

**VIVIANE FLAVIANA CONDÉ**

**SENSORES PROXIMAIS NA DETERMINAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DO SOLO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientador: Elpídio Inácio Fernandes Filho

Coorientador: Márcio Rocha Francelino

**VIÇOSA - MINAS GERAIS  
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade  
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

C745s  
2022

Condé, Viviane Flaviana, 1991-  
Sensores proximais na determinação de características do  
solo / Viviane Flaviana Condé. – Viçosa, MG, 2022.  
1 tese eletrônica (127 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Elpídio Inácio Fernandes Filho.  
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,  
Departamento de Solos, 2022.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.471>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Solos - Cor. 2. Granulometria. 3. Espectroscopia de raio  
X. I. Fernandes Filho, Elpídio Inácio, 1963-. II. Universidade  
Federal de Viçosa. Departamento de Solos. Programa de  
Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. III. Título.

CDD 22. ed. 631.43

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB-6/2552

VIVIANE FLAVIANA CONDÉ

**SENSORES PROXIMAIS NA DETERMINAÇÃO DE CARACTERÍSTICAS DO SOLO**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 28 de julho de 2022.

Assentimento:



Viviane Flaviana Condé  
Autora



Elpídio Inácio Fernandes Filho  
Orientador

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas – UFV. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao Professor Elpídio Inácio Fernandes Filho agradeço pela orientação, por todo aprendizado e pelo convívio nesses últimos seis anos.

Agradeço ao Professor Márcio Rocha Francelino pela coorientação no mestrado e no doutorado, por todo apoio, sugestões e incentivo.

Agradeço ao pesquisador Waldir de Carvalho Júnior pela disponibilidade em participar da banca de defesa e também pelas contribuições e correções deste trabalho.

Agradeço ao professor Hidelblandi Farias de Melo pela amizade e por participar da banca de defesa. Foi uma alegria o tempo que convivemos.

Ao professor Frederico Cássio Moreira Martins agradeço todo incentivo desde a graduação. Obrigada por participar da banca de defesa e por sempre estar disposto a me ajudar.

Agradeço a todos os servidores do departamento de solos em especial ao amigo Júlio Cesar Nunes, Nayan Rodrigues de Andrade, Ana Carolina Pessoa Brandão Batista e Ramon Prata de Oliveira.

Agradeço a todas as pessoas que conheci no Labgeo em especial aos amigos Francisco, Tamires Partélli Correia, Mayara Daher de Paula, Raíza Moniz Faria, Gustavo Veloso, Rafael Gomes Siqueira Gomes e Lucas Vieira. O convívio com vocês me trouxe alegria e aprendizado.

Agradeço a Jéssica Ribeiro de Oliveira, Anifo Soares Mamudo Ibraimo, Jean Carlos Coelho Pacheco, Henrique de Andrade Cenachi por me acompanharem nas atividades do laboratório. Trabalhar com vocês foi gratificante.

Aos amigos queridos que conheci no doutorado, em especial a Flávia Ramos Ferrari, Kléver Cristiano Silveira, Gustavo Henrique da Silva, Rafael Biscotto Davila,

David Lukas de Arruda Silva e André Luiz Miranda. Sempre vou me recordar com alegria tudo o que vivemos nesses últimos quatro anos.

Agradeço aos meus pais, José e Francisca por me colocarem nesse mundo e por todo amor e compreensão. As minhas irmãs, Fabiana e Lidiana, sou grata pelo incentivo, força, amor e carinho. Agradeço por trazerem a esse mundo os meus sobrinhos Lucas, Heitor e Laura que nos enchem de alegria.

A Thays Vieira Bueno, minha amiga de tantas vidas, agradeço por todo amor, paciência e compreensão. Sou feliz por poder compartilhar essa existência com você. Seu apoio foi fundamental para a conclusão desse trabalho. Obrigada por não me deixar desistir.

A amiga Deise Machado Ferreira de Oliveira, minha primeira orientadora na graduação, agradeço por acreditar em mim e por partilharmos tantas memórias felizes.

A Tissiane Naraí Ferreira de Oliveira, minha querida amiga desde a início da graduação, sou grata por tudo o que já vivemos e ainda viveremos.

As amigas Rosângela Maria Barbosa, Camila Andressa Oliveira, Júlia Silva e Oliveira, Raíssa Rosa Garcia e Carine Rodrigues agradeço por todo apoio. O carinho que existe entre nós independe da distância.

