEUS et al., 2008; BEN-DOR et al., 1997), mapeamento digital de classes de solos (DEMATTÊ et al., 2015b) e monitoramento de contaminação ambiental (ARAÚJO et al. 2014).

No entanto, para determinação de atributos químicos de interesse agrícola, os resultados utilizando sensores desta natureza são inconsistentes. Iznaga et al. (2014) menciona ainda que bons modelos de predição podem até ser criados para nutrientes que apresentam fontes minerais sem atividade espectral, tais como K e P, desde que os teores destes elementos estejam correlacionados com outros parâmetros do solo espectralmente ativos. De qualquer maneira, estes sensores apresentam melhor aplicação para determinação de componentes orgânicos e mineralógicos do solo, sendo ainda um desafio o seu emprego para determinação de atributos químicos, principalmente em aplicações diretas no campo.

Figura 28. Gráficos de dispersão dos modelos de calibração (pontos azuis) e validação (pontos vermelhos) para predição da acidez do solo (CaCl_2 - A; H_2O - B) K (C) e P disponível (D).

Brown et al. (2007) afirmam que a espectroscopia vis-NIR, trabalhando de maneira independente, nunca será capaz de promover uma caracterização completa do solo; sendo assim, a busca por técnicas que trabalhem de maneira paralela com esta tecnologia deve ser direcionada em pesquisas futuras.

4.3. Etapa 3 - Montagem e testes de uma Plataforma Multisensores de Solo

Os resultados desta etapa foram separados e discutidos em tópicos de acordo com o sistema sensor avaliado, sendo: a) condutividade elétrica aparente do solo; b) eletrodos íon-seletivos; c) espectroscopia de reflectância vis-NIR.

4.3.1. Condutividade elétrica aparente (CEa) do solo

Inicialmente os dados de CEa foram filtrados com base no desvio-padrão e análise do histograma das medidas. Estabeleceram-se dois intervalos com dados coerentes: a) 0,4 - 3,3 mS m⁻¹ para a CEa mensurada de 0 – 0,3 m; b) 0,30 – 4,0 mS m⁻¹ para a CEa mensurada de 0 – 0,9 m. A filtragem resultou na remoção de aproximadamente 23% das leituras, 95% destas, referentes a leituras negativas na camada de 0 – 0,9 m. Neste caso, leituras negativas (-4 mS m⁻¹) indicam que um dos dois discos periféricos da plataforma perdeu o contato com o solo (Figura 29B).

Figura 29. Leituras de condutividade elétrica aparente (CEa) do solo realizadas com a Plataforma Multisensores de Solo (PMS) em Campo Novo do Parecis – MT: A) leitura normal com os seis discos em contato com o solo; B) leitura negativa na camada de 0 – 0,9 m devido à perda de contato de um dos eletrodos periféricos com o solo.

A perda de contato dos discos com o solo é algo relativamente comum em leituras utilizando sistemas com arranjos de discos laterais, como neste trabalho. O problema ocorre com maior frequência nos discos das extremidades devido à sua distância do centro da máquina. Estes discos são responsáveis pelas leituras de CEa mais profundas (0 – 0,9 m). No caso da PMS, a plataforma era constantemente forçada para cima devido a atuação das hastes de leitura de pH e espectrometria, sobretudo quando a haste de pH realizava o movimento de descida ao solo para coletar uma nova amostra. Visando contornar o problema foram adicionados 400 kg de peso na estrutura da PMS e limitou-se a profundidade de penetração dos discos no solo a 0,1 m. Os testes demonstraram que os problemas com perda de contato foram drasticamente reduzidos. No entanto, sobrecarregaram a estrutura, tornando-a muito pesada e suscetível a quebras, sobretudo em regiões de solo compactado (Figura 38A). Neste sentido, foram mantidos somente 200 kg adicionais durante as leituras definitivas.

Os dados filtrados de CEa mostraram uma similaridade muito grande entre leituras nas duas profundidades avaliadas, com coeficiente de correlação de 0,83 (Tabela 9). A média e amplitude dos dados foram muito similares para as duas profundidades, com assimetria e curtose positiva em ambas. A distribuição de frequências não demonstrou tendência a uma distribuição normal pelo teste de Kolmogorov-Smirnov (Tabela 9).

De maneira geral, a média e amplitude de CEa para as duas camadas foram baixas, o que decorre principalmente devido da baixa umidade do solo durante as leituras. No entanto, a CEa é somente um indicativo de variabilidade, ou seja, demonstra onde ocorrem as mudanças de características do solo. O valor absoluto de um ponto de leitura (mS m^{-1}) variar com a redução ou aumento do teor de água no solo, mas as características das manchas tendem se repetir. A CEa pode ser afetada por uma série de fatores, tais como: salinidade, textura, CTC, umidade, carbono orgânico, nutrientes disponíveis para as plantas, pH, compactação e tipo de solo. No entanto, a textura e a umidade do solo são usualmente os fatores mais importantes nas leituras de CEa (GEBBERS et al., 2009).

Tabela 9. Estatística descritiva dos dados de condutividade elétrica aparente (CEa) do solo mensurado em duas profundidades (0 – 30 cm e 0 – 90 cm) com a Plataforma Multisensores de Solo em Campo Novo do Parecis – MT.

Atributo	Unidade	n ¹	Média	Mín.	Máx.	Mediana	DP ²	Assim.	Curt.	Norm. ³	Coef. Cor.
CEa 0 - 30 ⁴	mS m^{-1}	4002	1,32	0,40	3,30	1,30	0,45	0,89	1,03	<0,001 ^{ns}	0,83
CEa 0 - 90 ⁵		4002	1,12	0,30	4,00	1,10	0,34	1,07	3,62	<0,001 ^{ns}	

¹ número de pontos; ² desvio padrão; ³ p-valor do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov, onde ns indica distribuição de frequências não normal a 5% de probabilidade; ⁴ CEa na profundidade de 0 – 0,3 m; ⁵ CEa na profundidade de 0 – 0,9 m.

Os mapas de CEa apresentaram características similares quanto ao agrupamento das manchas (

Figura 30). Pode-se observar claramente a distinção de quatro regiões com baixa CEa nos mapas. Leituras com mesmo valor ao longo da mesma linha podem

estar associadas a algum erro na aquisição dos dados ou microvariabilidade do solo, esta última ocasionada principalmente por compactação do solo em função das operações de pulverização durante o ciclo da soja, que antecedeu as leituras.

Figura 30. Mapas de condutividade elétrica aparente do solo (CEa) mensurados nas profundidades de 0 – 30 cm (A) e 0 – 90 cm (B) com a Plataforma Multisensores de Solo (PMS) em Campo Novo do Parecis – MT.

O agrupamento de regiões em traçados distintos por sua vez é fruto de mudanças de características intrínsecas da formação do solo, que tendem a variar pouco ao longo dos anos. Na Figura 37A e B pode-se visualizar a concentração de argila e areia nesta área, respectivamente. Uma comparação visual com os mapas de CEa (

Figura 30) permite constatar uma relação positiva entre as leituras de CEa e a concentração de argila no solo, evidenciando manchas nos mesmos locais. A similaridade entre os mapas de CEa nas profundidades de 0 a 0,3 m e 0 a 0,9 m, por sua vez, indicam não haver mudanças texturais em profundidade, o que é uma característica dos Latossolos.

A CEa do solo apresentou correlação significativa com MO, K, CTC, areia e argila. Resultados semelhantes foram visualizados por Sudduth et al. (2005) em 12 áreas ao longo de seis estados norte americanos. Para Williams e Baker (1982), a variação na CEa do solo está primariamente relacionada à concentração de sal em solos salinos. No Brasil, este não é um problema para a maioria dos solos agricultáveis. Na América do Sul, este problema ocorre com maior frequência em

algumas regiões secas da Argentina, onde o mapeamento da CEa auxilia na identificação de regiões com salinidade nas lavouras.

Para Rhoades et al. (1976), nos solos em que não há problemas com salinidade, a CEa varia em função da textura, umidade e CTC do solo. De maneira geral, estes fatores estão correlacionados nos solos brasileiros. Na área de estudo investigada, a CTC apresentou uma correlação significativa de 0,34 com argila no solo (Tabela 10), desta forma, a relação entre CEa e CTC pode ser parcialmente explicada pela sua associação com argila.

Tabela 10. Análise de correlação entre os parâmetros do solo e a condutividade elétrica aparente (CEa) mensurada em duas profundidades (0 - 0,3 e 0 - 0,9 m) em 332 pontos.

	pH (CaCl ₂)	MO	V	P	K	Ca	Mg	H + Al	SB	CTC	Areia	Silte	Arg.	CEa (0-30)
MO	0,11													
V	0,50*	-0,17												
P	-0,14	0,13	-0,09											
K	-0,08	0,13	-0,05	0,09										
Ca	0,30*	-0,08	0,90*	0,03	0,02									
Mg	0,69*	0,22*	0,52*	-0,12	-0,06	0,36*								
H + Al	-0,52*	0,40*	-0,88*	0,21	0,16	-0,66*	-0,41*							
SB	0,42*	-0,01	0,92*	0,01	0,04	0,98*	0,55*	-0,67*						
CTC	0,17	0,29*	0,56*	0,17	0,18	0,80*	0,42*	-0,13	0,82*					
Areia	0,00	-0,28*	-0,09	-0,01	-0,18	-0,16	-0,18	-0,11	-0,20	-0,34*				
Silte	0,08	0,07	0,08	-0,01	-0,04	0,04	0,05	-0,10	0,05	-0,01	0,00			
Argila	-0,02	0,26	0,08	0,01	0,19	0,15	0,17	0,12	0,18	0,34*	-0,98*	-0,20		
CEa (0-30)	0,19	0,32*	0,17	0,08	0,23*	0,17	0,17	-0,04	0,20	0,24*	-0,58*	0,06	0,55*	
CEa (0-90)	0,12	0,31*	0,15	0,11	0,28*	0,17	0,14	0,00	0,20	0,27*	-0,58*	-0,01	0,56*	0,91*

* Teste de correlação linear de Pearson significativo a 5% de probabilidade.

Considerando o interesse agrônomo da CEa, a camada superficial (0 – 0,3 m) tem sido utilizada com maior frequência em detrimento a CEa profunda (0 – 0,9 m). Isto ocorre devido a região superficial representar a maior parte do desenvolvimento e exploração radicular das plantas anuais, portanto, as leituras nesta camada são fortemente influenciadas pela disponibilidade hídrica para o desenvolvimento da cultura. A camada profunda por sua vez, quando analisada em conjunto com a superficial, auxilia na identificação de gradientes texturais no solo, tornando-se uma ferramenta muito eficiente na delimitação das transições de tipos de solos.

Na Figura 31 pode-se visualizar o gráfico de dispersão entre CEa (0 – 0,3 m) e o teor de areia e argila na área investigada. As 332 amostras de solo foram coletadas no sulco da haste do espectrômetro da PMS, a uma profundidade de

aproximadamente 0,15 m. Em todos os gráficos de dispersão de argila visualizados na terceira e quarta etapa verifica-se que a determinação realizada pelo laboratório segue intervalos aproximados de 25 g kg⁻¹. Isto ocorre devido a metodologia consultar valores tabelados em função da leitura do densímetro na solução. Por outro lado, as previsões utilizando regressões originam estimativas de valores intermediários, tornando os gráficos visualmente mais atraentes por não agrupar os dados.

Figura 31. Gráficos de dispersão e regressão linear entre as leituras de condutividade elétrica aparente (CEa) na camada de 0 a 0,3 m e o teor de areia (A) e argila (B) no solo de amostras coletadas no sulco do espectrômetro da Plataforma Multisensores de Solo (PMS) em Campo Novo do Parecis – MT.

