

Aplicações da fluorescência de raios-x portátil na predição de atributos de solos e folhas de plantas, de maneira ágil, acurada, com baixo custo e sem geração de efluentes químicos⁽¹⁾

Sérgio Henrique Godinho Silva^(2,3), Renata Andrade⁽²⁾ e Nilton Curi⁽²⁾

⁽¹⁾ Trabalho realizado com apoio financeiro da Embrapa, Governo do Estado do Paraná e Itaipu Binacional. ⁽²⁾ Professores, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG. ⁽³⁾ sergio.silva@ufla.br

Introdução

A produção de alimentos envolve fatores climatológicos, biológicos, genéticos, fitossanitários, além dos ligados às diferentes áreas da Ciência do Solo, envolvendo desde a sua caracterização até a interpretação de suas feições para direcionar usos da terra e sistemas de manejo mais apropriados para cada situação. O solo é o meio de crescimento e suporte das plantas, habitat de organismos diversos e local a partir do qual grande parte dos nutrientes e água são absorvidos pelas plantas (Schaetzl; Anderson, 2005). Entretanto, solos são variáveis espacialmente, tanto em profundidade, quanto ao longo da paisagem. Isso, conseqüentemente, faz com que uma mesma cultura possa apresentar desenvolvimento e produtividade variáveis, de acordo com a variabilidade dos atributos dos solos na área de plantio (Resende et al., 2014).

O conhecimento da variabilidade espacial de classes e atributos de solos requer trabalhos de campo para a caracterização morfológica e coleta de amostras a serem submetidas a análises laboratoriais diversas, como textura, fertilidade etc., ao longo de toda a área de interesse. De posse desses dados, aumenta-se o banco de dados para melhorar a precisão em tomadas de decisão sobre o sistema de manejo mais adequado para cada local da área de produção (Resende et al., 2014). O mesmo vale para o estabelecimento de uso em áreas mais vulneráveis à degradação e, ou para áreas de proteção permanente, visando à conservação ambiental.

Embora a coleta de grande número de amostras proporcione melhor conhecimento da variabilidade espacial dos solos, a maior quantidade de análises laboratoriais necessária gera maiores custos e maior produção de resíduos químicos provenientes dos reagentes utilizados (Benedet et al., 2021b). Desta forma, métodos alternativos que proporcionem maior quantidade de informações sobre solos de forma mais econômica e rápida, sem geração de resíduos, têm sido buscados e colocados em prática. Neste contexto, destacam-se os sensores (Weindorf et al., 2014; Demattê et al., 2021).

Sensores, em geral, são equipamentos que podem funcionar à distância (remotamente) ou próximos a um material de interesse e que respondem a um estímulo do ambiente, produzindo, como consequência, um sinal que pode ser transformado em outra grandeza física (Viscarra Rossel; Bouma, 2016). Sensores têm sido muito utilizados para fins de medição de alguma propriedade direta ou indireta do material de interesse, ou para fins de monitoramento. Nesse contexto, sensores remotos e próximos têm sido utilizados em diferentes áreas do conhecimento, na tentativa de acelerar a obtenção de informações sobre o material de interesse (Weindorf et al., 2014).

Especificamente na Ciência do Solo, enquanto os sensores remotos, como satélites, vêm sendo utilizados há décadas (Moore et al., 1993; McKenzie; Ryan, 1999; Hengl et al., 2017; Silva et al., 2021b), apenas mais recentemente, os sensores próximos têm atraído atenção e sendo crescentemente utilizados mundialmente para acelerar a obtenção de informações de solos e de outros materiais (McGladdery et al., 2018; Demattê et al., 2021). Dentre os sensores próximos, destaca-se o espectrômetro portátil de fluorescência de raios-X (pXRF), que tem sido de grande relevância para acessar vários atributos de solos, tanto local quanto espacialmente (Mukhopadhyay et al., 2020), além da caracterização química de materiais vegetais, como folhas, serrapilheira, casca de árvores etc. (McGladdery et al., 2018).

O pXRF possibilita a identificação e quantificação de vários elementos químicos presentes no material analisado, do Mg ao U na Tabela Periódica, por meio da técnica de fluorescência de raios-X (Silva et al., 2021a; Weindorf et al., 2014). Para isso, o equipamento emite um feixe de raios-X de alta energia que,

ao atingir os átomos, desloca elétrons de uma camada mais interna. Em seguida, a vacância deixada por elétrons ejetados é preenchida por elétrons de camadas mais externas e, neste processo, tais elétrons emitem energia na forma de fluorescência (ou raios-X secundários) (Weindorf; Chakraborty, 2020; Silva et al., 2021a). Cada elemento químico apresenta uma fluorescência característica, o que permite a sua identificação pelo pXRF. A quantificação, no entanto, é determinada pela intensidade da fluorescência emitida (Weindorf et al., 2014), a partir de calibrações internas do equipamento ou calibrações executadas pelo usuário.