A Ismael, Rafael, Daniel, Lúcio e Raquel e todos os seres de luz que estão sempre comigo, me protegendo, amparando e me dando forças para seguir meu caminho.

Agradeço a Viviane do passado por fazer certas escolhas que a Viviane do presente ainda não é capaz de entender, mas a Viviane do futuro entenderá.

Minha eterna gratidão a todos vocês!

Paz e luz!

“O solo é a fonte primeira de onde provêm todos os outros recursos, porque, em definitivo, esses recursos não são senão uma transformação dos produtos do solo. Por isso, é preciso entender pelos bens da terra tudo aquilo de que o homem pode desfrutar neste mundo.” (Allan Kardec)

## RESUMO

CONDÉ, Viviane Flaviana, DSc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2022. **Sensores proximais na determinação de características do solo**. Orientador: Elpídio Inácio Fernandes Filho. Coorientador: Márcio Rocha Francelino

O uso de sensores proximais é uma promissora estratégia metodológica na determinação de diversas características do solo. A cor do solo é geralmente determinada a partir da comparação de uma amostra de solo com a carta de cores de Munsell. Instrumentos de medida espectral realizam leituras de cores com rapidez e simplicidade. A fluorescência de raios X é uma técnica que permite análise quantitativa multielementar e pode ser aplicada a diversos tipos de amostra exigindo preparo mínimo. A tese foi dividida em dois capítulos. No primeiro capítulo o objetivo foi estabelecer metodologias para determinação de cores do solo utilizando sensor de cores Nix™ Pro 2. O experimento avaliou a influência do tamanho da partícula, o preparo de amostras (uso de películas plásticas), tipo de recipiente (translúcido e opaco) e configuração de ângulo de leitura ( $2^\circ$  e  $10^\circ$ ). Concluiu-se que o uso de película plástica entre a amostra de solo e o sensor é fundamental para a menor variação dos resultados. Recipientes opacos são eficientes para acondicionar o material em análise. No ângulo de abertura do sensor em  $10^\circ$  os resultados apresentaram menor variação. No segundo capítulo o objetivo foi avaliar o efeito do tamanho da partícula e do preparo de amostras de solo para análise quantitativa dos teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , em fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). Foram utilizadas 18 amostras de solos secas ao ar, peneiradas em quatro tamanhos das partículas e duas formas de preparo (pó e pastilha). Fez-se as análises de ataque sulfúrico e leituras em  $\mu\text{ED-XRF}$ . Concluiu-se que a  $\mu\text{ED-XRF}$  tem potencial para otimizar as determinações de elementos do solo, contudo, a forma de preparo e tamanho da partícula influenciam diretamente nas médias de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Não houve uma relação direta entre os valores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  obtidos com  $\mu\text{ED-XRF}$  e ataque sulfúrico.

Palavras-chave: Sensores proximais. Cor do solo.  $\mu\text{ED-XRF}$ . Granulometria

## ABSTRACT

CONDÉ, Viviane Flaviana, DSc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2022. **Proximal sensors in determining soil characteristics**. Adviser: Elpídio Inácio Fernandes Filho. Co-adviser: Márcio Rocha Francelino.

Using of proximal sensors is a promising methodological strategy in the determination of several soil characteristics. Soil color is usually determined by comparing a soil sample with the Munsell color chart. Spectral measurement instruments perform color readings quickly and simply. X-ray fluorescence is a technique that allows multi-element quantitative analysis and can be applied to many types of samples requiring minimal preparation. This thesis was divided into two chapters. In the first chapter, the objective was to establish methodologies for soil color determination using Nix™ Pro 2 color sensor. The experiment evaluated the influence of particle size, sample preparation (use of plastic films), type of container (translucent and opaque) and reading angle configuration ( $2^\circ$  and  $10^\circ$ ). It was concluded that the use of plastic film between the soil sample and the sensor is essential for the smallest variation in the results. Opaque containers are efficient for storing the material under analysis. At the sensor opening angle of  $10^\circ$ , the results showed less variation. In the second chapter, the objective was to evaluate the effect of particle size and soil sample preparation for quantitative analysis of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  contents, in micro X-ray fluorescence ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). 18 air-dried soil samples were used, sieved into four granulometries and two preparation methods (powder and pastille). Sulfuric attack analysis and  $\mu\text{ED-XRF}$  readings were performed. It was concluded that the  $\mu\text{ED-XRF}$  has the potential to optimize the determination of soil elements, however, the form of preparation and particle size directly influence the means of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ . There was no direct relation between the values of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  obtained with  $\mu\text{ED-XRF}$  and sulfuric attack.