A correlação entre o teor de areia e a CEa na camada superficial foi de 0,58, tornando evidente a associação destas duas variáveis na área (Figura 31). Mesmo com uma baixa amplitude das leituras de CEa (2,7 mS m⁻¹), foi possível identificar a variabilidade de 192 g kg⁻¹ no teor de areia no solo.

4.3.2. Eletrodos íon-seletivos

As leituras de pH do solo apresentaram resultado distinto dos verificados na etapa 2 do projeto. A operação de coleta dos dados, bem como amostragem de solo para análises em laboratório seguiu a mesma metodologia empregada na etapa 2. As maiores diferenças em termos operacionais decorreram da presença de palhada de soja sobre a superfície do solo e características de textura distintas das verificadas na Fazenda Areão.

Ao todo, foram selecionados 361 pontos para amostragem de solo e, destas amostras, foram utilizadas 313 para análise. O processo de filtragem removeu 48 pontos com diferenças maiores que 0,4 unidades de pH entre a leitura dos dois

eletrodos no campo e leituras consecutivas com o mesmo valor para ambos os eletrodos.

Os valores médios de pH do solo foram maiores nas leituras de campo (PMS), seguida pelo pH em H_2O e $CaCl_2$ (Tabela 12), tendência observada e já discutida na etapa 2 (Tópico 4.2.1). O pH em H_2O apesar de ter apresentado a maior amplitude, foi o parâmetro que apresentou maior concentração de valores ao redor da média (Figura 32), com coeficiente de curtose de 4,09. Por outro lado, os coeficientes de curtose para pH mensurado pela PMS e em $CaCl_2$ foram próximos de 0 (Tabela 11), indicando uma distribuição mais uniforme ao redor da média, baseado em uma curva normal (Figura 32).

O pH avaliado pelos diferentes métodos não apresentou distribuição de frequências normal pelo teste de Kolmogorov-Smirnov a 5% de probabilidade. No entanto, observando a distribuição de frequências na Figura 32 percebe-se que o pH mensurado em campo (PMS) e em $CaCl_2$ foram os que apresentaram distribuição mais próximas da normalidade.

Tabela 11. Estatística descritiva dos dados de pH do solo mensurado em laboratório e utilizando a Plataforma Multisensores de Solo (PMS) em Campo Novo do Parecis – MT.

Atributo	n ¹	Média	Mín.	Máx.	Mediana	DP ²	Assim.	Curt.	Norm. ³	pH - Lab. (H ₂ O)	pH - Lab. (CaCl ₂)
pH - PMS	313	6,66	5,79	7,64	6,67	0,36	-0,21	-0,16	0,306 ^{ns}	0,10	0,53
pH - Lab. (H ₂ O)	313	5,73	4,40	8,20	5,70	0,45	0,71	4,09	0,031 ^{ns}		0,44
pH - Lab. (CaCl ₂)	313	5,34	4,80	6,10	5,30	0,24	0,41	-0,08	<0,001 ^{ns}		

¹ número de amostras; ² desvio padrão; ³ p-valor do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov, onde “ns” indica distribuição de frequências não normal a 5% de probabilidade.

De maneira geral, a correlação entre as leituras de campo e laboratório foram baixas, sobretudo entre o pH da PMS e o método que utiliza H_2O (Tabela 11). Por outro lado, os métodos de laboratório apresentaram uma baixa correlação entre si (0,44), muito abaixo dos 0,98 visualizados na etapa 2.

Figura 32. Gráficos de distribuição de frequências das 313 leituras de pH realizadas em campo pela Plataforma Multisensores de Solo (A) e no laboratório utilizando os métodos de H_2O (B) e $CaCl_2$ (C).

Na Figura 33 podem ser visualizados os mapas de distribuição dos pontos de pH mensurados no campo e em laboratório. Uma análise visual demonstra que não houve agregação consistente de regiões com pH semelhante como ocorreu com a CEa, por exemplo. O método de determinação do pH em H_2O apresentou uma sequência de pontos com valores similares na linha de leitura. Cabe salientar que as amostras foram numeradas e analisadas sequencialmente no laboratório, ou seja, estavam sujeitas a erros atribuídos à bateria de análise.

Figura 33. Mapas dos valores de leitura de pH do solo determinados no campo pela Plataforma Multisensores de Solo (PMS) (A) e em laboratório pelo método que utiliza H_2O (B) e $CaCl_2$ (C) em Campo Novo do Parecis – MT.

Na Figura 34 podem-se visualizar os gráficos de dispersão das leituras de pH realizadas no campo e em laboratório. Apesar dos coeficientes de correlação mais baixos em relação aos resultados da etapa 2, pode-se observar uma relação entre as leituras de campo e laboratório ($CaCl_2$). O que chama a atenção nos

gráficos é a baixa relação ($R^2 = 0,19$) entre os resultados dos dois métodos de laboratório (Figura 34C), o que pode ser considerado um resultado incomum.

Figura 34. Gráficos de dispersão e equações de regressões lineares entre o pH do solo mensurado em laboratório e no campo pela Plataforma Multisensores de Solo (PMS): (A) relação entre o pH em H₂O e mensurado pela PMS; (B) relação entre o pH em CaCl₂ e mensurado pela PMS; (C) relação entre o pH em H₂O e CaCl₂.

4.3.3. Espectroscopia de reflectância vis-NIR

Nas análises de reflectância vis-NIR, foram filtrados 13 pontos, nos quais houveram leituras que fogem ao padrão de curvas espectrais de solo, possivelmente realizadas sobre resíduos de plantas, rocha ou fauna edáfica. Os 347 pontos restantes foram utilizados para as análises e construção dos modelos de regressão. Os espectros de reflectância apresentaram um leve ruído no início e fim da faixa de leitura do espectrômetro (Figura 35). Para contornar este problema, considerou-se como espectro útil para construção dos modelos de predição a faixa de 460 a 2.100 nanômetros.

Dos atributos do solo avaliados, somente a areia apresentou distribuição de frequências tendendo a normalidade, com média de 718,65 g kg⁻¹. De maneira geral, os coeficientes de assimetria foram positivos indicando que a cauda da distribuição de frequências está acima da média. Este comportamento tem sido comum nas análises de solo utilizadas neste trabalho. O P, K e Mg apresentaram um coeficiente de curtose extremamente elevado, sobretudo o P, indicando uma alta frequência de valores em torno da média e poucos valores nas caudas da distribuição de frequências em comparação a uma distribuição normal.

Tabela 12. Estatística descritiva das análises de solo de amostras coletadas no sulco de leitura de reflectância vis-NIR utilizando a Plataforma Multisensores de Solo (PMS) em Campo Novo do Parecis – MT.

Atributo	Unidade	n ¹	Média	Mín.	Máx.	Mediana	DP ²	Assimetria	Curtose	Norm. ³
pH (CaCl ₂)		347	5,09	4,40	6,30	5,10	0,27	0,60	1,06	<0,001 ^{ns}
MO ⁴	g dm ⁻³	347	22,45	15,00	40,00	22,00	3,66	0,51	1,07	0,004 ^{ns}
V ⁵	%	347	54,58	12,00	86,00	54,00	16,47	-0,23	-0,84	0,003 ^{ns}
P	mg dm ⁻³	347	18,11	5,00	171,00	12,00	20,00	4,12	22,00	<0,001 ^{ns}
K	mmol _c dm ⁻³	347	1,28	0,30	4,30	1,20	0,52	1,58	4,91	<0,001 ^{ns}
Ca	mmol _c dm ⁻³	347	19,36	3,00	52,00	16,00	11,17	0,66	-0,53	<0,001 ^{ns}
Mg	mmol _c dm ⁻³	347	7,56	2,00	24,00	7,00	2,86	1,69	6,62	<0,001 ^{ns}
H + Al	mmol _c dm ⁻³	347	21,89	11,00	52,00	20,00	7,18	0,97	1,19	<0,001 ^{ns}
SB ⁶	mmol _c dm ⁻³	347	28,20	7,10	68,30	25,50	12,54	0,67	-0,15	<0,001 ^{ns}
CTC ⁷	mmol _c dm ⁻³	347	50,09	30,00	79,60	48,70	9,34	0,50	-0,06	<0,100 ^{ns}
Areia	g kg ⁻¹	347	718,65	618,00	810,00	720,00	40,09	-0,21	-0,57	0,380*
Silte	g kg ⁻¹	347	25,24	10,00	40,00	26,00	7,86	-0,02	-0,98	0,030 ^{ns}
Argila	g kg ⁻¹	347	256,10	150,00	353,00	251,00	40,96	0,19	-0,47	<0,001 ^{ns}

¹Número de amostras; ²Desvio Padrão; ³ p-valor do teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov, onde "ns" indica distribuição de frequências não normal e * indica normalidade a 5% de probabilidade; ⁴Matéria orgânica; ⁵Saturação por bases; ⁶Soma de bases; ⁷Capacidade de troca de cátions.

Observando as leituras de reflectância espectral vis-NIR (Figura 35) pode-se verificar feições de absorção bem destacadas na região de 1.400 e 1.900 nanômetros. Conforme já discutido na etapa 1, estas duas regiões espectrais correspondem à vibração de moléculas de água contidas nos minerais de argila, em 1.400 nm pode ocorrer também absorção devido a característica vibracional dos grupos OH (LINDBERG e SNYDER, 1972; MATHEWS et al., 1973). Embora a mineralogia do solo possa ser descrita com base em observações de pontos específicos do espectro eletromagnético, as variações, neste caso, são de difícil observação principalmente devido a três fatores: a) o solo em questão se trata de um Latossolo, portanto, relativamente homogêneo; b) leituras realizadas a uma profundidade fixa (0,15 m); c) área de análise pequena (aprox. 18 hectares).

Tabela 13. Coeficiente de correlação entre os atributos do solo determinados em 347 amostras coletadas no sulco da haste de leituras espectrais da Plataforma Multisensores de Solo (PMS) em Campo Novo do Parecis – MT.

	MO	V	P	K	Ca	Mg	H + Al	SB	CTC	Areia	Silte	Argila
pH (CaCl ₂)	0,10 ¹	0,50	-0,14	-0,08	0,31*	0,69*	-0,51*	0,43*	0,18	-0,01	0,07	-0,01
MO		-0,17	0,13	0,14	-0,08	0,22*	0,41*	-0,01	0,30	-0,29*	0,06	0,27*
V			-0,08	-0,06	0,90*	0,52*	-0,88*	0,92*	0,56*	-0,10	0,08	0,08
P				0,08	0,04	-0,11	0,20	0,01	0,17	-0,01	-0,01	0,01
K					0,01	-0,06	0,18	0,04	0,19	-0,19	-0,04	0,20
Ca						0,37*	-0,66*	0,98*	0,80*	-0,17	0,04	0,16
Mg							-0,41*	0,56*	0,43*	-0,18	0,05	0,17
H + Al								-0,67*	-0,14	-0,11	-0,10	0,13
SB									0,82*	-0,20	0,05	0,19
CTC										-0,36*	-0,01	0,35*
Areia											0,01	-0,98*
Silte												-0,21

¹ Intensidade das cores de cinza estão associadas ao valor da correlação; * Teste de correlação linear de Pearson significativo a 5% de probabilidade.

No entanto, a característica que mais diferenciou as amostras foi o albedo, ou seja, a intensidade de reflectância ao longo de todo o espectro eletromagnético. Conforme já destacado por outros autores, a intensidade de reflectância na região NIR é especialmente sensível às mudanças texturais do solo (DEMATTÊ E DEMATTÊ, 2009; FRANCESCHINI et al., 2013).

Outra característica passível de observação visual nas curvas espectrais é a região onde ocorre a mudança dos detectores internos. No caso do equipamento utilizado, há uma união de espectros entre 1.010 e 1.070 nm. Embora calibrações com negro absoluto e superfície com 100% de reflectância sejam realizadas automaticamente pelo equipamento, estas não foram suficientes para remover o efeito da união de espectros.