Por ser um equipamento portátil, pode ser utilizado no campo, com o auxílio de baterias, proporcionando resultados em poucos segundos. Apesar das vantagens de sua portabilidade, vale ressaltar que os resultados deste equipamento são influenciados por diferentes fatores. Estudos diversos têm relatado que fatores como a configuração do tubo de raios-X, o tempo de análise, a curva de calibração-padrão, o grau de umidade do material, a granulometria da amostra, o teor de matéria orgânica, a matriz do material etc., são fatores que têm sido reportados como fontes de variação dos resultados (Ravansari; Lemke, 2018; Silva et al., 2019; Tavares et al., 2020). Em contrapartida, há trabalhos indicando como diminuir a influência desses fatores nos resultados do pXRF, principalmente indicando a melhor homogeneização das amostras, com destaque para o grau de umidade e a granulometria das amostras de solos (Stockmann et al., 2016b; Ribeiro et al., 2018; Dijair et al., 2020). Como exemplo, à medida que aumenta o grau de umidade da amostra tende a ocorrer uma atenuação da intensidade dos raios-X que atingem a amostra e ocorrer uma dissipação da fluorescência resultante, geralmente causando uma subestimativa dos teores de alguns elementos, principalmente dos mais leves (Weindorf et al., 2014). Apenas como comparação, resultados obtidos no mesmo conjunto de amostras de solos variaram de 12,1 a 18,6% de SiO_2 e de 8,2 a 13,1% de Fe_2O_3 quando analisadas com o pXRF, respectivamente, em campo e em laboratório (após serem secas ao ar e terem sua granulometria homogeneizada para < 2mm – terra fina seca ao ar - TFSA) (Figura 1), o que deve ser levado em conta pelo usuário. Para evitar esse tipo de situação e possibilitar a comparação de resultados obtidos com este equipamento, que tem seu uso indicado pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA desde 2007 (United States Environmental Protection Agency, 2007), foram propostas metodologias para análises de solos com o pXRF (Weindorf; Chakraborty, 2020; Silva et al., 2021a).

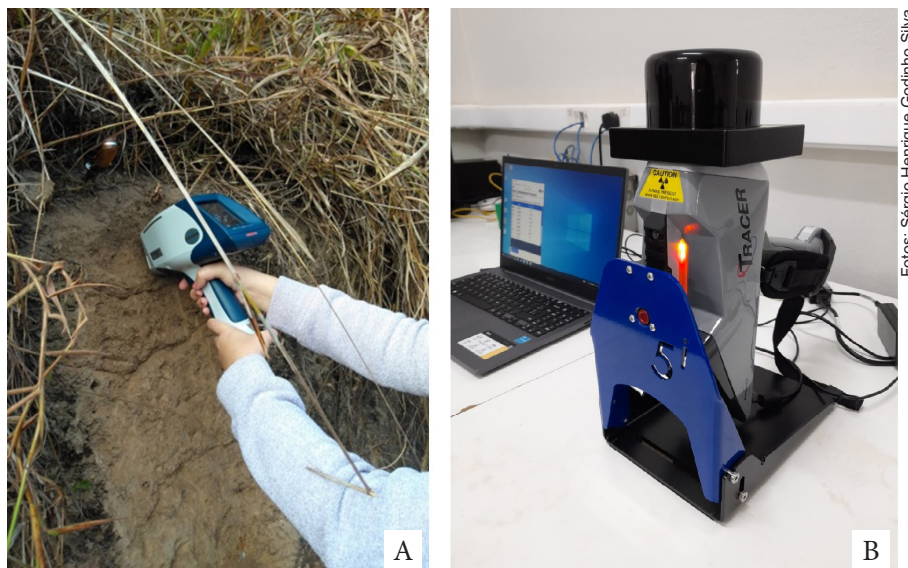


Figura 1. Equipamento portátil de fluorescência de raios-X sendo utilizado diretamente em um perfil de solo no campo (A) e em laboratório, após a amostra ter sido seca ao ar e submetida à peneira com malha de 2 mm - TFSA (B).

Aplicações da pXRF na Ciência do Solo

De forma geral, as utilizações da pXRF podem ser separadas em duas vertentes: uma para fins de caracterização direta e outra para predições de atributos de solos a partir dos resultados do equipamento.

A primeira vertente utiliza diretamente os resultados do equipamento para a caracterização das classes de solos, de acordo com a sua composição química. Nesta linha, trabalhos ligados à pedogênese (Stockmann et al., 2016a; Silva et al., 2018a; Zhang; Hartemink, 2019; Hartemink et al., 2020;

Benedet et al., 2022; Bócoli et al., 2024;); avaliação da poluição e quantificação de metais pesados no ambiente (Peinado et al., 2010; Paulette et al., 2015; Suh et al., 2016; Qu et al., 2022, 2018) e mapeamento de classes e atributos de solos (Silva et al., 2016; Duda et al., 2017; Andrade et al., 2020; Pelegrino et al., 2021) constituem alguns exemplos desta utilização.

Dentro da linha de pedogênese, ressalta-se o uso da pXRF no detalhamento da diferenciação de horizontes dos solos e na variabilidade de atributos ao longo de perfis de solos, sob a designação de morfometria digital de solos (Hartemink; Minasny, 2014; Silva et al., 2018a; Sun et al., 2020; Mancini et al., 2021).

É importante frisar, no entanto, que os resultados dos teores elementares obtidos pela pXRF mediante curvas calibradas de fábrica (calibração interna), como aquelas feitas para as análises de solo e de materiais vegetais, não devem ser diretamente comparados aos resultados de outras metodologias. Por exemplo, os resultados da pXRF são bem diferentes daqueles gerados pelas análises de digestão por ataque sulfúrico, amplamente utilizadas como critério para a separação de classes de solos quanto aos teores de óxidos de ferro (hipo, meso, férrico e hiperférrico) e também para cálculos de índices de intemperismo (Ki e Kr) (Santos et al., 2018). Para ilustrar, teores de Fe_2O_3 em um conjunto de amostras de solos variaram de 2,97 a 64,79% pelo ataque sulfúrico e, no mesmo conjunto, teores de Fe_2O_3 obtidos pela pXRF variaram de 1,69 a 51,1% (Silva et al., 2020a). Apesar dessas diferenças esperadas em valores absolutos, é possível calibrar modelos matemáticos (por meio de curvas de calibração criadas pelo usuário, utilizando amostras representativas das suas regiões de estudo) para a conversão dos resultados da pXRF em resultados de ataque sulfúrico (referência), com adequada acurácia (Santana et al., 2018; Silva et al., 2018b, 2020a).