Keywords: Proximal sensors. Soil color.  $\mu\text{ED-XRF}$ . Granulometry.

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL .....	10
REFERÊNCIAS .....	13
CAPÍTULO I .....	15
SENSOR NIX <sup>TM</sup> PRO 2: DETERMINANDO A COR DO SOLO .....	15
RESUMO.....	16
ABSTRACT .....	17
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. MATERIAL E MÉTODOS .....	19
2.1. Aquisição e preparo de amostras.....	20
2.2. Sensor Nix <sup>TM</sup> Pro: configurações do equipamento e leituras .....	20
2.3. Determinação da cor do solo no sistema Munsell de cores a partir de valores de RGB .....	23
2.4. Experimento I: Influência do tamanho da partícula na determinação da cor do solo .....	24
2.5. Experimento II: Definição do preparo ideal de amostra – uso de película e configuração de ângulo de leitura do equipamento .....	24
2.6. Experimento III: Determinação do recipiente (translúcido e opaco) e configuração de ângulo de leitura do equipamento .....	25
3. RESULTADOS .....	26
3.1. Experimento I: Influência do tamanho da partícula na determinação da cor do solo .....	26
3.2. Experimento II: Definição do preparo ideal de amostra – uso de película e configuração de ângulo de leitura do equipamento .....	39
3.3. Experimento III: Determinação do recipiente (translúcido e opaco) e configuração de ângulo de leitura do equipamento .....	53
4. DISCUSSÃO.....	66

5. CONCLUSÕES.....	68
REFERENCIAS.....	69
CAPÍTULO II .....	72
PREPARO DE AMOSTRAS DE SOLO PARA ANÁLISE EM FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	72
RESUMO.....	73
ABSTRACT .....	74
1 INTRODUÇÃO.....	75
2 MATERIAL E MÉTODOS .....	77
2.1 Preparo das amostras de solo para análise .....	77
2.2 Análises com fluorescência de raios-X.....	77
2.3 Análises laboratoriais .....	78
2.4 Análise de variância, teste de médias e correlação .....	78
2.5 Elaboração de modelos de predição .....	79
3 RESULTADOS .....	80
3.1. Análise descritiva .....	82
3.2. Análise de correlação.....	99
3.3. Análise de variância .....	101
3.4. Teste de médias.....	103
3.5 Modelos de predição .....	110
5. DISCUSSÃO .....	119
6. CONCLUSÕES .....	124
REFERÊNCIAS.....	124
CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	127

## INTRODUÇÃO GERAL

Os métodos convencionais para determinação de características e atributos químicos do solo são destrutivos, onerosos, trabalhosos, e em sua maioria requerem o uso de reagentes poluentes ao meio ambiente e tóxicos aos seres humanos. É cada vez maior a busca por alternativas que possibilitem determinar características do solo, garantindo a integridade física dos operadores, de forma ambientalmente segura, economicamente viável, visando tornar o trabalho mais rápido e operacional. Neste sentido, técnicas de sensoriamento proximal vêm sendo estudadas como uma possível alternativa

A cor do solo está relacionada a diversas propriedades tais como presença de ferro, matéria orgânica, condições de drenagem e textura (DEMATTÊ et al., 2011; MORITSUKA et al., 2014, 2019). Para a definição de cores com finalidade de classificação de solos utiliza-se a *Munsell Soil Color Charts* (MSCC), desenvolvida por Albert Henry Munsell em 1898, composta geralmente por nove matizes variando do cinza ao amarelo (Gley 1, Gley2, 10R, 2,5YR, 5YR, 7,5YR, 10YR, 2,5Y, 5Y) que correspondem a faixa de cores mais comuns dos solos do mundo. Na MSCC o matiz está especificado no canto superior de cada página representado pela inicial das cores e precedidos de números que variam em quatro níveis (2,5; 5; 7,5; 10), o valor é especificada na escala vertical da página e geralmente iniciam com valor 2 e variam até 8 e croma está na escala horizontal, geralmente variando de 1 a 8 (MUNSELL, 1905; “Munsell Color Copyright”, 2021; SANTOS, H. G. dos et al., 2018; SANTOS, R. D. dos et al., 2015).