Figura 35. Espectros de reflectância espectral vis-NIR das 345 leituras realizadas com a Plataforma Multisensores de Solo (PMS) na área experimental em Campo Novo do Parecis – MT.

Os modelos de predição dos atributos do solo baseados nas leituras espectrais podem ser observados na Tabela 14. Os parâmetros de calibração correspondem a regressão construída utilizando todas as amostras de solo, já o método de validação foi a cruzada total (*leave-one-out*). Dentre todos os parâmetros preditos, somente os modelos para areia e argila apresentaram R^2 acima de 0,5 na validação. Os valores de RMSE para estes atributos foram de 24,52 e 25,74 g kg⁻¹, respectivamente. Estes valores podem ser considerados aceitáveis uma vez que a classificação do solo é realizada em escalas maiores.

Tabela 14. Parâmetros dos modelos de regressão PLS (*partial least squares*) de calibração e validação (validação cruzada total – *leave-one-out*) das leituras realizadas pela Plataforma Multisensores de Solo (PMS) em Campo Novo do Parecis-MT.

Atributo	Unidade	Fat. ¹	Calibração				Validação			
			C. angular ²	Interc. ³	RMSE	R ²	C. angular ²	Interc. ³	RMSE	R ²
pH (CaCl ₂)	-	7	0,024	4,972	0,27	0,02	0,001	5,091	0,27	-
MO	g dm ⁻³	7	0,304	15,618	3,05	0,30	0,287	16,006	3,12	0,27
V	%	7	0,328	36,689	13,49	0,33	0,315	37,434	13,76	0,30
P	mg dm ⁻³	7	0,022	17,700	19,74	0,02	0,003	18,052	20,14	<0,01
K	mmol _c dm ⁻³	7	0,052	1,218	0,51	0,05	0,030	1,246	0,52	0,01
Ca	mmol _c dm ⁻³	7	0,268	14,155	9,54	0,26	0,256	14,437	9,72	0,24
Mg	mmol _c dm ⁻³	7	0,092	6,858	2,72	0,09	0,070	7,033	2,78	0,05
H + Al	mmol _c dm ⁻³	7	0,343	14,382	5,81	0,34	0,330	14,661	5,93	0,32
SB	mmol _c dm ⁻³	7	0,258	20,893	10,78	0,25	0,245	21,315	10,99	0,23
CTC	mmol _c dm ⁻³	7	0,236	38,276	8,16	0,23	8,335	0,219	39,12	0,20
Areia	g kg ⁻¹	7	0,652	250,135	23,62	0,65	0,637	260,637	24,52	0,63
Silte	g kg ⁻¹	7	0,011	24,943	7,80	0,01	-0,011	25,516	7,98	-
Argila	g kg ⁻¹	7	0,632	94,166	24,80	0,63	0,617	98,099	25,74	0,61

¹ Fatores da PLS; ² Coeficiente angular da regressão; ³ Intercepto da regressão.

Os atributos químicos do solo não foram eficientemente preditos utilizando a reflectância espectral vis-NIR. Estes resultados repetem os já visualizados na etapa 1 e 2. Neste sentido, outras técnicas de análise podem ser exploradas, no entanto, Brown et al. (2007) sugerem que a busca por técnicas que trabalhem de maneira paralela com esta tecnologia devem ser exploradas.

Os gráficos de dispersão da validação cruzada de areia e argila (Figura 36) demonstram um alto poder de predição destes parâmetros pela PMS. Conforme visualizado na Figura 36, a diferença de albedo nas curvas espectrais foi evidente. Como comentado por Demattê e Demattê (2009), os bons modelos de predição de textura geralmente estão associados a intensidade de reflectância principalmente na região infravermelha do espectro.

Figura 36. Gráficos de dispersão dos dados nos modelos de calibração (pontos azuis) e validação (pontos vermelhos) de espectroscopia vis-NIR para predição de argila (A) e areia (B).

Os mapas da distribuição de argila e areia na área permitem observar uma estrutura espacial na distribuição dos teores (Figura 37A e D), que por sua vez estão altamente relacionados aos valores de CEa do solo (

Figura 30). A predição baseada na reflectância vis-NIR para ambos os atributos reproduziu com eficiência as manchas, no entanto, com teores mais suavizados, ou seja, diminuindo a quantidade de valores extremos (Figura 37B e E).

Já a predição de areia e argila para todos os pontos de leitura de reflectância vis-NIR na área (Figura 37C e F) mostrou uma alta resolução no mapa final. Os mapas apresentaram semelhanças com as leituras de CEa (Figura 29), no entanto, uma análise visual permite verificar maior coerência no mapa de predição criado com as leituras espectrais, com alterações entre zonas de alto e baixo teores de argila/areia sem mudanças abruptas, ligadas por zonas de transição.

Figura 37. Mapas de argila e areia criados a partir dos dados de laboratório (A e D, respectivamente), pela plataforma multisensores de solo (PMS) na validação cruzada dos modelos (B e E, respectivamente) e pela PMS utilizando o modelo de PLS aplicado ao total de leituras de reflectância espectral vis-NIR realizadas pela PMS (C e F, respectivamente) em Campo Novo do Parecis - MT.

4.3.4. Comparação de análises entre laboratórios

Visando verificar a possível diferença entre determinações de atributos químicos do solo realizadas por diferentes laboratórios, 72 amostras da área foram enviadas a quatro laboratórios que utilizam a mesma metodologia de análise. A estatística descritiva dos atributos químicos avaliados pode ser visualizada na Tabela 15, a textura é tratada separadamente na etapa 4 (Tabela 20 e Tabela 21).

Pode-se perceber que o laboratório 2 apresentou as maiores diferenças médias em relação aos demais. No entanto, essas diferenças variaram de acordo com o atributo avaliado. O laboratório 1 foi utilizado como referência para criação dos modelos da etapa 3.

Tabela 15. Estatística descritiva da análise de 72 amostras de solo coletadas no sulco de leitura espectral da Plataforma Multisensores de Solo (PMS) em Campo Novo do Parecis-MT. As amostras foram analisadas por quatro laboratórios distintos utilizando o mesmo método.

Atributo	Unidade	Média	Mínimo	Máximo	Mediana	Desvio-padrão	Assimetria	Curtose
Laboratório 1								
pH		5,09	4,60	6,30	5,10	0,27	1,22	3,98
MO	g dm ⁻³	22,30	13,00	35,00	22,00	3,80	0,57	0,97
V	%	54,10	16,00	84,00	54,00	16,80	-0,28	-0,83
P	mg dm ⁻³	16,21	5,00	158,00	11,00	20,26	5,33	34,14
K	mmol _c dm ⁻³	1,30	0,30	4,70	1,20	0,65	2,78	11,82
Ca	mmol _c dm ⁻³	19,04	3,00	52,00	16,00	11,35	0,73	-0,09
Mg	mmol _c dm ⁻³	7,48	3,00	19,00	7,00	2,75	1,32	3,41
H + Al	mmol _c dm ⁻³	21,99	12,00	42,00	20,00	7,48	0,94	0,50
SB	mmol _c dm ⁻³	27,80	7,80	66,60	25,40	12,83	0,78	0,40
CTC	mmol _c dm ⁻³	49,79	32,60	79,60	47,30	10,07	0,64	0,10
Laboratório 2								
pH		5,08	4,50	5,90	5,00	0,30	0,12	-0,44
MO	g dm ⁻³	14,32	9,00	22,00	14,00	2,17	0,98	2,10
V	%	50,59	29,00	72,00	51,00	9,67	-0,17	-0,22
P	mg dm ⁻³	20,62	9,00	101,00	14,00	16,65	3,25	12,45
K	mmol _c dm ⁻³	1,18	0,40	3,60	1,10	0,51	2,06	7,33
Ca	mmol _c dm ⁻³	17,32	9,00	28,00	17,00	4,04	0,38	0,19
Mg	mmol _c dm ⁻³	5,71	2,00	12,00	5,00	1,89	0,72	1,07
H + Al	mmol _c dm ⁻³	23,58	14,00	39,00	22,00	5,33	0,66	0,08
SB	mmol _c dm ⁻³	24,21	12,40	39,80	24,50	5,88	0,43	0,16
CTC	mmol _c dm ⁻³	47,79	36,60	65,60	47,80	5,94	0,43	0,31
Laboratório 3								
pH		5,17	4,60	6,00	5,20	0,30	0,29	-0,35
MO	g dm ⁻³	17,82	9,00	27,00	18,00	3,71	-0,03	0,02
V	%	44,32	28,00	60,00	45,00	7,60	-0,11	-0,67
P	mg dm ⁻³	14,89	4,00	102,00	10,00	16,27	3,88	17,56
K	mmol _c dm ⁻³	0,93	0,50	3,30	0,80	0,49	3,28	14,13
Ca	mmol _c dm ⁻³	13,71	9,00	19,00	13,00	2,50	0,19	-0,56
Mg	mmol _c dm ⁻³	7,23	3,00	11,00	7,00	1,70	-0,04	-0,28
H + Al	mmol _c dm ⁻³	27,71	16,00	42,00	28,00	5,23	0,12	-0,45
SB	mmol _c dm ⁻³	22,04	14,00	31,00	22,00	3,86	0,15	-0,48
CTC	mmol _c dm ⁻³	49,75	39,00	62,00	50,00	5,21	0,30	-0,27
Laboratório 4								
pH		5,02	4,60	5,50	5,00	0,18	0,27	0,30
MO	g dm ⁻³	21,18	14,00	32,00	21,00	3,13	0,38	1,11
V	%	61,64	45,00	73,00	63,00	5,83	-0,55	0,08
P	mg dm ⁻³	14,30	5,00	97,00	10,00	13,53	3,91	19,73
K	mmol _c dm ⁻³	0,89	0,40	3,00	0,80	0,45	3,17	12,54
Ca	mmol _c dm ⁻³	15,92	10,00	23,00	16,00	2,95	-0,02	-0,46
Mg	mmol _c dm ⁻³	7,08	4,00	12,00	7,00	1,91	0,32	-0,57
H + Al	mmol _c dm ⁻³	14,78	11,00	26,00	15,00	2,71	1,34	3,15
SB	mmol _c dm ⁻³	23,97	14,70	36,00	23,10	4,62	0,23	-0,54
CTC	mmol _c dm ⁻³	38,75	29,50	51,00	38,70	5,56	0,28	-0,72

A correlação entre os resultados das análises dos quatro laboratórios pode ser visualizada na (Tabela 16). A análise facilita a visualização das discrepâncias, mas não deve ser utilizada isoladamente, uma vez que este tipo de análise desconsidera o valor real da variável e analisa somente a associação entre elas. O valor real é de extrema importância pois pode alterar a classificação do atributo nas tabelas de interpretação de análises de solo.

Os coeficientes de correlação demonstram que há uma grande discrepância entre os resultados obtidos por diferentes laboratórios. Infelizmente, devido ao recurso que demandaria, não foram realizadas repetições no mesmo laboratório, o que permitiria verificar o erro associado a análise de cada laboratório. De maneira geral P e K foram atributos que apresentaram as maiores correlações entre os laboratórios, com exceção do laboratório 2 que visivelmente apresentou alta discrepância em relação aos demais para quase todos os atributos determinados (Tabela 16).

Os métodos empregados pelos laboratórios de análise de solo são as referências tanto para interpretação direta das análises de solo, quanto para criação de modelos de predição e testes de novas tecnologias que podem vir a substituí-los. Estes resultados causam apreensão sobre a qualidade dos laboratórios e capacidade dos métodos em fornecer valores reais. Apesar de haver um erro atribuído ao fato de se tratar de porções diferentes de solo analisadas por cada laboratório, a homogeneização prévia e divisão das amostras o reduziu consideravelmente. Como nos ensaios de proficiência a que os laboratórios se submetem, neste caso, a diferença foi que nenhum laboratório recebeu notificação sobre a intenção de comparar os resultados.