De forma semelhante, os resultados da pXRF provenientes da sua calibração interna (e não das curvas calibradas pelo usuário) também não são comparáveis àqueles realizados por digestão ácida (ex., método 3051a, geralmente utilizado como digestão semitotal) e leitura posterior via plasma acoplado indutivamente (ICP). A resolução n° 420, de 28 de dezembro de 2009, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) (2009), define os métodos 3050b, 3051 ou metodologia equivalente como padrões para a determinação de teores de elementos químicos no solo e seus valores de referência, orientação e prevenção. Neste contexto, Silva et al. (2019) e Faria et al. (2023) e estabeleceram equações para a conversão de resultados da pXRF em resultados do método 3051a, para diferentes classes de solos brasileiros, e existem outras metodologias semelhantes para solos de regiões de clima temperado (McComb et al., 2015; Rouillon; Taylor, 2016).

A segunda vertente de aplicações dos resultados da pXRF, no entanto, engloba a calibração de modelos de predição de atributos físicos, químicos e biológicos dos solos (Pelegrino et al., 2018; Rawal et al., 2019; Vasques et al., 2020; Teixeira et al., 2021; Gozukara et al., 2022). Vale ressaltar que, uma vez que os resultados da pXRF são considerados totais, eles naturalmente não são equivalentes aos resultados de teores trocáveis ou disponíveis decorrentes das análises de fertilidade do solo, embora seja possível calibrar modelos para isso, especialmente utilizando algoritmos de aprendizado de máquinas (Teixeira et al., 2020; Benedet et al., 2021). Essa linha de pesquisa tem atraído grande atenção mundial desde 2015 (Aldabaa et al., 2015; Rawal et al., 2019; Tavares et al., 2021; Andrade et al., 2022; Gozukara et al., 2022).

No geral, essa abordagem tem buscado relações entre os resultados da pXRF e atributos dos solos. Têm sido testadas desde regressões lineares simples a algoritmos multivariados robustos para se obter predições mais acuradas. Para solos brasileiros, resultados promissores têm sido obtidos nesta linha de pesquisa e desenvolvimento para a maioria dos atributos físicos, químicos e ainda pouco avaliados, atributos biológicos (Tavares et al., 2021; Teixeira et al., 2021; Andrade et al., 2022). Dentre os atributos de solos, destaque especial deve ser dado para a textura (teores de areia, silte e argila), apesar da grande variabilidade de classes de solos e materiais de origem estudados, com resultados acurados tendo sido consistentemente obtidos (Andrade et al., 2020; Benedet et al., 2020; Silva et al., 2020b). Em um trabalho pioneiro, ótimos resultados de predição da textura foram obtidos com a pXRF, utilizando dados de solos de cinco países (Brasil, França, Estados Unidos, Índia e Moçambique), demonstrando a alta capacidade deste equipamento fornecer dados possíveis de serem calibrados para as predições acuradas dos teores de areia, silte e argila dos solos (Mancini et al., 2023).

Esta linha de pesquisa tem acelerado a caracterização dos solos, com apoio de técnicas de aprendizado de máquinas, descortinando a perspectiva de melhoria das escalas de mapas de solos, atributos e materiais de origem, com maior rapidez e custo mínimo (Silva et al., 2016; Mancini et al., 2019; Chatterjee et al., 2021). Como exemplo, a partir dos resultados de análises com o pXRF de amostras de vários solos brasileiros,

desenvolvidos a partir de 12 materiais de origem diferentes, foram criados modelos, com base nos dados da pXRF, para a predição desses materiais de origem, chegando-se a acertos de 92% (Mancini et al., 2019).

No estado do Paraná, vários atributos físicos e químicos de solos da Bacia Hidrográfica Paraná III e parte da Bacia Piquiri foram determinados mediante análises de rotina e via pXRF. A partir desses dados, 16 atributos físicos e químicos dos solos foram preditos com elevada acurácia (Silva et al., 2023). Destacaram-se os resultados de predição dos teores de areia, argila, Ca^{2+} , C orgânico, capacidade de troca de cátions (pH 7), soma de bases, saturação por Al^{3+} , saturação por bases e atividade da argila (CTC da fração argila) dos solos. Essas predições deveriam ser testadas nas demais bacias hidrográficas do estado, acompanhando os trabalhos de mapeamentos de solos dentro do Projeto PronaSolos PR.

Aplicações da pXRF em análises de tecidos vegetais

Paralelamente à aplicação em solos, a pXRF tem também sido aplicada na caracterização de outros materiais, com destaque para material vegetal (McGladdery et al., 2018) (Figura 2). Nesse caso, a pXRF tem acessado os teores de elementos químicos (nutrientes ou elementos potencialmente tóxicos) presentes em tecidos vegetais, em especial, nas folhas de plantas (Borges et al., 2020). Embora de grande potencial, ainda há escassos trabalhos com resultados de caracterização de material vegetal envolvendo tanto espécies vegetais nativas quanto cultivadas, e menor ainda é a quantidade de trabalhos associando esses resultados à variabilidade de classes de solos em que as plantas se desenvolvem. Essa abordagem pode acelerar a caracterização de tecidos vegetais, dando suporte a tomadas de decisão sobre plantas acumuladoras de metais, diagnóstico precoce de deficiência nutricional em espécies cultivadas etc. (Zhou et al., 2020).