O matiz refere-se ao espectro dominante da cor. As cores primárias (vermelho, amarelo e azul) e as secundárias (verde e roxo) foram as cores escolhidas para serem os matizes principais. Os tons foram dispostos em um círculo e cada matiz pode ser misturado com a mesma quantidade de matizes vizinhos para criar matizes intermediários e a cor é definida pela quantidade de cada matiz principal que contém. Uma cor composta apenas de um matiz principal receberia um número 5 (MUNSELL, 1905; “Munsell Color Copyright”, 2021; SANTOS, R. D. dos et al., 2015).

Antes da teoria das cores de Munsell a intensidade da cor era definida como saturação, contudo, Munsell considerou ser apropriado dividir a saturação em duas dimensões diferentes: valor e croma. O valor de uma cor relaciona-se ao quanto de

preto ou branco a cor contém, a tonalidade da cor. É uma escala de valores do preto ao branco, com vários tons de cinza, baseada em experimentos da resposta visual humana à cor. Preto absoluto tem valor 0, o branco absoluto valor de 10 e o cinza médio um valor de 5. Um cinza entre o cinza médio e o preto teria um valor de 2,5. O cinza médio é visualmente percebido como tendo quantidades iguais de preto e branco, e assim por diante para outros tons de cinza (MUNSELL, 1905; “Munsell Color Copyright”, 2021; SANTOS, R. D. dos et al., 2015).

O croma é o que diferencia matizes puros de tons de cinza puros, refere-se a pureza da cor. O croma máximo de uma cor é determinado pelo matiz daquela cor. Uma cor com matiz amarelo, por exemplo, apresentará menos valores de croma do que uma cor com matiz roxo. Isso ocorre por causa da sensibilidade visual humana a diferentes matizes, o que demonstra como o sistema visual humano é modelado por meio da teoria da cor de Munsell. Os valores de croma variam de zero a 20, onde zero representa as cores neutras acinzentadas. Munsell ainda utilizou um *Spinning Top*, dispositivo semelhante à roda de cores giratória, para medir a relação entre croma e valor, o que o ajudou a criar modelos para cada etapa do croma e valor para cada matiz (MUNSELL, 1905; “Munsell Color Copyright”, 2021; SANTOS, R. D. dos et al., 2015).

Com o sistema Munsell as cores são organizadas em um espaço tridimensional, onde cada dimensão de uma cor pode ser alterada independentemente das demais. Uma das vantagens desse sistema é permitir a adição de novas cores, com a criação de cores intermediárias nos espaços entre duas cores, de forma que os valores das dimensões das outras cores não serão alterados. Outra vantagem é a sistematização e simplificação da nomenclatura pois cada cor recebe seus próprios valores, que podem ser considerados como coordenadas no espaço e a cor exata será conhecida. Com cada uma das dimensões definidas, é possível distinguir uma cor com base em sua notação Munsell. Por exemplo, a cor 2,5YR 2,5/4 está entre o vermelho e o amarelo-vermelho, porém mais próxima deste último, pois o valor de 2,5 que é mais próximo do preto e croma 4 (*Munsell soil color chart – MSCC*) (MUNSELL, 1905; “Munsell Color Copyright”, 2021).

É prático ter um sistema com cores visualmente espaçadas de forma uniforme, contudo, o espaço não é contínuo o que significa que há um número discreto de amostras, o que é uma limitação para o sistema de cores Munsell. O espaçamento entre as cores é muito grande e, por isso, é difícil definir os limites entre cores. Um

fator limitante em utilizar sistemas baseados na percepção humana é a luminosidade, já que a fonte de luz afeta a percepção da cor, além da subjetividade.

Instrumentos de medida espectral possibilitam determinar cores com precisão e existem diversos sensores de cores no mercado. O sensor de cores Nix <sup>TM</sup> Pro 2 é um sensor de baixo custo, do tipo proximal, ativo que emite feixe de luz com espectros da região do visível. Apresenta vantagens como seu pequeno tamanho que favorece o manuseio e transporte, facilidade e rapidez para operação e longa duração da bateria. O equipamento funciona por meio de um aplicativo instalado no *smartphone* e conexão *bluetooth*. Os dados coletados são armazenados diretamente no *smartphone* e há possibilidade de compartilhar os dados por *e-mail*, redes sociais ou diretamente na nuvem (“Nix Pro Color Sensor, versão 1.33”, 2020; “Nix Sensor”, 2021).