Tabela 16. Coeficientes de correlação linear de Pearson entre os resultados das determinações de atributos químicos de 72 amostras de solo analisadas por quatro laboratórios distintos.

	P			K			pH			MO ¹			CTC ²		
	Lab. 3	Lab. 4	Lab. 1	Lab. 3	Lab. 4	Lab. 1	Lab. 3	Lab. 4	Lab. 1	Lab. 3	Lab. 4	Lab. 1	Lab. 3	Lab. 4	Lab. 1
Lab.2	0,52	0,36	0,32	0,4	0,42	0,29	0,37	0,23	0,26	0,44	0,43	0,58	0,35	0,26	0,11
Lab. 3		0,92	0,90		0,91	0,87		0,63	0,81		0,51	0,41		0,48	0,47
Lab. 4			0,92			0,86			0,51			0,65			0,25

	SB ³			V ⁴			Mg			Ca			H + Al		
	Lab. 3	Lab. 4	Lab. 1	Lab. 3	Lab. 4	Lab. 1	Lab. 3	Lab. 4	Lab. 1	Lab. 3	Lab. 4	Lab. 1	Lab. 3	Lab. 4	Lab. 1
Lab.2	0,20	0,18	-0,04	0,26	0,18	0,02	0,19	0,14	0,04	0,2	0,18	-0,07	0,43	0,32	0,23
Lab. 3		0,76	0,24		0,70	0,29		0,81	0,73		0,67	0,12		0,48	0,47
Lab. 4			0,17			0,27			0,68			0,01			0,49

¹ Matéria orgânica do solo; ² Capacidade de troca de cátions; ³ Soma de bases; ⁴ Saturação de bases.

De maneira geral, atributos como CTC, SB, V, Ca e H + Al apresentaram baixas correlações entre os laboratórios. Estes resultados dificultam a conclusão sobre a eficiência de sensores em determinar os atributos de solo em questão.

4.3.5. Problemas operacionais

Durante as operações de campo utilizando a PMS, alguns problemas operacionais foram encontrados, a maior parte foi resolvido por meio de ajustes e regulagens diferenciadas da plataforma de acordo com o tipo e condição do solo. No entanto, alguns problemas não foram passíveis de remediação, podendo ser visualizados na Figura 38.

Uma deformação na estrutura (Figura 38A) foi visualizada após a adição de peso extra na PMS visando resolver o problema de perda de contato do disco de CEa com o solo (Figura 29). Em função dessa deformação, foram removidos os 400 kg iniciais e mantidos somente 200 kg para que a estrutura resistisse até o fim dos testes.

A obstrução da janela de safira (Figura 38B e C) utilizada para as leituras espectrais foi um grave problema visualizado ao longo de testes prévios em áreas argilosas ($> 600 \text{ g kg}^{-1}$ de argila). O solo se adere sobre a janela e leituras consecutivas acabam sendo realizadas na mesma amostra de solo. O ajuste do ângulo de ataque da haste pantográfica (Figura 6) não foi suficiente para raspar o solo aderido a porção inferior da haste. O problema foi visualizado com maior frequência nas áreas com elevada concentração de argila e umidade. Neste sentido, para as condições descritas, outra estratégia ou geometria de amostragem deve ser investigada.

O entupimento do orifício circular da haste de coleta de amostras de solo para leituras de pH foi outro problema visualizado de maneira recorrente (Figura 38E). Similar à obstrução da janela de safira, neste caso, leituras na mesma amostra são realizadas sequencialmente pelos eletrodos de pH (Figura 38D). Este tipo de problema foi mais comum em áreas com maior quantidade de resíduos das culturas. Neste sentido, em momentos onde os resíduos absorveram umidade do ar (geralmente no início da manhã e fim da tarde) e não foram cortados pelos discos de leituras de CEa, o problema se agravou.

Figura 38. Problemas operacionais da Plataforma Multisensores de Solo (PMS) verificados durante leituras em Campo Novo do Parecis – MT. A) Deformação na estrutura causada pela adição de peso na estrutura e operação em solo compactado; B) janela de safira onde são realizadas as leituras de reflectância vis-NIR; C) janela de safira obstruída por solo argiloso; D e E) amostrador de pH obstruído com resíduos culturais impedindo a entrada de solo.

4.4. Etapa 4 - Avaliação das análises com XRF portátil para predição da textura do solo

4.4.1. Estatística descritiva das amostras de solo

O solo do local onde foram realizadas as coletas apresenta textura média de acordo com a classificação da EMBRAPA (2006). Ocorreu uma variação moderada na concentração de argila, sendo o mínimo de 175 e máximo de 353 g kg⁻¹ (Tabela 17). No entanto, esta variação não foi suficiente para mudar o seu agrupamento textural, que está dentro dos limites da classe de textura média (15 a 35 %). Esses níveis de variação podem influenciar uma série de atributos de solo, tais como porosidade, compactação, disponibilidade de água e nutrientes, entre outros. A detecção deste grau de variabilidade em uma área pequena (18,3 ha) demonstra a importância de mapear as características do solo com alta densidade amostral.

A textura está menos sujeita as ações antrópicas quando comparada aos atributos químicos do solo, e desta forma, está mais relacionada a idade do solo e intensidade dos agentes do intemperismo sobre o material de origem. Ainda assim, Nanni et al. (2011), utilizando técnicas geoestatísticas para avaliar a dependência espacial da argila em uma área de cultivo de cana-de-açúcar verificaram um alcance variando de 506 a 643 m, dependendo da dimensão da grade amostral adotada. O alcance é o parâmetro que determina o limite da dependência espacial do atributo, ou seja, até que distância do ponto haverá relação entre as duas variáveis. Considerando a utilização de krigagem como interpolador e um limite de 2/3 (dois terços) do alcance como parâmetro para alocação dos pontos amostrais, teríamos distâncias entre 337 e 429 m entre pontos, que ainda são elevadas considerando a variabilidade apontada na área deste estudo.

Apesar da variabilidade moderada de areia e argila na área, os níveis de silte verificados além de baixos tiveram pouca variabilidade. Essa característica não é difícil de ser visualizada em solos tropicais com elevado grau de intemperismo, como os Latossolos. Neste caso, a fração areia sob ação dos agentes do intemperismo acaba se degradando de uma maneira muito rápida até atingir as dimensões da fração argila. Segundo Wright et al. (1998), o principal processo de formação da fração silte é a abrasão por meio do transporte da areia, o que inclui a fragmentação fluvial, o atrito eólico e moagem glacial. Estes processos são praticamente inexistentes na região onde as amostras foram coletadas, caracterizada pela ausência de rio próximo da área, relevo suave ondulado e solo geralmente coberto por resíduos culturais, dificultando a ação de transporte de partículas pelo vento.

Segundo as especificações, o pXRF deveria determinar 43 elementos químicos, no entanto, somente 19 apresentaram concentrações acima dos limites de detecção do equipamento. Os elementos químicos com concentrações acima de 1.000 mg kg^{-1} apresentaram uma abundância na seguinte ordem: Si>Al>Fe>Ti>Ca (Tabela 17). De acordo com Lutgens e Tarbuck (2000), o elemento mais abundante na crosta terrestre é o oxigênio, que representa 46,6 % da massa. Na sequência estão o silício (27,7 %), alumínio (8,1 %), ferro (5 %) e cálcio (3,6 %). Desta forma, é natural que os silicatos (minerais formados pela combinação de oxigênio e silício) sejam os minerais mais abundantes na superfície terrestre.

Com exceção do Ti, os demais elementos analisados estão coerentes com a concentração apontada por Lutgens e Tarbuck (2000). O Ti é o nono elemento mais abundante na crosta terrestre (0,63 %), variando de 0,5 a 1,5 % no solo (BARKSDALE, 1968). Na natureza o Ti está sempre ligado a outro elemento, presente como óxido da maioria das rochas ígneas e em sedimentos derivados das mesmas (LIDE, 2005). Segundo Barksdale (1968), dos 801 tipos de rochas ígneas analisadas pelo serviço de pesquisa geológica dos Estados Unidos (*United States Geological Survey* - USGS), 784 contém titânio em sua composição. Apesar da presença em uma grande quantidade de rochas, a exploração econômica só ocorre nos minerais de ilmenita (FeTiO_3 - 89 % do consumo mundial) e rutilo (TiO_2), que por sua vez são difíceis de encontrar em concentrações elevadas (USGS, 2017). No Brasil a exploração desses dois minerais é realizada no estado de Goiás (25%), Rio Grande do Norte (75 %) e como resíduo de minerais radioativos processados pelas indústrias nucleares (5% - Ministério das Minas e Energia, 2010).

Com relação aos macronutrientes do solo, foram determinadas as concentrações de P, K, Ca e S. O nitrogênio por possuir número atômico (Z) sete, está fora do limite de operação do pXRF utilizado (Z= 12 - 92). As leituras de Mg apresentaram valores abaixo dos limites de detecção, ou seja, o erro calculado para a determinação com base na sequência de repetições foi maior que a concentração média do elemento. Desta forma, o Mg foi removido das análises posteriores.

Tabela 17. Estatística descritiva da textura do solo e elementos químicos determinados por XRF nas 72 amostras de solo utilizadas na quarta etapa.

Atributo	Unidade	Média	Mín.	Máx.	Mediana	DP ¹	Curtose	Assimetria
Areia	mg kg ⁻¹	719,9	618,0	795,0	723,0	37,4	-0,08	-0,44
Silte		24,6	10,0	39,0	24,0	7,6	-0,97	0,14
Argila		255,4	175,0	353,0	250,0	39,2	0,09	0,48
Saldo ²		723550,48	704349,93	752074,98	722303,77	9739,52	0,24	0,67
Al	ppm	88041,99	70983,11	100128,01	88443,63	5735,08	-0,49	-0,41
As		8,19	5,60	10,84	8,19	1,24	0,27	0,08
Bi		12,28	7,53	16,55	12,37	2,05	-0,53	0,05
Ca		1138,65	498,99	2561,14	1055,92	430,79	1,42	1,10
Cr		55,91	13,29	67,92	58,29	8,63	7,22	-2,21
Cu		10,07	5,98	21,34	9,21	3,31	1,39	1,14
Fe		39646,60	33604,43	48857,06	39782,29	3391,83	-0,20	0,41
K		449,61	323,05	756,12	441,54	73,21	2,81	1,18
Mn		51,49	12,02	94,94	53,06	18,03	-0,39	-0,24
Nb		12,84	8,65	16,71	12,88	1,99	-0,74	0,03
P		486,41	349,08	988,63	448,69	107,98	7,09	2,27
S		118,62	54,96	196,66	118,95	26,88	0,46	0,32
Si		139195,69	119900,01	161348,95	139394,15	9869,60	-0,65	0,12
Sr		6,38	3,10	10,72	6,22	1,40	0,44	0,40
Th		3,98	2,47	5,27	3,98	0,57	-0,27	0,03
Ti		8717,17	7133,24	10318,11	8709,24	775,80	-0,86	0,01
V		138,62	99,05	173,37	136,17	17,02	-0,40	0,00
Zn		11,17	4,83	23,44	10,79	3,42	1,70	0,96
Zr		263,53	192,97	363,57	260,22	39,01	-0,68	0,20

¹ Desvio-padrão; ² Concentração de elementos químicos não determinados pelo equipamento Niton XL3t GOLDD.

Em uma análise geral da distribuição dos dados com base na média e mediana pode-se observar tendência central na distribuição de frequência dos dados. As exceções ocorreram para os elementos P, K e Cr. Para P e K a assimetria foi positiva, indicando uma distribuição com concentração de valores baixos e uma quantidade menor de dados com valores muito altos, o que resulta em um aumento da cauda da distribuição à direita. Esse comportamento pode ser explicado devido às operações de adubação realizadas na área, que mesmo programadas para serem uniformes acabam ocorrendo falhas com alguns locais recebendo dose duplicada, geralmente causada por problemas operacionais. A curtose de P e K indica uma distribuição platicúrtica, ou seja, a distribuição de frequências possui um comportamento mais achatado que a curva normal da Gauss.