Alguns trabalhos nesta linha têm relacionado os teores dos elementos químicos reportados por esse equipamento com o teor reportado por análises convencionais de laboratório. McGladdery et al. (2018) avaliaram via pXRF diversos compartimentos vegetais (folhas, cascas de árvore, serrapilheira e plantas herbáceas) de espécies nativas da Romênia, comparando esses resultados com aqueles de análises convencionais



Foto: Sérgio Henrique Godinho Silva

Figura 2. Equipamento portátil de fluorescência de raios-X preparado para a análise de folhas frescas de citros, devendo ser salientado que podem também ser analisadas folhas secas e moídas tal como ocorre na análise de rotina de laboratórios.

por digestão ácida e quantificação por ICP, obtendo elevadas correlações. Borges et al. (2020) comparam teores de nutrientes em folhas obtidos por meio da pXRF e da análise convencional de diversas espécies de plantas cultivadas no Brasil. Os autores perceberam que as correlações por nutriente variaram por espécie vegetal e que alguns nutrientes, como o Mg, não apresentaram boas correlações entre as metodologias. Andrade et al. (2023a) realizaram tal comparação para folhas de eucalipto de 13 clones diferentes e obtiveram bons resultados tanto para a predição do teor de nutrientes em folhas quanto na diferenciação de clones a partir de dados da pXRF. Outros trabalhos utilizando tecidos vegetais têm focado mais em testes metodológicos, como Zhou et al. (2020) e Ribeiro et al. (2021), os quais avaliaram, respectivamente, os efeitos do preparo de amostras de materiais vegetais e a espessura das mesmas para determinações via pXRF.

No Brasil, trabalhos envolvendo espécies arbóreas nativas ainda são extremamente raros, como o de Albuquerque (2023) que comparou os teores de elementos obtidos via pXRF e via digestão ácida em *Inga* sp., em Minas Gerais. Neste sentido, a rápida e acurada avaliação do teor de diversos elementos (nutrientes ou não) em diferentes espécies via pXRF pode embasar tomadas de decisão no tocante à acumulação de certos elementos ou mesmo à variabilidade de suas concentrações em decorrência dos atributos de solos em que as plantas se desenvolvem. Como exemplo, Van Der Zee et al. (2019) usaram pXRF para a quantificação de elementos químicos de exsiccatas de plantas da Malásia, o que possibilitou a descoberta de espécies acumuladoras de alguns metais pesados sem destruição das amostras. Já Van Der Zee et al. (2021) avaliaram a variabilidade espacial dos teores de Zn e Ni em plantas de *Noccaea caerulea*, acumuladora de metais, para se conhecer em quais tecidos essas plantas mais acumulam esses elementos. Esta linha tem grande potencial no País, dada à sua alta diversidade vegetal nos diferentes biomas e ambientes.

Considerações finais

Apesar dos grandes avanços e da crescente adoção de sensores próximos na Ciência do Solo, diversas questões ainda carecem de ser estudadas, para aprimorar o uso dessas novas ferramentas, principalmente no tocante aos solos brasileiros, como a caracterização de solos de todo o País e sua relação com plantas, seja com espécies nativas ou comerciais. A aplicação deste equipamento em outros materiais, como insumos agrícolas, também tem demonstrado resultados muito promissores, visando checar os teores (garantias) especificados em calcários (Benedet et al., 2023) e fertilizantes minerais e orgânicos (Andrade et al., 2023b), tanto no Brasil como internacionalmente, nas próprias pilhas dos insumos agrícolas, agilizando muito as tomadas de decisão. A base para essa constatação é que a leitura da pXRF nas pilhas destes materiais e nas amostras preparadas para os laboratórios de rotina foi idêntica.

Vale ressaltar que, mesmo no que diz respeito a nutrientes ou elementos de menor peso atômico (mais leves) e conseqüentemente mais difíceis de serem quantificados pela pXRF, tais como B, C, N, Na, Mg, P, Cl etc., estes podem ser adequadamente estimados via modelagens usando algoritmos robustos a partir dos demais nutrientes ou elementos quantificados nas respectivas amostras de solos ou folhas de plantas e, nesse contexto, a ACP (análise de componentes principais) tem constituído um importante apoio.

Os resultados obtidos para solos da Bacia Hidrográfica Paraná III e parte da Bacia Piquiri têm sido consistentes no tocante à predição acurada de seus atributos a partir de dados da pXRF. Esses dados podem acelerar a caracterização de solos, auxiliar em estudos de pedologia, contribuir para o mapeamento mais detalhado de classes, atributos e materiais de origem de solos, além de ajudar na caracterização florística dessa e de outras bacias hidrográficas do Paraná.

Referências

- ALBUQUERQUE, C. V. L. **Variação dos teores de P, Ca e K em folhas de *Inga* sp, serrapilheira e solos em áreas de ninhais de garça-vaqueira e relação dos resultados obtidos via pXRF e ICP OES.** 2023. 32 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Biologia) - Universidade Federal de Lavras, Lavras.
- ALDABAA, A. A. A.; WEINDORF, D. C.; CHAKRABORTY, S.; SHARMA, A.; LI, B. Combination of proximal and remote sensing methods for rapid soil salinity quantification. **Geoderma**, v. 239, p. 34-46, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.09.011>.

ANDRADE, R.; MANCINI, M.; TEIXEIRA, A. F. dos S.; SILVA, S. H. G.; WEINDORF, D. C.; CHAKRABORTY, S.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N. Proximal sensor data fusion and auxiliary information for tropical soil property prediction: Soil texture. **Geoderma**, v. 422, 115936, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.115936>.