Outra característica dos solos importante para a classificação é a composição química. Os equipamentos de fluorescência de raios-X (XRF) são um recurso promissor em trabalhos de classificação, levantamento de solos e diagnósticos de diversos atributos químicos e mineralógicos. A XRF é um método não invasivo e não destrutivo, que permite determinar a composição elementar de diferentes materiais. Em solos, sensores XRF são utilizados como uma técnica direta para investigação da composição elementar e permite estimar atributos químicos, físicos, mineralógicos, elementos terras raras, conteúdo de metais pesados, dentre outros (RIBEIRO et al., 2017; STOCKMANN et al., 2016; TERRA et al., 2014).

Define-se radiação X como a radiação resultante da interação de partículas de alta energia (ou fótons) com a matéria. O princípio de funcionamento da XRF baseia-se na medição das intensidades dos raios-X característicos, emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando esta é excitada. O processo mais utilizado para excitação das partículas é por meio de tubos de raios-X. A XRF utiliza radiação primária para provocar emissão fluorescente na amostra. Os raios-X primários são produzidos no tubo do equipamento por diferença de potencial entre um cátodo e um ânodo. Quando a radiação incidente interage com a amostra, pode ocorrer absorção, emissão e espalhamento de radiação eletromagnética (RIBEIRO et al., 2017; SANTOS, E. S. et al., 2014; TERRA et al., 2014).

Quando uma partícula ou um fóton com alta energia atinge um elétron das camadas internas (camadas K e L, por exemplo) de um átomo, e a energia dessa partícula é maior que a energia de ligação do elétron no átomo, permitindo que o

elétron seja ejetado, com energia cinética, criando-se uma vacância. Para promover a estabilidade, há rearranjo eletrônico imediato por elétrons de camadas próximas. Com isso, há um excesso de energia que é manifestada na forma de emissão de raios-X, equivalente à diferença entre a energia inicial da partícula e a energia de ligação do elétron no átomo. Cada elemento libera determinadas energias neste processo. A intensidade da energia emitida é proporcional à quantidade do elemento na amostra, desta forma, pode-se inferir a respeito dos teores elementares (quantitativos) na amostra (RIBEIRO et al., 2017; SANTOS, E. S. et al., 2014; TERRA et al., 2014).

Equipamentos de bancada como a fluorescência de raios-X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu$ ED-XRF) apresentam como vantagens a precisão e possibilidade de realizar análises com diferentes configurações de energia, o que permite identificar elementos em baixa concentração e também a obtenção de resultados imediatos, com velocidade, facilidade de operação e mínimo ou nenhum preparo de amostra. Técnicas de caracterização de solos por fluorescência de raios - X vem sendo utilizada em todo mundo, porém, em países em desenvolvimento as pesquisas ainda são incipientes (RIBEIRO et al., 2017; SANTOS, E. S. et al., 2014; TERRA et al., 2014).

A tese foi dividida em dois capítulos. O primeiro capítulo teve por objetivo estabelecer metodologias para determinação de cores do solo utilizando sensor de cores Nix <sup>TM</sup> Pro 2 (Nix <sup>TM</sup> Pro 2, Nix Sensor Ltd., Hamilton, Ontário, Canadá (“Nix Sensor”, 2021) em condições de laboratório. No segundo capítulo, intitulado “preparo de amostras de solo para análise em fluorescência de raios-x” o objetivo foi avaliar o efeito do tamanho da partícula e do preparo de amostras de solo para análise quantitativa dos teores de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu$ ED - XRF) (modelo 1300, Shimadzu, Kyoto, Japão).

## REFERÊNCIAS

DEMATTE, J. A. M. et al. Quantificação de matéria orgânica do solo através de modelos matemáticos utilizando colorimetria no sistema Munsell de cores. **Bragantia**, v. 70, n. 3, p. 590–597, 30 set. 2011.

MORITSUKA, N. et al. Comparison of visual and instrumental measurements of soil color with different low-cost colorimeters. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 65, n. 6, p. 605–615, 2 nov. 2019.

\_\_\_\_\_. Soil color analysis for statistically estimating total carbon, total nitrogen and active iron contents in Japanese agricultural soils. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 60, n. 4, p. 475–485, 4 jul. 2014.

MUNSELL, A. H. **A color notation**. Copyright ed. Boston: [s.n.], 1905.

**Munsell Color Copyright**. Disponível em: <<https://munsell.com/about-munsell-color/>>. Acesso em: 1 abr. 2021.

**Nix Pro Color Sensor, versão 1.33**. Disponível em: <<https://play.google.com/store/apps/details?id=com.nix.nixsensor&hl=pt&gl=US>>. Acesso em: 2 abr. 2021.