4.4.2. Análise de correlação e regressões

A análise de correlação de Spearman apresentada na Tabela 18 demonstra o grau de associação entre as variáveis. Esse tipo de correlação realiza um ranqueamento das amostras a partir do seu valor e a associação é então calculada

com base na ordem (posição no ranking) da variável. O método é uma derivação da correlação de Pearson, no entanto, por ser não paramétrico é mais indicado para dados onde não há distribuição normal, como verificado com frequência em atributos de solo (NOGARA NETO et al., 2011). Entre os parâmetros de textura, por se tratar de uma matriz fechada (soma = 100), foi verificada uma alta correlação entre areia e argila (0,96) e baixa do silte com as demais variáveis. Esse resultado pode estar associado ao fato de o silte ter apresentado uma concentração e variabilidade muito baixa na área (1 a 3,9 % - Tabela 17). Essa pequena variação representa muito pouco frente ao erro do método analítico utilizado neste trabalho.

Dos elementos determinados pelo XRF, os que apresentaram coeficiente de correlação maior que 0,6 com a areia e argila foram As, Bi, Cr, Fe, Nb, Sr, Th, Ti, V e Zr. Todos esses elementos demonstraram correlações positivas com a fração argila e negativas com areia. Além destes, Si e Al correlacionaram-se de maneira moderada com a textura. Segundo Reimann et al. (2014), é usual haver em solos arenosos uma alta concentração de quartzo, que por sua vez será caracterizado pelos elevados teores de Si. Por outro lado, solos argilosos tendem a possuir uma alta concentração de Al em detrimento ao Si.

Reimann et al. (2014), propuseram o uso da razão Si/Al como um possível indicador da textura do solo em amostras analisadas com XRF. Neste sentido, a razão Si/Al foi calculada com os dados de pXRF e correlacionada com a fração argila do solo, obtendo-se um coeficiente de correlação de Spearman de 0,60. Apesar de apresentar uma razoável correlação, ela ainda está abaixo do desempenho dos dez elementos citados no parágrafo anterior. Desta forma, somente os elementos em sua forma pura foram usados nas regressões.

Os modelos de regressão simples para predição de areia e argila apresentaram melhor resultado utilizando o Fe como variável preditora (Tabela 19). Os coeficientes de determinação foram de 0,67 e 0,64 e desvio padrão dos resíduos de 21,6 e 23,4 g kg⁻¹ para predição de areia e argila, respectivamente. Chama a atenção os baixos valores de erro (desvio) padrão dos resíduos. Considerando que a classificação textural do solo proposta pela EMBRAPA (2006) possui classes com amplitude de 15% de argila, a regressão proposta poderia classificar a textura do solo com resultados com uma taxa elevada de acerto.

Tabela 18. Coeficientes de correlação entre os atributos do solo avaliados na quarta etapa. Sendo a textura determinada em laboratório pelo método do densímetro e os demais elementos por utilizando um equipamento portátil de espectroscopia de fluorescência de raios X.

	Silte	Argila	S. ¹	Al	As	Bi	Ca	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Nb	P	S	Si	Sr	Th	Ti	V	Zn	Zr
Areia	0,08 ²	-0,96*	0,08	-0,46*	-0,67*	-0,80*	0,16	-0,64*	-0,25	-0,80*	-0,02	-0,27	-0,80*	0,03	0,21	0,50*	-0,66*	-0,78*	-0,71*	-0,67*	-0,37*	-0,66*
Silte		-0,29	-0,01	-0,02	-0,02	-0,11	0,08	-0,1	-0,21	-0,09	-0,14	-0,04	-0,11	-0,03	0,02	0,06	-0,19	-0,14	-0,01	-0,14	-0,30	-0,03
Argila			-0,06	0,43*	0,64*	0,79*	-0,16	0,66*	0,24	0,79*	0,08	0,27	0,80*	-0,06	-0,21	-0,51*	0,67*	0,78*	0,70*	0,68*	0,41*	0,64*
Saldo ²				-0,51*	-0,01	-0,03	0,22	-0,25	-0,18	-0,01	-0,03	-0,03	-0,14	-0,25	0,11	-0,63*	-0,08	-0,03	-0,25	-0,18	-0,08	-0,09
Al					0,43*	0,46*	-0,22	0,63*	0,16	0,52*	0,07	0,21	0,57*	0,22	-0,14	-0,22	0,38*	0,46*	0,78*	0,71*	0,17	0,50*
As						0,77*	-0,14	0,56*	0,19	0,81*	0,01	0,23	0,79*	-0,16	-0,32	-0,57*	0,54*	0,75*	0,74*	0,73*	0,30	0,74*
Bi							-0,2	0,64*	0,22	0,86*	0,05	0,28	0,90*	-0,17	-0,32	-0,54*	0,65*	0,99*	0,78*	0,75*	0,37*	0,78*
Ca								-0,11	-0,21	-0,10	0,50*	0,19	-0,19	0,40*	0,58*	-0,02	0,08	-0,22	-0,2	-0,12	0,19	-0,21
Cr									0,26	0,70*	0,03	0,35	0,71*	0,01	-0,2	-0,36	0,55*	0,64*	0,72*	0,66*	0,29	0,60*
Cu										0,35	-0,10	0,06	0,33	0,02	-0,08	-0,15	0,37*	0,26	0,19	0,23	0,41*	0,31
Fe											0,09	0,33	0,91*	-0,13	-0,24	-0,67*	0,72*	0,86*	0,83*	0,84*	0,41*	0,82*
K												0,23	0,08	0,49*	0,52*	-0,02	0,30	0,06	0,13	0,14	0,37*	0,09
Mn													0,3	0,21	0,2	-0,25	0,42*	0,27	0,33	0,40*	0,50*	0,28
Nb														-0,11	-0,27	-0,51*	0,73*	0,90*	0,88*	0,83*	0,43*	0,89*
P															0,63*	0,14	0,30	-0,21	-0,01	0,07	0,44*	-0,15
S																0,11	0,10	-0,34	-0,25	-0,17	0,32	-0,24
Si																	-0,46*	-0,55*	-0,49*	-0,53*	-0,24	-0,49*
Sr																		0,65*	0,62*	0,63*	0,74*	0,68*
Th																			0,77*	0,74*	0,38*	0,79*
Ti																				0,92*	0,32	0,82*
V																					0,40*	0,78*
Zn																						0,39*

¹ Concentração de elementos químicos não determinados pelo equipamento Niton XL3t GOLDD; ² * Intensidade das cores de cinza estão associadas ao valor da correlação;

*Teste de correlação de postos de Spearman significativo a 5% de probabilidade

No Brasil, um dos principais programas de avaliação da qualidade das análises de solo em laboratórios é o “Ensaio de Proficiência do Instituto Agrônomo de Campinas (IAC)”. O IAC é responsável por classificar e atribuir selos de qualidade aos laboratórios que desejam se submeter ao ensaio. Para participar, são enviadas anualmente 20 amostras de solo ao laboratório que deve analisa-las e fornecer os resultados ao IAC. No ano de 2016, 97 laboratórios se submeteram ao ensaio de análise granulométrica (CANTARELLA et al., 2017). O desvio padrão médio das determinações realizadas pelos laboratórios foi de 3,69, 3,14 e 3,90% e o coeficiente de variação de 10, 31,5 e 7,75 % para os teores de areia, silte e argila, respectivamente. Esses resultados representam a média entre todas as amostras avaliadas por todos os laboratórios utilizando o método do densímetro.

As regressões lineares múltiplas utilizando o método de Stepwise incluíram seis variáveis para predição de areia e argila (Tabela 19). Os modelos apresentaram resultados levemente superiores às regressões simples, com aumento nos coeficientes de determinação que foram de 0,74 para areia e argila e diminuição do erro padrão do resíduo que foi de 1,92 e 2,02 para areia e argila, respectivamente. Esses resultados demonstram um erro menor que o verificado no ensaio de proficiência do IAC (CANTARELLA et al., 2017) entre os laboratórios. Mesmo o modelo de regressão simples utilizando somente Fe como preditor, mostrou-se com erro menor aos verificados pelo IAC utilizando a metodologia do densímetro.

Nas regressões múltiplas, o Fe, Nb e Zr foram utilizados tanto para predição de areia quanto argila. O silte, devido à sua baixa amplitude não pode ser predito com bons modelos, sejam eles regressões lineares simples ou múltiplas. Conforme verificado e discutido por Reimann et al. (2014), também houve associação de Al com teor de argila e Si com areia, demonstrado pela inclusão destes elementos no modelo.

Tabela 19. Modelos com coeficientes de regressões lineares múltiplas (RLM) e regressões lineares simples (RL) para predição de areia, silte e argila utilizando dados de pXRF.

	Areia	Silte	Argila	Areia	Silte	Argila
	MLR ¹			LR		
Intercept	-48,71	-39,88	179,27	-31,57	-5,84	132,51
Al			-19,80			
Bi		12,31				
Ca	2,10		-3,68			
Cr		-2,09				
Fe	-53,41		58,76	-82,02		84,72
Nb	-45,23		38,12			
Si	14,73					
Sr			7,89			
Th		-16,18				
Ti		17,64				
V	12,91	-9,31				
Zn		-1,37			-1,72	
Zr	28,26		-32,87			
R ² ajustado	0,74	0,20	0,74	0,67	0,05	0,64
Erro padrão residual	19,2	6,8	20,2	21,6	7,4	23,4

¹ Preditores seleccionados pelo método de Stepwise (backward).

Analizando os gráficos de desempenho dos modelos de regressão múltipla de acordo com os preditores seleccionados (Figura 39), pode-se observar que o Fe é um dos elementos de maior importância para predição de areia e argila. Sendo positivamente correlacionado com o teor de argila e negativamente com areia. Esta constatação não é surpresa uma vez que o Fe é naturalmente abundante nos solos, especialmente em Latossolos, que possuem uma quantidade elevada de óxidos de ferro.

Um dos pontos positivos das análises por pXRF para predição de textura é associação de vários elementos com os teores de areia e argila (Figura 39). Desta forma, mesmo que a concentração de um elemento esteja abaixo dos limites de detecção do equipamento, este poderá ser substituído por outro de igual importância. Isso proporciona uma alta capacidade de adaptação aos diferentes tipos de solo, que naturalmente devem ser investigadas a fim de detectar os níveis de associação com os elementos.

Figura 39. Desempenho da regressão linear múltipla de acordo com os preditores selecionados pelo algoritmo leaps-and-bounds. O gráfico é interpretado em linha da base para o topo, indicando quais variáveis foram incluídas no modelo. A intensidade de cinza representa o valor de R^2 ajustado. (a) Modelos de predição de argila; (b) Modelos de predição de areia.

4.4.3. Análises dos desvios das determinações entre laboratórios

Observando a estatística descritiva da textura avaliada pelos quatro laboratórios (Tabela 20), pode-se realizar as seguintes inferências: a) houve razoável semelhança entre as médias da fração argila determinada pelos laboratórios; b) o laboratório 4 apresentou média e amplitude dos teores de silte muito acima dos demais.

Tabela 20. Estatística descritiva da textura do solo avaliada em 72 amostras por quatro laboratórios do estado de São Paulo. Amostras coletadas em uma área de aproximadamente 18 hectares durante a etapa 3 do projeto no município de Campo Novo do Parecis – MT.