ANDRADE, R.; SILVA, S. H. G.; BENEDET, L.; ARAÚJO, E. F. de, CARNEIRO, M. A. C.; CURTI, N. A Proximal sensor-based approach for clean, fast, and accurate assessment of the *Eucalyptus* spp. nutritional status and differentiation of clones. **Plants**, v. 12, p. 1-20, 2023a. DOI: <https://doi.org/10.3390/plants12030561>

ANDRADE, R.; SILVA, S. H. G.; BENEDET, L.; MANCINI, M.; LIMA, G. J.; NASCIMENTO, K.; AMARAL, F. H. C.; SILVA, D. R. G.; OTTONI, M. V.; CARNEIRO, M. A. C.; CURTI, N. Proximal sensing provides clean, fast, and accurate quality control of organic and mineral fertilizers. **Environmental Research**, v. 236, 116753, 2023b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116753>.

ANDRADE, R.; SILVA, S. H. G.; FARIA, W. M.; POGGERE, G. C.; BARBOSA, J. Z.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N. Proximal sensing applied to soil texture prediction and mapping in Brazil. **Geoderma Regional**, v. 23, e00321, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2020.e00321>.

BENEDET, L.; ACUÑA-GUZMAN, S. F.; FARIA, W. M.; SILVA, S. H. G.; MANCINI, M.; TEIXEIRA, A. F. dos S.; PIERANGELI, L. M. P.; ACERBI JÚNIOR, F. W.; GOMIDE, L. R.; PÁDUA JÚNIOR, A. L.; SOUZA, I. A. de; MENEZES, M. D. de; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N. Rapid soil fertility prediction using X-ray fluorescence data and machine learning algorithms. **Catena**, v. 197, 105003, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.105003>.

BENEDET, L.; FARIA, W. M.; SILVA, S. H. G.; MANCINI, M.; DEMATTÊ, J. A. M.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N. Soil texture prediction using portable X-ray fluorescence spectrometry and visible near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 376, 114553, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114553>.

BENEDET, L.; SILVA, S. H. G.; MANCINI, M.; ANDRADE, R.; AMARAL, F. H. C.; LIMA, G. J.; CARNEIRO, M. A. C.; CURTI, N. Clean quality control of agricultural and non-agricultural lime by rapid and accurate assessment of calcium and magnesium contents via proximal sensors. **Environmental Research**, v. 221, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115300>.

BENEDET, L.; SILVA, S. H. G.; MANCINI, M.; TEIXEIRA, A. F. dos S.; INDA, A. V.; DEMATTÊ, J. A. M.; CURTI, N. Variation of properties of two contrasting Oxisols enhanced by pXRF and Vis-NIR. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 115, 103748, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2022.103748>.

BÓCOLI, F. A.; SILVA, S. H. G.; AVANZI, J. C.; SILVA, B. M.; FARIA, V. L. de; TOTTI, M. C. V.; INDA, A. V.; FROSI, G.; LIMA, S. de S. F.; UEZU, A.; CARNEIRO, M. A. C.; OTTONI, M. V.; CURTI, N. Paleosol marked by contrasting formation processes: A pilot study using digital morphometrics in Southeastern Brazil. **Catena**, v. 234, p. 107550, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2023.107550>.

BORGES, C. S.; WEINDORF, D. C.; CARVALHO, G. S.; GUILHERME, L. R. G.; TAKAYAMA, T.; CURTI, N.; LIMA, G. J. E. O.; RIBEIRO, B. T. Foliar elemental analysis of Brazilian crops via portable X-ray fluorescence spectrometry. **Sensors**, v. 20, p. 2509-2525, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/s20092509>.

CHATTERJEE, S.; HARTEMINK, A. E.; TRIANTAFILIS, J.; DESAI, A. R.; SOLDAT, D.; ZHU, J.; TOWNSEND, P. A.; ZHANG, Y.; HUANG, J. Characterization of field-scale soil variation using a stepwise multi-sensor fusion approach and a cost-benefit analysis. **Catena**, v. 201, 105190, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105190>.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução n° 420**, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2017/09/resolucao-conama-420-2009-gerenciamento-de-acs.pdf>. Acesso em: 09 de out. 2023

DEMATTÊ, J. A. M.; TERRA, F. da S.; BELLINASSO, H.; POPPIEL, R. R.; MARQUES JÚNIOR, J.; BRAZ, K. F.; MILORI, D. M. B. P.; VILLAS-BOAS, P. R.; GUIMARÃES, C. C. B.; SILVA, S. H. G.; CAMPOS, J. R. da R.; TAVARES, T. R. Fundamentos do sensoriamento próximo de solos. In: SOUZA-FILHO, L. F., SILVA, R. C. da; CÉSAR, F. R. C. F.; SOUZA, C. M. M. (ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: SBCS, 2021, p. 413-486.

DIJAIR, T. S. B.; SILVA, F. M.; TEIXEIRA, A. F. dos S.; SILVA, S. H. G.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N. Correcting field determination of elemental contents in soils via portable X-ray fluorescence spectrometry. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 44, e002420, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/1413-7054202044002420>.

DUDA, B. M.; WEINDORF, D. C.; CHAKRABORTY, S.; LI, B.; MAN, T.; PAULETTE, L.; DEB, S. Soil characterization across catenas via advanced proximal sensors. **Geoderma**, v. 298, p. 78-91, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.03.017>.

FARIA, Á. J. G. de; SILVA, S. H. G.; LIMA, L. C. A.; ANDRADE, R.; BOTELHO, L.; MELO, L. C. A.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N. Rapid elemental prediction of heterogeneous tropical soils from pXRF data: a comparison of models via linear regressions and machine learning algorithms. **Soil Research**, v. 61, p. 598-615, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1071/sr22168>.