**Nix Sensor**. Disponível em: <<https://www.nixsensor.com/>>. Acesso em: 2 abr. 2021.

RIBEIRO, B. T. et al. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, n. 3, p. 245–254, jun. 2017.

SANTOS, H. G. dos et al. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. rev ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018., 2018.

SANTOS, R. D. dos et al. **Manual de descrição e coleta de solos no campo**. 7<sup>a</sup> ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015.

SANTOS, E. S. et al. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X NA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 58, n. 12, p. 7250–7257, dez. 2014.

STOCKMANN, U. et al. Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis. **Catena**, v. 139, p. 220–231, 2016.

TERRA, J. et al. Análise Multielementar de solos: uma proposta envolvendo equipamento portátil de fluorescência de raios X. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n. 2, p. 207, 30 out. 2014.

## **CAPÍTULO I**

### **SENSOR NIX™ PRO 2: DETERMINANDO A COR DO SOLO**

## RESUMO

A cor do solo é geralmente determinada a partir da comparação de uma amostra de solo com a carta de cores de Munsell. Contudo, definições visuais estão sujeitas a subjetividade e a efeitos não controlados que podem comprometer os resultados levando a divergências na classificação de solos. Instrumentos de medida espectral permitem realizar leituras de cores com precisão, rapidez e simplicidade. Visto a necessidade de aprimorar técnicas utilizando sensores para determinação de cores em solos tropicais e as incertezas quanto ao preparo de amostras, o objetivo deste estudo foi estabelecer metodologias para determinação de cores do solo utilizando sensor de cores Nix™ Pro 2. O trabalho foi dividido em três experimentos e foram utilizadas 18 amostras de solos. O primeiro experimento avaliou a influência do tamanho da partícula na determinação da cor do solo. As amostras foram fracionadas em quatro tamanho da partícula e analisadas com Nix™ Pro 2. O segundo experimento avaliou o preparo de amostras: análises com amostras de solo solto e uso de películas plásticas (plástico filme de PVC e plástico microfilme), e também configuração de ângulo de leitura do equipamento (2° e 10°). No terceiro experimento avaliou-se o uso de recipientes (translúcido e opaco) e configuração de ângulo de leitura do equipamento (2° e 10°). Os valores de RGB (vermelho, verde e azul) obtidos nas análises com Nix™ Pro 2 foram convertidas para o padrão Munsell através de um script do software R. As análises estatísticas dos três experimentos foram realizadas com o teste de Scott-knott a 0,05 de significância e análise de componentes principais para as variáveis R, G, B, matiz, valor e croma. Concluiu-se que o uso de película plástica entre a amostra de solo e o sensor é fundamental para a menor variação dos resultados. Recipientes opacos como tampão de PVC são eficientes para acondicionar o material em análise. Com o ângulo de abertura do sensor em 10° os resultados apresentaram menor variação. O sensor de cores Nix™ Pro 2 tem potencial para otimizar a determinação da cor do solo, contudo os procedimentos analíticos exigem metodologia criteriosa para garantir a reprodutibilidade e repetibilidade.

Palavras-chave: sensores proximais, sistema de cores de Munsell, granulometria

## ABSTRACT

In general, the soil color has been defined from the comparison between a soil sample and a Munsell soil color chart. Nevertheless, visual definitions are subjected to subjectivity and non-control effects which could compromise the results causing differences in soil classification. Tools of spectral measurement allows performing color readings accurately, quickly and simply. Because of the need to improve techniques using sensors to determinate tropical soils color also the unsure about the sample preparation, the objective this study was to establish methodologies to soil color determination using Nix <sup>TM</sup> Pro 2 color sensor. This study was divided into three experiments. Also, 18 soil samples were used in these experiments. The first experiment evaluated the influence of particle size on soil color determination. For this, the samples used were subdivided into different granulometries and later analyzed with Nix <sup>TM</sup> Pro 2. The second experiment evaluated the sample preparation: analysis with loose soil samples and the use of plastic films (PVC plastic film and microfilm), and also the equipment reading angle configuration (2° and 10°). In the third experiment, the use of containers (translucent and opaque) and the equipment's reading angle configuration (2° and 10°) were evaluated. The RGB (red, green and blue) values obtained in the analyzes with Nix <sup>TM</sup> Pro 2 were converted to the Munsell standard through an R software script. Statistical analyzes of these three experiments were performed using the Scott-knott test at 0.05 significance and principal component analysis for the variables R, G, B, hue, value and chroma. It was concluded that for the use of plastic film between soil sample and sensor is essential for the smallest variation in the results. Opaque containers such as PVC pipe are efficient for storing the material under analysis. With the sensor opening angle at 10°, the results showed less variation. The Nix <sup>TM</sup> Pro 2 color sensor has the potential to optimize soil color determination, however analytical procedures require judicious methodology to ensure reproducibility and repeatability.