		Unidade	Média	Mínimo	Máximo	Mediana	DP ¹	Curtose	Assimetria
Lab. 1	Argila		255,4	175,0	353,0	250,0	39,2	0,09	0,48
	Silte		24,6	10,0	39,0	24,0	7,6	-0,97	0,14
	Areia		719,9	618,0	795,0	723,0	37,4	-0,08	-0,44
Lab. 2	Argila		278,0	212,0	375,0	274,5	37,9	-0,18	0,53
	Silte		14,2	4,0	27,0	13,0	5,7	-0,83	0,36
	Areia		707,8	610,0	775,0	714,0	38,0	-0,24	-0,53
Lab. 3	Argila	g kg ⁻¹	249,4	185,0	346,0	245,5	36,3	-0,07	0,56
	Silte		20,8	2,0	65,0	14,0	15,9	0,30	1,12
	Areia		729,8	640,0	810,0	740,0	38,9	-0,49	-0,48
Lab. 4	Argila		237,4	139,0	340,0	234,0	39,5	0,08	0,08
	Silte		76,5	11,0	156,0	73,5	35,2	-0,50	0,32
	Areia		686,1	589,0	794,0	688,0	41,5	0,14	-0,08

¹ Desvio-padrão

O laboratório 1, utilizado como referência para construção dos modelos de regressão no item 4.4.2, apresentou maior similaridade nas leituras com os demais

(Tabela 21). Isso indiretamente indica que o laboratório foi escolhido corretamente, frente a algumas discrepâncias visualizadas entre os demais. Apesar de a estatística descritiva ter demonstrado que as médias das frações silte e areia do laboratório 4 foram as mais discrepantes frente aos demais (Tabela 20), foi o laboratório 2 que obteve os menores coeficientes de correlação médios com os demais. Cabe lembrar que a análise de correlação considera somente a associação linear entre as amostras, ou seja, não há exigência de que as variáveis apresentem os mesmos valores para obter altos coeficientes.

Tabela 21. Coeficiente de correlação de Pearson entre as determinações de textura (areia, silte e argila) realizadas por quatro laboratórios em 72 amostras de solo (parte superior da tabela). Desvio padrão e coeficiente de variação médio calculado para cada uma das 72 amostras de solo (parte inferior da tabela).

	Argila			Silte			Areia		
	Lab. 3	Lab. 4	Lab. 1	Lab. 3	Lab. 4	Lab. 1	Lab. 3	Lab. 4	Lab. 1
Lab. 2	0,58	0,49	0,59	0,23	0,08	0,04	0,53	0,30	0,57
Lab. 3		0,74	0,82		0,32	-0,10		0,72	0,87
Lab. 4			0,76			0,01			0,68
Desvio padrão ¹ (%)	2,14			2,64			2,44		
Coeficiente de variação ² (%)	8,57			74,20			3,45		

¹ Desvio-padrão médio de cada amostra de solo analisada pelos quatro laboratórios; ² Coeficiente de variação representa o desvio padrão em percentual frente a média do conjunto.

O desvio-padrão médio calculado para todas as amostras de solo foi de 21,4 g kg⁻¹ para argila e 24,4 g kg⁻¹ para areia (Tabela 21). Os modelos de regressão linear simples, ou seja, utilizando somente o Fe como preditor apresentaram um desvio padrão do resíduo de 23,4 g kg⁻¹ para argila e 21,6 g kg⁻¹ para areia (Tabela 19). Estes desvios estão muito próximos daqueles verificados entre os laboratórios. No mesmo sentido, os modelos de regressões lineares múltiplas, naturalmente por incluir mais variáveis na regressão, apresentaram desvios ainda menores que os verificados entre os laboratórios.

Os resultados visualizados indicam um alto potencial de utilização do pXRF como ferramenta auxiliar ou principal na determinação da textura do solo. Mais estudos devem ser realizados visando verificar os tipos e níveis das relações entre a textura e os elementos químicos em diferentes tipos de solo. Uma vez que essa relação se torna conhecida e os modelos são calibrados, as análises de rotina servirão como uma ferramenta auxiliar na melhoria dos modelos. Devido ao baixo custo e rapidez das leituras utilizando pXRF, a eficiência das análises poderia ser aumentada consideravelmente nos laboratórios de análise de solo. A utilização do equipamento diretamente no campo, sob condições de umidade diversa e solo heterogêneo deve ser a próxima etapa de aplicação da técnica em solos brasileiros.

5. CONCLUSÕES

Na primeira etapa as leituras de reflectância espectral vis-NIR dos três diferentes equipamentos avaliados mostraram-se muito semelhantes, com coeficientes de correlação acima de 0,86 na faixa de 400 a 1800 nm. Quando comparados nesta região espectral os equipamentos produziram modelos de predição muito semelhantes com leve superioridade para o sistema FieldSpec. Os modelos mostraram-se mais promissores para a predição da textura do solo em relação aos parâmetros químicos. Operando fora do intervalo de 400 a 1.800 nm observou-se muito ruído nas leituras do sistema CompactSpec.

Na segunda etapa as leituras de pH e K utilizando eletrodos íon-seletivos no campo apresentaram uma alta correlação com as análises de laboratório. Apesar da alta correlação, os valores de campo precisam ser corrigidos para a metodologia de laboratório desejada. No caso das leituras de pH, recomenda-se a subtração de um valor fixo de todas as leituras de acordo com o método de laboratório ao qual deseja-se adequar (H_2O ou $CaCl_2$).

Os modelos de predição de P, K e pH utilizando espectrometria vis-NIR de campo na segunda etapa apresentaram baixa precisão. Somente o pH em $CaCl_2$ demonstrou R^2 de validação acima de 0,5. No entanto, por meio da validação cruzada dos modelos constatou-se que as predições se ajustam somente à área de estudo, não podendo ser extrapolada.

Na terceira etapa, a Plataforma Multisensores de Solo (PMS) mostrou ser passível o uso de todos os sistemas sensores operando simultaneamente no campo. Alguns ajustes mecânicos devem ser realizados principalmente relacionados ao reforço da estrutura e a modificação das hastes de leituras de pH e reflectância espectral, visando evitar o entupimento do coletor de solo para leitura de pH e a aderência de solo na janela de safira do espectrômetro.

As leituras de condutividade elétrica aparente do solo (CEa) utilizando a PMS demonstraram que este parâmetro se associou com a textura do solo, atuando com um indicador da variabilidade e identificação dos locais de transição de textura. O pH mensurado pela PMS exibiu correlações muito abaixo das verificadas na segunda etapa. No entanto, alguns resultados atípicos foram verificados. Os valores de pH em $CaCl_2$ correlacionaram-se mais fortemente com as leituras de campo do que em relação a determinação em H_2O .

As leituras de reflectância vis-NIR utilizando a PMS apresentaram bons modelos de predição de areia e argila, podendo criar mapas de alta resolução destes parâmetros. A predição de atributos químicos por sua vez, demonstrou modelos com baixa precisão, conforme já havia sido verificado nas etapas 1 e 2.

A investigação da espectroscopia de fluorescência de raios X portátil para estimar a textura do solo foi eficiente nas predições. A concentração de areia e argila foram estimadas com bons valores de R^2 , tanto por meio de regressões lineares simples como regressões múltiplas. O Fe total, foi o principal elemento utilizado nas predições da concentração de areia e argila.

REFERÊNCIAS

- ADAMCHUK, V. I.; ALLRED, B.; DOOLITTLE, J.; GROTE, K.; VISCARRA ROSSEL, R. Tools for proximal soil Sensing. In: Soil Survey Division Staff (Org.). Soil Survey Manual. Revised ed. US department of Agriculture: Soil conservation Service, Handbook 18, p. 1-31, 2015.
- ADAMCHUK, V. I.; LUND, E. D. On-the-go mapping of soil pH using antimony electrodes. Paper No.083995; ASABE: St. Joseph, MI, USA, 2008.
- ADAMCHUK, V. I.; LUND, E. D.; REED, T. M.; FERGUSON, R. B. Evaluation of on-the-go technology for soil pH mapping. *Precision Agriculture*, v. 8, p. 139-149, 2007.
- ADAMCHUK, V. I.; LUND, E. D.; SETHURAMASAMYRAJA, B.; MORGAN, M. T.; DOBERMANN, A.; MARX, D. B. Direct measurement of soil chemical properties on-the-go using ion-selective electrodes. *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 48, p. 272–294, 2005.
- ADAMCHUK, V. I.; MORGAN, M. T.; ESS, D. R. An automated sampling system for measuring soil pH. *Transactions of the ASABE*, v. 42 , p. 885–892, 1999.
- ÄICHI, H.; FOUAD, Y.; WALTER, C.; VISCARRA ROSSEL, R. A.; CHABAANE, Z. L.; SANAA, M. Regional predictions of soil organic carbon content from spectral reflectance measurements. *Biosystems Engineering*, v. 104, p. 442-446, 2009.
- ARAÚJO, S. R.; WETTERLIND, J.; DEMATTÊ, J. A. M.; STENBERG, B. Improving the prediction performance of a large tropical vis-NIR spectroscopic soil library from Brazil by clustering into smaller subsets or use of data mining calibration techniques. *European Journal of Soil Science*, v. 65, p. 718-729, 2014.
- BARKSDALE, J. Titanium. In Clifford A. Hampel. *The Encyclopedia of the Chemical Elements*. New York: Reinhold Book Corporation. p. 732–738. 1968.
- BARTHOLOMEUS, H. M.; SCHAEPMAN, M. E.; KOOISTRA, L.; STEVENS, A.; HOOGMOED, W. B.; SPAARGAREN, O. S. P. Spectral reflectance based indices for soil organic carbon quantification. *Geoderma*, v. 145, p. 28-36, 2008.
- BATES, R. G. Electrodes for pH measurement. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.2, p. 93-109, 1961.
- BEN-DOR, E.; INBAR, Y.; CHEN, Y. The reflectance spectra of organic matter in the visible near-infrared and short wave infrared region (400-2500 nm) during a controlled decomposition process. *Remote Sensing of Environment*, v. 61, p. 1-15, 1997.
- BEN-DOR, E.; ONG, C.; LAU, I.C. Reflectance measurements of soils in the laboratory: Standards and protocols. *Geoderma*, v. 245-246, p. 112-124, 2015.

- BERTIN, E. P. Principles and practice of X-Ray spectrometric analysis. Plenum Press, Londres, p. 1079, 1975.
- BOUYOUCOS, G. J. The hydrometer method improved for the mechanical analysis of soil. Soil Science, v. 23, p. 343-353, 1927.
- BROWN, D. J. Using a global VNIR soil-spectral library for local soil characterization and landscape modeling in a 2nd-order Uganda watershed. Geoderma, v. 140, p. 444-453, 2007.
- CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. Métodos de análise química, mineralógica e física de solo do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico, 1986. 94p. (Boletim Técnico 106)
- CAMBULE, A. H.; ROSSITER, D. G.; STOORVOGEL, J. J.; SMALING, E. M. A. Building a near infrared spectral library for soil organic carbon estimation in the Limpopo National Park, Mozambique. Geoderma, v. 183-184, p. 41-48, 2012.
- CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; ABREU, M. F.; COSCIONE, A.; ZAMBROSI, F. C. B.; ABRAMIDES, P. Ensaio de Proficiência IAC para Laboratórios de Análise de Solo para Fins Agrícolas – Relatório Ano 2016. Secretaria da Agricultura e Abastecimento, Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios, Instituto Agronômico, Centro de Solos e Recursos Ambientais, Campinas-SP, 33ª Reunião anual do ensaio de proficiência IAC para laboratórios de análise de solo para fins agrícolas - 2017.
- CEZAR, E; NANNI, M. R.; DEMATTÊ, J. A. M.; CHICATI, M. L.; OLIVEIRA, R. B. Estimativa de atributos do solo por meio de espectrorradiometria difusa. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 37, p. 858-868, 2013.
- CHABRILLAT, S.; BEN-DOR, E.; VISCARRA ROSSEL, R. A. V.; DEMATTÊ, J. A. M. Quantitative Soil Spectroscopy (Editorial). Applied and Environmental Soil Science, v. 2013, p. 1-3, 2013.
- CHANG, J.; CLAY, D. E.; CARLSON, C. G.; MALO, D.; CLAY, S. A. Precision Farming Protocols: Part 1. Grid distance and soil nutrient impact on the reproducibility of spatial variability measurements. Precision Agriculture, v.1, p. 277-289, 1999.
- CHERUBIN, M. R. ; SANTI, A. L. ; EITELWEIN, M. T. ; DA ROS, C. O. ; BISOGNIN, M. B. . Malhas amostrais utilizadas para caracterização da acidez e bases relacionadas no Rio Grande do Sul. Revista Ciência Agronômica, v. 45, p. 659-672, 2014a.
- CHERUBIN, M. R.; SANTI, A. L.; EITELWEIN, M. T.; AMADO, T. J. C.; SIMON, D. H.; DAMIAN, J. M. Dimensão da malha amostral para caracterização da variabilidade espacial de fósforo e potássio em Latossolo Vermelho. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 50, p. 168-177, 2015.