- GOZUKARA, G.; ZHANG, Y.; HARTEMINK, A. E. Using pXRF and vis-NIR spectra for predicting properties of soils developed in loess. **Pedosphere**, v. 32, p. 602-615, 2022. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(21\)60092-9](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(21)60092-9).
- HARTEMINK, A. E.; MINASNY, B. Towards digital soil morphometrics. **Geoderma**, v. 230-231, p. 305-317, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.03.008>.
- HARTEMINK, A. E.; ZHANG, Y.; BOCKHEIM, J. G.; CURTI, N.; SILVA, S. H. G.; GRAUER-GRAY, J.; LOWE, D. J.; KRASILNIKOV, P. Soil horizon variation: A review. **Advances in Agronomy**, v.160, p. 125-185, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2019.10.003>.
- HENGL, T.; MENDES de JESUS, J.; HEUVELINK, G. B. M.; RUIPEREZ GONZALEZ, M.; KILIBARDA, M.; BLAGOTIĆ, A.; SHANGGUAN, W.; WRIGHT, M. N.; GENG, X.; BAUER-MARSCHALLINGER, B.; GUEVARA, M. A.; VARGAS, R.; MACMILLAN, R. A.; BATJES, N.H.; LEENAARS, J. G. B.; RIBEIRO, E.; WHEELER, I.; MANTEL, S.; KEMPEN, B. SoilGrids250m: Global ridded soil information based on machine learning. **Plos One**, v. 12, n. 2, e0169748, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0169748>.
- MANCINI, M.; ANDRADE, R.; SILVA, S. H. G.; RAFAEL, R. B. A.; MUKHOPADHYAY, S.; LI, B.; CHAKRABORTY, S.; GUILHERME, L. R. G.; ACREE, A.; WEINDORF, D. C.; CURTI, N. Multinational prediction of soil organic carbon and texture via proximal sensors. **Soil Science Society of America Journal**, v. 88, p. 8-26, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1002/saj2.20593>.
- MANCINI, M.; SILVA, S. H. G.; HARTEMINK, A. E.; ZHANG, Y.; FARIA, A. J. G.; SILVA, F. M.; INDA, A. V.; CURTI, N. Formation and variation of a 4.5 m deep Oxisol in southeastern Brazil. **Catena**, v. 206, p. 105492, 2021. DOI: [10.1016/j.catena.2021.105492](https://doi.org/10.1016/j.catena.2021.105492).
- MANCINI, M.; WEINDORF, D. C.; SILVA, S. H. G.; CHAKRABORTY, S.; TEIXEIRA, A. F. DOS S.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N. Parent material distribution mapping from tropical soils data via machine learning and portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry in Brazil. **Geoderma**, v. 354, p. 113885, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113885>.
- MCCOMB, J. Q.; STREET, L.; ROGERS, C. Rapid Screening of Heavy Metals and Trace Elements in Environmental Samples Using Portable X-ray Fluorescence Spectrometer, A Comparative Study. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 225, p. 1-16, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11270-014-2169-5>.
- MCGLADDERY, C.; WEINDORF, D. C.; CHAKRABORTY, S.; LI, B.; PAULETTE, L.; PODAR, D.; PEARSON, D.; KUSI, N. Y. O.; DUDA, B. Elemental assessment of vegetation via portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry. **Journal of Environmental Management**, v. 210, p. 210-225, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.003>.
- MCKENZIE, N.; RYAN, P. J. Spatial prediction of soil properties using environmental correlation. **Geoderma**, v. 89, p. 67-94, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(98\)00137-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(98)00137-2).
- MOORE, I. D.; GESSLER, P. E.; NIELSEN, G. A.; PETERSON, G. A. Soil Attribute Prediction Using Terrain Analysis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 57, p. 443-452 1993. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj1993.572NPb>.
- MUKHOPADHYAY, S.; CHAKRABORTY, S.; BHADORIA, P. B. S.; LI, B.; WEINDORF, D. C. Assessment of heavy metal and soil organic carbon by portable X-ray fluorescence spectrometry and NixPro™ sensor in landfill soils of India. **Geoderma Regional**, v. 20, e00249, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2019.e00249>.
- PAULETTE, L.; MAN, T.; WEINDORF, D. C.; PERSON, T. Rapid assessment of soil and contaminant variability via portable x-ray fluorescence spectroscopy: Copșa Mică, Romania. **Geoderma**, v. 243-244, p. 130-140, 2015. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.12.025>.
- PEINADO, F. M.; RUANO, S. M.; GONZÁLEZ, M. G. B.; MOLINA, C. E. A rapid field procedure for screening trace elements in polluted soil using portable X-ray fluorescence (PXRF). **Geoderma**, v. 159,p. 76-82, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.06.019>.
- PELEGRINO, M. H. P.; SILVA, S. H. G.; DE FARIA, Á. J. G.; MANCINI, M.; TEIXEIRA, A. F. dos S.; CHAKRABORTY, S.; WEINDORF, D. C.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N. Prediction of soil nutrient content via pXRF spectrometry and its spatial variation in a highly variable tropical area. **Precision Agriculture**, v. 22, p. 1-17, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11119-021-09825-8>.
- PELEGRINO, M. H. P.; WEINDORF, D. C.; SILVA, S. H. G.; de MENEZES, M. D.; POGGERE, G. C.; GUILHERME, L. R. G.; CURTI, N. Synthesis of proximal sensing, terrain analysis, and parent material information for available micronutrient prediction in tropical soils. **Precision Agriculture**, v. 20, p. 746-766, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11119-018-9608-z>.
- QU, M.; GUANG, X.; LIU, H.; ZHAO, Y.; HUANG, B. Additional sampling using in-situ portable X-ray fluorescence (PXRF) for rapid and high-precision investigation of soil heavy metals at a regional scale. **Environmental Pollution**, v. 292, p. 118324, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118324>.
- QU, M.; WANG, Y.; HUANG, B.; ZHAO, Y. Spatial uncertainty assessment of the environmental risk of soil copper using auxiliary portable X-ray fluorescence spectrometry data and soil pH. **Environmental Pollution**, v. 240, p. 18-190, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.118>.