Keywords: proximal sensors, Munsell soil color chart, granulometry

## 1. INTRODUÇÃO

A cor do solo relaciona-se direta e indiretamente a outras propriedades como o teor de matéria orgânica, a presença e tipificação de óxidos de ferro, textura e condições de drenagem, por exemplo (DEMATTE et al., 2011; MORITSUKA et al., 2014; SANTOS, H. G. dos et al., 2018). É utilizada como propriedade diferencial na classificação de solos no nível categórico de Subordem para Latossolos, Argissolos e Nitossolos no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (SANTOS, H. G. dos et al., 2018), visto o caráter morfológico deste sistema. Durante a classificação de um perfil de solo, a cor é determinada no campo por comparação visual de amostras úmidas de solo, utilizando como padrão o sistema Munsell de cores (*Munsell soil color chart* – MSCC) (MUNSELL, 1905; SANTOS, H. G. dos et al., 2018; SANTOS, R. D. dos et al., 2015).

Definir a cor do solo visualmente é uma análise subjetiva e está sujeita a efeitos não controlados como as condições de luminosidade do ambiente, o ângulo de incidência dos raios solares, a superfície do solo que está sendo avaliado, a umidade da amostra e a diferença na percepção de cores por pessoas distintas. Esses condicionantes podem comprometer os resultados levando a divergências na classificação de solos (MANCINI et al., 2020; MORITSUKA et al., 2014, 2019).

Diversos estudos foram realizados buscando comparar o método visual de determinação de cores com a utilização de instrumentos de medida espectral, os quais permitem realizar leituras de cores com precisão e eliminar variáveis não controladas minimizando erros, tornando o processo mais eficiente simples e rápido, o que evidencia a importância de desenvolver instrumentos de campo e laboratório, e métodos analíticos que permitam determinações objetivas e precisas (DEMATTE et al., 2011; HOLMAN et al., 2018; MANCINI et al., 2020; MORITSUKA et al., 2014, 2019; SILVA et al., 2018).

Existem diversos sensores de cores disponíveis no mercado, de variados custos e modos de operação. Geralmente são sensores proximais, com iluminação acoplada, que quando energizados, emitem um feixe de luz com espectros da região do visível. Ao incidir sobre a amostra, parte da energia é absorvida e o sensor quantifica a energia refletida em valores de RGB (vermelho, verde e azul), que são convertidos para outros sistemas de cores. Contudo, ainda não há consenso no meio

científico quanto a padronizações e métodos de análise de cor do solo por sensores, tanto em campo quanto em condições de laboratório, visto que são métodos novos que requerem estudos para melhor definição.

Neste sentido, considerando a necessidade de aprimorar técnicas utilizando sensores para determinação de cores em solos tropicais e as incertezas quanto ao preparo de amostras, o objetivo deste estudo foi estabelecer metodologias para medição de cores do solo em laboratório, utilizando sensor de cores Nix™ Pro 2 (Nix™ Pro 2, Nix Sensor Ltd., Hamilton, Ontário, Canadá (“Nix Sensor”, 2021), com os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar implicações do efeito do tamanho das partículas das amostras de solo na determinação da cor do solo por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2;
- Determinar o preparo ideal de amostras de solo para leituras de cores em condições de laboratório utilizando o sensor de cores Nix™ Pro 2, especificamente:
  - a) avaliar a necessidade de utilização de películas protetoras (plástico microfilme e plástico filme de PVC) entre a amostra de solo e o sensor;
  - b) estabelecer a configuração ideal do ângulo de abertura do sensor (2º e 10º);
  - c) verificar se diferentes recipientes (opaco e translúcido) para acondicionamento da amostra durante a leitura influenciam a determinação da cor.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

O trabalho foi dividido em três experimentos, sendo:

- I. Influência do tamanho da partícula na determinação da cor do solo;
- II. Definição do preparo ideal de amostra – uso de películas e configuração de ângulo de leitura do equipamento;
- III. Determinação do preparo ideal de amostra – recipiente (translúcido e opaco) e configuração de ângulo de leitura do equipamento.