- CHERUBIN, M. R.; SANTI, A. L.; EITELWEIN, M. T.; MENEGOL, D. R.; DA ROS, C. O.; PIAS, O. H. C.; BERGHETTI, J. Eficiência de malhas amostrais utilizadas na caracterização da variabilidade espacial de fósforo e potássio. *Ciência Rural*, v. 44, p. 425-432, 2014b.
- CHRISTY, C. D. Real-time measurement of soil attributes using on-the-go near infrared reflectance spectroscopy. *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 61, p. 10-19, 2008.
- CLARK, R. N. Spectroscopy of Rocks and Minerals, and Principles of Spectroscopy. In: RENCZ, A. N. *Manual of Remote Sensing*, v. 3, John Wiley and Sons, New York, p. 3 – 58, 1999.
- CORWIN, D. L.; LESCH, S. M. Apparent soil electrical conductivity measurements in agriculture. *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 46, p. 11-43, 2005.
- D'ACQUI, L. P.; PUCCI, A.; JANIK, L. J. Soil properties prediction of western Mediterranean islands with similar climatic environments by means of mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy. *European Journal of Soil Science*, v. 61, p. 865-876, 2010.
- DALMOLIN, R. S. D.; GONÇALVES, C. N.; KLAMT, E.; DICK, D. P. Relação entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral. *Ciência Rural*, v. 35, p. 481-489, 2005.
- DEMATTE, J. A. M.; ALVES, M. R.; GALLO, B. C.; FONGARO, C. T.; SOUZA, A. B.; ROMERO, D. J.; SATO, M. V. Hyperspectral remote sensing as an alternative to estimate soil attributes. *Revista Ciência Agronômica*, v. 46, p. 223–232, 2015a.
- DEMATTE, J. A. M.; ARAÚJO, S. R.; FIORIO, P. R.; FONGARO, C. T.; NANNI, M. R. Espectroscopia VIS-NIR-SWIR na avaliação de solos ao longo de uma topossequência em Piracicaba (SP). *Revista Ciencia Agronomica*, v. 46, p. 679–688, 2015b.
- DEMATTE, J. A. M.; EPIPHANIO, J. C. N.; FORMAGGIO, A. R. Influência da matéria orgânica e de formas de ferro na reflectância de solos tropicais. *Bragantia*, v. 62, p. 451-464, 2003.
- DEMATTE, J. A. M.; GARCIA, G. J. Alteration of soil properties through a weathering sequence as evaluated by spectral reflectance. *Soil Science Society of America Journal*, v. 63, p. 327-342, 1999.
- DEMATTE, J. A. M.; RAMIREZ-LOPEZ, L.; MARQUES, K. P. P.; RODELLA, A. A. Chemometric soil analysis on the determination of specific bands for the detection of magnesium and potassium by spectroscopy. *Geoderma*, v. 288, p. 8-22, 2017.
- DEMATTE, J. A. M.; SOUSA, A. A.; ALVES, M.; NANNI, M. R.; FIORIO, P. R.; CAMPOS, R. C. Determining soil water status and other soil characteristics by spectral proximal sensing. *Geoderma*, v. 135, p. 179-195, 2006.

- DEMATTE, J. L. I.; DEMATTE, J. A. M. Ambientes de produção como estratégia de manejo na cultura de cana-de-açúcar. *Informações Agronômicas*, n. 127, p. 10-18, 2009.
- DRAPER, N. R.; SMITH, H. *Applied Regression Analysis*. JohnWiley & Sons, Inc., New York, 3rd edition, 1998. 706p.
- EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solos. Organizadores, Guilherme Kangussú Donagema... [et al.]. — Dados eletrônicos. — Rio de Janeiro : Embrapa Solos, 2011. 230 p. - (Documentos / Embrapa Solos, ISSN 1517-2627 ; 132)
- ESALQ - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Coordenação Geral: Cooper, M. Plano Diretor Socioambiental Participativo do Campus "Luiz de Queiroz", 2009.
- FOWLES, G. R. *Introduction to Modern Optics*. Second Edition. New York: Dover publications Inc., 1975, 336p.
- FRANCESCHINI, M. H. D. Sensoriamento remoto hiperespectral nos níveis laboratório, campo e aéreo como ferramentas auxiliares no manejo do solo. 2013. 173 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba – SP, 2013.
- FRANCESCHINI, M. H. D.; DEMATTE, J. A. M.; SATO, M. V.; VICENTE, L. E.; GREGO, C. R. Abordagens semiquantitativa e quantitativa na avaliação da textura do solo por espectroscopia de reflectância bidirecional no VIS-NIR-SWIR. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.48, p.1569-1582, 2013.
- FURNIVAL, G. M. WILSON, R. W. Regressions by leaps and bounds. *Technometrics*, v. 16, p. 499–512, 1974.
- GEBBERS, R.; ADAMCHUK, V. I. Precision agriculture and food security. *Science*, v. 327, p. 828–831, 2010.
- GEBBERS, R.; LÜCK, E.; DABAS, M.; DOMSCH, H. Comparison of instruments for geoelectrical soil mapping at the field scale. *Near Surface Geophysics*, v. 7, p. 179-190. 2009.
- GENÚ, A. M.; DEMATTE, J. A. M. Determination of soil attribute contents by means of reflected electromagnetic energy, *International Journal of Remote Sensing*, v. 27, p. 4807-4818, 2006.
- GOGÉ, F.; GOMEZ, C.; JOLIVET, C.; JOFFRE, R. Which strategy is best to predict soil properties of a local site from a national Vis–NIR database?. *Geoderma*, v. 213, p. 1 - 9, 2014.
- GOMEZ, C.; VISCARRA ROSSEL, R. A.; MCBRATNEY, A. B. Soil organic carbon prediction by hyperspectral remote sensing and field Vis-NIR spectroscopy: An Australian case study. *Geoderma*, v. 146, p. 403-411, 2008.

- GROSJEAN, P.; IBANEZ, F. *pastecs: Package for Analysis of Space-Time Ecological Series*. R package version 1.3-18. (2014) <http://CRAN.R-project.org/package=pastecs>
- HORTA, A.; MALONE, B.; STOCKMANN, U.; MINASNY, B.; BISHOP, T. F. A.; MCBRATNEY, A. B.; PALLASSER, R.; POZZA, L. Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review. *Geoderma*, v. 241-242, p. 180-209, 2015.
- HUNT, G. R. Electromagnetic radiation: the communication link in remote sensing. In: SIEGAL, B. S.; GILLESPIE, A. R. (Ed.). *Remote sensing in geology*. New York: J. Wiley, p. 5-45, 1980.
- IZNAGA, A. C.; OROZCO, M. R. ALCANTARA, E. A.; PAIROL, M. C; SICILIA, Y. E. D.; de BAERDEMAEKER, J.; SAEYS, W. Vis/NIR spectroscopic measurement of selected soil fertility parameters of Cuban agricultural Cambisols. *Biosystems Engineering*, v 125, p. 105-121, 2014.
- KALNICKY, D. J.; SINGHVI, R. Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*, v. 83, p. 93-122, 2001.
- KERRY, R.; OLIVER, M. A.; FROGBROOK, Z. L. Sampling in Precision Agriculture. In: OLIVER, M. A. (Org.). *Geostatistical Applications for Precision Agriculture*. 1 ed. Heidelberg: Springer-Verlag, p.35-63, 2010.
- KNADEL, M; STENBERG, B.; DENG, F; THOMSENA, A; GREVEA, M. H. Comparing predictive abilities of three visible-near infrared spectrophotometers for soil organic carbon and clay determination. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 21, p. 67-80, 2013.
- KODAIRA, M.; SHIBUSAWA, S. Using a mobile real-time soil visible-near infrared sensor for high resolution soil property mapping. *Geoderma*, v. 199, p. 64-79, 2013.
- KOMSTA, L.; NOVOMESTKY, F. *moments: Moments, cumulants, skewness, kurtosis and related tests*. R package version 0.14. (2015). <http://CRAN.R-project.org/package=moments>
- KUANG, B; MOUAZEN, A. M. Effect of spiking strategy and ratio on calibration of on-line visible and near infrared soil sensor for measurement in European farms. *Soil & Tillage Research*, v. 128, p. 125-136, 2013.
- KWEON, G.; LUND, E.; MAXTON, C.; DRUMMOND, P.; JENSEN, K. In situ measurement of soil properties using a probe-based VIS-NIR spectrophotometer. ASABE Paper No. 084399. St. Joseph, MI: ASABE, 2008.
- LIDE, D. R., ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (86th ed.). Boca Raton (FL): CRC Press, 2005.

- LINDBERG, J. D.; SNYDER, D. G. Diffuse reflectance spectra of several clay minerals. *Am. Mineral.*, 57:485-493, 1972.
- LUECK, E.; RUEHLMANN, J. Resistivity mapping with GEOPHILUS ELECTRICUS — Information about lateral and vertical soil heterogeneity. *Geoderma*, v. 199, p. 2-11, 2013.
- LUGASSI, R.; BEN-DOR, E.; ESHEL, G. Reflectance spectroscopy of soils post-heating - Assessing thermal alterations in soil minerals. *Geoderma*, v. 213, p. 268-279, 2014.
- LUMLEY, T. using Fortran code by Alan Miller. leaps: regression subset selection. R package version 2.9. (2009). <http://CRAN.R-project.org/package=leaps>
- LUTGENS, F. K.; TARBUCK, E. J., *Essentials of Geology*, 7th Ed., Prentice Hall, 2000.
- MADEIRA NETTO, J.S.; BAPTISTA, G.M.M. *Reflectância espectral de solos*. Planaltina: EMBRAPA Cerrados, 2000. 55p.
- MALEKI, M. R.; MOUAZEN, A. M.; DE KETELAERE, B.; RAMON, H., DE BAERDEMAEKER, J. On-the-go variable-rate phosphorus fertilization based on a visible and near-infrared soil sensor. *Biosystems Engineering*, v. 99, p. 35 – 46, 2008.
- MALEKI, M. R.; VAN HOLM, L.; RAMON, H.; MERCKX, R.; DE BAERDEMAEKER, J.; MOUAZEN, A. M. Phosphorus sensing for fresh soils using visible and near infrared spectroscopy. *Biosystems Engineering*, v. 95, p. 425–436, 2006.
- MATHEWS, H. L.; CONNINGHAM, R. L.; PETERSEN, G. W. Spectral reflectance of selected Pennsylvania soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, v. 37, p. 421-424, 1973.
- McCARTY, G. W.; REEVES, J. B.; REEVES, V. B.; FOLLETT, R. F.; KRIMBLE, J. M. Mid-Infrared and Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy for Soil Carbon Measurement. *Screening*, v. 66, p. 640-646, 2002.
- McCLURE, W. F. Introduction. In: OZAKI, W; McCLURE, W. F.; CHRISTY, A. A (Eds.). *Near-infrared spectroscopy in food science and technology*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2007, cap.1, p. 1 – 11.
- MILSOM, J. 1996. *Field Geophysics*, second ed. John Wiley and Sons, New York.
- MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B.; BELLON-MAUREL, V.; ROGER, J. M.; GOBRECHT, A.; FERRAND, L.; JOALLAND, S. Removing the effect of soil moisture from NIR diffuse reflectance spectra for the prediction of soil organic carbon. *Geoderma*, v. 167-168, p. 118 – 124, 2011.

- MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. Relatório Técnico 36 - Perfil do Titânio. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral – SGM, fevereiro de 2010. 29 p. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1256650/P16_RT36Perfil_do_Titxni o.pdf/90cfddec-0e1b-44bf-a01d-9e781507baeb>.
- MOLIN, J. P.; FAULIN, G. D. C. Spatial and temporal variability of soil electrical conductivity related to soil moisture. *Scientia Agrícola*, v. 70, p. 1-5, 2013.
- MOLIN, J. P.; RABELLO, L. M. Estudos sobre a mensuração da condutividade elétrica do solo. *Engenharia Agrícola*, v. 31, p. 90-101, 2011.
- MONTANARI, R.; SOUZA, G. S. A.; PEREIRA, G. T.; MARQUES Jr., J.; SIQUEIRA, D. S.; SIQUEIRA, G. M. The use of scaled semivariograms to plan soil sampling in sugarcane fields. *Precision Agriculture*, v.13, p. 542-552, 2012.
- MOUAZEN, A. M.; DE BAERDEMAEKER, J.; RAMON, H. Towards development of online soil moisture content sensor using a fiber-type NIR spectrophotometer. *Soil & Tillage Research*, v. 80, p. 171-183, 2005.
- MOUAZEN, A. M.; KUANG, B. On-line visible and near infrared spectroscopy for in-field phosphorous Management. *Soil & Tillage Research*, v. 155, p. 471-477, 2016.
- MOUAZEN, A. M.; KUANG, B.; DE BAERDEMAEKER, J.; RAMON, H. Comparison among principal component, partial least squares and back propagation neural network analyses for accuracy of measurement of selected soil properties with visible and near infrared spectroscopy. *Geoderma*, v. 158, p. 23–31, 2010.
- MOUAZEN, A. M.; MALEKI, M. R.; DE BAERDEMAEKER, J.; RAMON, H. On-line measurement of some selected soil properties using a VIS-NIR sensor. *Soil & Tillage Research*, v. 93, p. 13–27, 2007.
- NANNI, M. R.; POVH, F. P.; DAMATTÊ, J. A. M.; OLIVEIRA, R. B.; CHICATI, M. L.; CEZAR, E. Optimum size in grid soil sampling for variable rate application in site-specific management. *Scientia Agrícola*, v. 68, p. 386-392, 2011.
- NAWAR, S.; BUDDENBAUM, H.; HILL, J.; KOZAK, J.; MOUAZEN, A. Estimating the soil clay content and organic matter by means of different calibration methods of vis-NIR diffuse reflectance spectroscopy, *Soil and Tillage Research*, v. 155, p. 510-522, 2016.
- NOGARA NETO, F.; ROLOFF, G.; DIECKOW, J.; MOTTA, A. C. V. Atributos de solo e cultura espacialmente distribuídos relacionados ao rendimento do milho. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 35, p. 1025-1036, 2011.
- O'ROURKE, S. M.; STOCKMANN, U.; HOLDEN, N. M.; McBRATNEY, A. B.; MINASNY, B. An assessment of model averaging to improve predictive power of portable vis-NIR and XRF for the determination of agronomic soil properties. *Geoderma*, v. 279, p. 31-44, 2016.

- ORLOV, D. S. Quantitative patterns of light reflection by soils. I. Influence of particles (aggregate) size on reflectivity. *Science Papers of High School Biology*, v.4, p. 206-210, 1966.
- R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. (2013) <http://www.R-project.org/>.
- RABELLO, L. M.; INAMASU, R. Y.; A. C. BERNARDI. Equipamento de medida de condutividade elétrica aparente do solo. In: *Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária*, São Carlos-SP, 2014. *Anais*. São Carlos: Embrapa Instrumentação, p. 41-44.
- RAIJ, B. van. *Fertilidade do solo e manejo de nutrientes*. Piracicaba: IPNI, 2011. 420p.
- RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A; FURLANI, A. M. C.(Ed.) *Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo*. 2. Ed. Campinas, SP: Instituto Agrônomo & Fundação IAC, 1996. 285 p. (Boletim Técnico, 100)
- REIMANN, C.; BIRKE, M.; DEMETRIADES, A.; FILZMOSER, P; O'CONNOR, P. *Chemistry of Europe's Agricultural Soils, Part A. Methodology and Interpretation of the GEMAS Data Set*. 2014. 523 pages, Schweizerbart Science Publishers, Stuttgart, Germany.
- REIMANN, C.; FILZMOSER, P.; GARRETT, R. G.; DUTTER, R. *Regression Analysis (RA)*, in *Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. 2008.
- RHOADES, J. D.; CORWIN, D. L. Measurement of inverted electrical conductivity profiles using electromagnetic induction. *Soil Science Society of America Journal*, v. 44, p. 288-291, 1984.
- RHOADES, J. D.; RAATS, P. A.; PRATHER, R. J. Effects of liquid-phase electrical conductivity, water content, and surface conductivity on bulk soil electrical conductivity. *Soil Science Society of America Journal*, v. 40, p. 651-655, 1976.
- ROUILLON, M.; TAYLOR, M. P. Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research? *Environmental Pollution*, v. 214, p. 255–264, 2016.
- ROY, A.; APPARAO, A. Depth of investigation in direct current methods. *Geophysics* v. 36, p. 943–959, 1971.
- SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. D.; OLIVEIRA, V. D.; OLIVEIRA, J. D.; COELHO, M. R.; CUNHA, T. D. (2013). *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 3ª edição. EMBRAPA, 2013.

- SANTRA, P.; SAHOO, R. N.; DAS, B. S.; SAMAL, R. N.; PATTANAIK, A. K.; GUPTAB, V. K. Estimation of soil hydraulic properties using proximal spectral reflectance in visible, near-infrared, and shortwave-infrared (VIS–NIR–SWIR) region. *Geoderma*, v. 152, p. 338–349, 2009.
- SAYES, W.; MOUAZEN, A.M.; RAMON, H. Potential for on site and online analysis of pig manure using visible and near infrared reflectance spectroscopy. *Biosystems Engineering*, v. 91, p. 393-402, 2005.
- SCHIRRMANN, M.; GEBBERS, R.; KRAMER, E.; SEIDEL, J. Soil pH Mapping with an on-the-go sensor. *Sensors*, v.11, p. 573-598, 2011.
- SCHIRRMANN, M; DOMSCH, H. Sampling procedure simulating on-the-go sensing for soil nutrients. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 174, p. 333-343, 2011.
- SCOTT, J.; WEINDORF, D.C.; MATTHEWS, E. C. Lead contamination in schoolyard soils. *Soil Horizons*, v. 54, 2013.
- SETHURAMASAMYRAJA, B; ADAMCHUK, V. I.; DOBERMANN, A.; MARX, D. B; JONES, D. D; MEYER, G. E. Agitated soil measurement method for integrated on-the-go mapping of soil pH, potassium and nitrate contents. *Computers and electronics in agriculture*, v.60, p. 212-225, 2008.
- SHARMA, A.; WEINDORF, D. C.; MAN, T.; ALDABAA, A. A. A.; CHAKRABORTY, S. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH). *Geoderma*, v. 232, p.141-147, 2014.
- SHARMA, A.; WEINDORF, D.C.; WANG, D. Characterization of soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC). *Geoderma*, v. 239, p. 130-134, 2015.
- SHEPHERD, K. D.; WALSH, M. G. Development of Reflectance Spectral Libraries for Characterization of Soil Properties. *Soil Science Society of America Journal*, p. 988-998, 2002.
- SHIBUSAWA, S.; HIRAKO, S.; OTOMO, A.; LI, M. Real-time underground soil spectrophotometer. *JSAM Journal*, v. 61, p. 131–133, 1999.
- STENBERG, B. Effects of soil sample pretreatments and standardized rewetting as interacted with sand classes on Vis-NIR predictions of clay and soil organic carbon. *Geoderma*, v.158, p. 15-22, 2010.
- SUDDUTH K. A.; KITCHEN N. R.; WIEBOLD W. J.; BATCHELOR W. D.; BOLLERO G. A.; BULLOCK D. G. Relating apparent electrical conductivity o soil properties across the north-central USA. *Computers and Electronics in Agriculture*, v. 46, 263–283, 2005.

- TALIBUDEEN, O. Ion-selective electrodes. In: Smith, K.A. (Ed.), Soil Analysis. Modern Instrumental Techniques, vol. 3, 2nd ed. Marcel Dekker, Inc, New York, NY, 1991. pp. 111–182.
- THEOPHANIDES T. Introduction to Infrared Spectroscopy, Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology, Prof. Theophanides Theophile (Ed.), InTech, 2012.
- TERRA, F. S. Espectroscopia de reflectância do visível ao infravermelho médio aplicada aos estudos qualitativos e quantitativos de solos. 2011. 374 p. Tese Doutorado em Agronomia - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2011.
- UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY – USGS. Titanium mineral concentrates. Mineral Commodity Summaries, January 2017. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/titanium/mcs-2017-timin.pdf>
- VARMUZA, K.; FILZMOSER, P. Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics. CRC Press: Boca Raton, 2009. 321 p.
- VISCARRA ROSSEL, R. A.; BEHRENS, T.; BEN-DOR E.; BROWN, D. J.; Demattê, J. A. M.; SHEPHERD, K. D.; SHI, Z.; STENBERG, B.; STEVENS, A.; ADAMCHUK, V.; AÏCHI, H.; BARTHÈS, B. G.; BARTHOLOMEUS, H. M.; BAYER, A. D.; BERNOUX, M.; BÖTTCHER, K.; BRODSKÝ, L. DU, C.W.; CHAPPELL, A.; FOUAD, Y.; GENOT, V.; GOMEZ, C.; GRUNWALD, S.; GUBLER, A.; GUERRERO, C. A global spectral library to characterize the world's soil. Earth-Science Reviews, v. 155, p. 198-230, 2016.
- VISCARRA ROSSEL, R. A.; WEBSTER, R. Predicting soil properties from the Australian soil visible—near infrared spectroscopic database. European journal of soil science, v. 63, p. 848-860, 2012.
- VISCARRA ROSSEL, R. A.; WALVOORT, D. J. J.; MCBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J.; SKJEMSTA, J. O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. Geoderma, v. 131, n. 1-2, p. 59-75, 2006.
- WEINDORF, D. C.; ZHU, Y.; FERRELL, R.; ROLONG, N.; BARNETT, T.; ALLEN, B. L.; HERRERO, J.; HUDNALL, W. Evaluation of portable X-ray fluorescence for gypsum quantification in soils. Soil Science, v. 174, p. 556–562. 2009.
- WETTERLIND, J.; STENBERG, B.; SÖDERSTRÖM, M. Increased sample point density in farm soil mapping by local calibration of visible and near infrared prediction models. Geoderma, v. 156, p. 152–160, 2010.
- WILLIAMS, B. G.; BAKER, G. C. An electromagnetic induction technique for reconnaissance surveys of soil salinity hazards. Australian Journal of Soil Research, v. 20, p. 107-118. 1982.

- WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 58, p. 109-130, 2001.
- WRIGHT, J. S.; SMITH, B. J.; WHALLEY W. B. Mechanisms of loess-sized quartz silt production and their relative effectiveness: laboratory simulations. *Geomorphology*, v. 45, p. 15-34, 1998.
- ZHU, Y.; WEINDORF, D. C.; ZHANG, W. Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture. *Geoderma*, v. 167, p.167-178, 2011.