- RAVANSARI, R.; LEMKE, L. D. Portable X-ray fluorescence trace metal measurement in organic rich soils: pXRF response as a function of organic matter fraction. **Geoderma**, v. 319, p. 175-184, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.01.011>.
- RAWAL, A.; CHAKRABORTY, S.; LI, B.; LEWIS, K.; GODOY, M.; PAULETTE, L.; WEINDORF, D.C. Determination of base saturation percentage in agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometer. **Geoderma**, v. 338, p. 375-382, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.12.032>.
- RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B. de; CORRÊA, G. F.; KER, J. C. **Pedologia base para distinção de ambientes**. 6th ed. Lavras: Editora UFLA, 2014.
- RIBEIRO, B. T.; WEINDORF, D. C.; BORGES, C. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Foliar analysis via portable X-ray fluorescence spectrometry: Experimental considerations. **Spectrochimica Acta - Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 186, p. 106320, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106320>.
- RIBEIRO, B. T.; WEINDORF, D. C.; SILVA, B. M.; TASSINARI, D.; AMARANTE, L. C.; CURI, N.; GUIMARÃES GUILHERME, L. R. The influence of soil moisture on oxide determination in tropical soils via portable X-ray fluorescence. **Soil Science Society of America Journal**, v. 82, p. 632-644, 2018. DOI: <https://doi.org/10.2136/sssaj2017.11.0380>.
- 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. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.03.055>.
- SANTANA, M. L. T.; RIBEIRO, B. T.; SILVA, S. H. G.; POGGERE, G. C.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer. **Soil Research**, v. 56, 648-655, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1071/SR18099>.
- SANTOS, H. G.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C.; OLIVEIRA, V. A.; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A.; ARAUJO FILHO, J. C.; OLIVEIRA, J. B.; CUNHA, T. J. F. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018.
- SCHAETZL, R. J.; ANDERSON, S. **Soil: genesis and geomorphology**. New York: Cambridge University Press, 2005.
- SILVA, E. A.; WEINDORF, D. C.; SILVA, S. H. G.; RIBEIRO, B. T.; POGGERE, G. C.; CARVALHO, T. S.; GONÇALVES, M. G. M.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Advances in Tropical Soil Characterization via Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry. **Pedosphere**, v. 29, p. 468-482, 2019. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(19\)60815-5](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(19)60815-5).
- SILVA, S. H. G.; ANDRADE, R.; ROSADO, L. R.; CURCIO, G. R.; GOMES, J. B. V.; DEBRINO, M. A.; KACHAROUSKI, M.; JÚNIOR, D. P. F.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Predição de atributos de solos das Bacias Hidrográficas Paraná 3 e parte da Piquiri de maneira ágil, acurada, com baixo custo e sem geração de efluentes químicos, com apoio de fluorescência de raios-X portátil e de variáveis obtidas em campo 1 Lucas R. **Boletim técnico**, v.1, p. 1-24, 2023.
- SILVA, S. H. G.; HARTEMINK, A. E.; TEIXEIRA, A. F. dos S.; INDA, A. V.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Soil weathering analysis using a portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometer in an Inceptisol from the Brazilian Cerrado. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 27-37, 2018a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.028>.
- SILVA, S. H. G.; POGGERE, G. C.; MENEZES, M. D.; CARVALHO, G. S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Proximal sensing and digital terrain models applied to digital soil mapping and modeling of Brazilian Latosols (Oxisols). **Remote Sensing**, v. 8, p. 614-635, 2016. DOI: <https://doi.org/10.3390/rs8080614>.
- SILVA, S. H. G.; RIBEIRO, B. T.; GUERRA, M. B. B.; de CARVALHO, H. W. P.; LOPES, G.; CARVALHO, G. S.; GUILHERME, L. R. G.; RESENDE, M.; MANCINI, M.; CURI, N.; RAFAEL, R. B. A.; CARDELLI, V.; COCCO, S.; CORTI, G.; CHAKRABORTY, S.; LI, B.; WEINDORF, D. C. pXRF in tropical soils: Methodology, applications, achievements and challenges. **Advances in Agronomy**, v. 167, p. 1-62, 2021a. DOI: <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.12.001>.
- SILVA, S. H. G.; SILVA, E. A.; POGGERE, G. C.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Tropical soils characterization at low cost and time using portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF): Effects of different sample preparation methods. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 42, 80-92, 2018b. DOI: <https://doi.org/10.1590/1413-70542018421009117>.
- SILVA, S. H. G.; SILVA, E. A.; POGGERE, G. C.; JUNIOR, A. L. de P.; GONÇALVES, M. G. M.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Modeling and prediction of sulfuric acid digestion analyses data from PXRF spectrometry in tropical soils. **Scientia Agricola**, v. 77, p. e20180132, 2020a.
- SILVA, S. H. G.; WEINDORF, D. C.; FARIA, W. M.; PINTO, L. C.; MENEZES, M. D.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Proximal sensor-enhanced soil mapping in complex soil-landscape areas of Brazil. **Pedosphere**, v. 31, p. 615-626, 2021b. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(21\)60007-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(21)60007-3).
- SILVA, S. H. G.; WEINDORF, D. C.; PINTO, L. C.; FARIA, W. M.; ACERBI JUNIOR, F. W.; GOMIDE, L. R.; de MELLO, J. M.; de PÁDUA JUNIOR, A. L.; de SOUZA, I. A.; TEIXEIRA, A. F. dos S.; GUILHERME, L. R. G.; CURI, N. Soil texture prediction in tropical

- soils: A portable X-ray fluorescence spectrometry approach. **Geoderma**, v. 362, p. 114136, 2020b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114136>.
- STOCKMANN, U.; CATTLE, S. R.; MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B. Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis. **Catena**, v. 139, p. 220-231, 2016a. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2016.01.007>.
- STOCKMANN, U.; JANG, H. J.; MINASNY, B.; MCBRATNEY, A. B. The effect of soil moisture and texture on Fe concentration using portable X-ray fluorescence spectrometers. In: HARTEMINK, A. E.; MINASNY, B. (ed.). **Digital soil morphometrics**. New York: Springer, 2016b. p. 63-72.
- SUH, J.; LEE, H.; CHOI, Y. A rapid, accurate, and efficient method to map heavy metal-contaminated soils of abandoned mine sites using converted portable XRF data and GIS. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 13, p. 1191, 2016. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph13121191>
- SUN, F.; BAKR, N.; DANG, T.; PHAM, V.; WEINDORF, D. C.; JIANG, Z.; LI, H.; WANG, Q. B. Enhanced soil profile visualization using portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry. **Geoderma**, v. 358, 113997, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113997>.
- TAVARES, T. R.; MOLIN, J. P.; HAMED JAVADI, S.; de CARVALHO, H. W. P.; MOUAZEN, A. M. Combined use of vis-nir and xrf sensors for tropical soil fertility analysis: Assessing different data fusion approaches. **Sensors**, v. 21, p. 1-23, 2021. DOI: <https://doi.org/10.3390/s21010148>.
- TAVARES, T. R.; MOLIN, J. P.; NUNES, L. C.; ALVES, E. E. N.; MELQUIADES, F. L., CARVALHO, H. W. P. De; MOUAZEN, A. M. Effect of x-ray tube configuration on measurement of key soil fertility attributes with XRF. **Remote Sensing**, v. 12, p. 963–983, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/rs12060963>.
- TEIXEIRA, A. F. dos S.; PELEGRINO, M. H. P; FARIA, W. M.; SILVA, S. H. G.; GONÇALVES, M. G. M.; ACERBI JÚNIOR, F. W.; GOMIDE, L. R.; PÁDUA JÚNIOR, A. L.; de SOUZA, I. A.; CHAKRABORTY, S.; WEINDORF, D. C.; GUILHERME, L. R. G; CURI, N. Tropical soil pH and sorption complex prediction via portable X-ray fluorescence spectrometry. **Geoderma**, v. 361, 114132, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114132>.
- TEIXEIRA, A. F. do S.; SILVA, S. H. G.; SOARES de CARVALHO, T.; SILVA, A. O.; AZARIAS GUIMARÃES, A.; de SOUZA MOREIRA, F. M. Soil physicochemical properties and terrain information predict soil enzymes activity in phytophysiognomies of the Quadrilátero Ferrífero region in Brazil. **Catena**, v. 199, 105083, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.105083>.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 6200**. Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. Washington, D.C.: EPA, 2007.
- VAN DER ENT, A.; ECHEVARRIA, G.; POLLARD, A. J.; ERSKINE, P. D. X-Ray Fluorescence Ionomics of Herbarium Collections. **Scientific Reports**, v. 9, p. 4-8, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40050-6>
- VAN DER ZEE, L.; CORZO REMIGIO, A.; CASEY, L. W.; PURWADI, I.; YAMJABOK, J.; VAN DER ENT, A.; KOOTSTRA, G.; AARTS, M. G. M. Quantification of spatial metal accumulation patterns in *Noccaea caerulea* by X-ray fluorescence image processing for genetic studies. **Plant Methods**, v. 17, p. 1-16, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1186/s13007-021-00784-9>
- VASQUES, G. M.; RODRIGUES, H. M.; COELHO, M. R.; BACA, J. F. M.; DART, R. O.; OLIVEIRA, R. P.; TEIXEIRA, W. G.; CEDDIA, M. B. Field proximal soil sensor fusion for improving high-resolution soil property maps. **Soil Systems**, v. 4, p. 1-22, 2020. DOI: <https://doi.org/10.3390/soilsystems4030052>
- VISCARRA ROSSEL, R. A.; BOUMA, J. Soil sensing: A new paradigm for agriculture. **Agricultural Systems**, v. 148, p. 71-74, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.agsy.2016.07.001>
- WEINDORF, D. C.; BAKR, N.; ZHU, Y. Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. **Advances in Agronomy**, v. 128, p. 1-45, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802139-2.00001-9>.
- WEINDORF, D.C., CHAKRABORTY, S., Portable x-ray fluorescence spectrometry analysis of soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 84, p. 1384-1392, 2020. DOI: <https://doi.org/10.2136/methods-soil.2015.0033>
- ZHANG, Y., HARTEMINK, A.E. Soil horizon delineation using vis-NIR and pXRF data. **Catena**, v. 180, p. 298-308, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2019.05.001>
- ZHOU, S.; WEINDORF, D. C.; CHENG, Q.; YANG, B.; YUAN, Z.; CHAKRABORTY, S. Elemental assessment of vegetation via portable X-ray fluorescence: Sample preparation and methodological considerations. **Spectrochimica Acta - Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 174, p. 105999, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105999>.