## **2.1. Aquisição e preparo de amostras**

Foram utilizadas 18 amostras de solos, de 14 perfis coletados para a Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos de 2020 (XIV RCC – Goiás e Tocantins) (Tabela 1) e cada ponto amostral foi classificado de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (SANTOS, H. G. dos et al., 2018).

Segundo o sistema de classificação de Köppen-Geiger simplificada por Setzer, o clima predominante dos estados de Goiás e Tocantins é do tipo Aw, clima tropical com estação seca no inverno, com temperatura média do mês mais frio acima de 18 °C e chuvas concentradas no verão (CARDOSO; MARCUZZO; BARROS, 2014; ROLDÃO; FERREIRA, 2019).

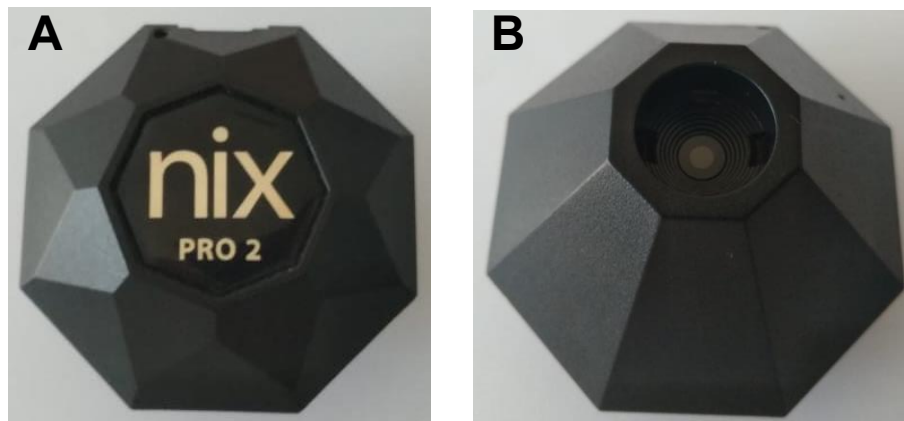
No preparo para análise, as amostras foram secas ao ar, trituradas em almofariz de ágata e peneiradas em peneira de inox com abertura de 2 mm (10 mesh) (para obtenção da terra fina seca ao ar - TFSA) (TEIXEIRA et al., 2017), 0,297 mm (50 mesh), 0,149 mm (100 mesh) e 0,074 mm (200 mesh). Todo volume de solo foi triturado até passar completamente pelas peneiras, de forma a obter um gradiente do diâmetro médio das frações para as 18 amostras em estudo.

## **2.2. Sensor Nix™ Pro: configurações do equipamento e leituras**

O sensor de cores Nix™ Pro 2 (Nix™ Pro 2, Nix Sensor Ltd., Hamilton, Ontário, Canadá) (Figura 1) é um sensor próximo, do tipo ativo e possui diodo emissor de luz (LED), que é um semicondutor, e quando energizado emite feixe de luz com espectros na região do visível. Na face inferior do equipamento há uma cavidade de 10 mm de profundidade, 15 mm de diâmetro, com bordas de 2,5 mm que, em contato com a amostra, impede a interferência de fontes de luz externa e também que a luz do sensor seja dissipada além do perímetro de análise. A calibração foi realizada pelo fabricante e o operador define as configurações de observador (ângulo de leitura) e de iluminação (“Nix Sensor”, 2021).

**Tabela 1:** Classificação textural e classes de solos dos perfis das amostras em estudo

Amostra	Horizonte	Profundidade (cm)	Textura			Classe textural	Classe de solo
			Areia	Silte	Argila		
			(g Kg <sup>-1</sup> )				
1	Bif2	78-120+	547	251	202	Franco argiloarenosa	PLINTOSSOLO HÁPLICO Distrófico
2	Btcf	70-122	113	211	676	Muito argilosa	PLINTOSSOLO PÉTRICO Concrecionário
3	Bwc3	100-140	157	210	633	Muito argilosa	PLINTOSSOLO PÉTRICO Concrecionário
4	Bi	10-23	476	342	182	Franca	CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico
5	C3	105-160+	948	12	40	Areia	NEOSSOLO QUARTZARÊNICO Órtico
6	Bw	33-57	752	91	157	Francoarenosa	LATOSSOLO AMARELO Distrófico
7	Bwc2	105-140	607	116	277	Franco-argiloarenosa	LATOSSOLO AMARELO Distrófico
8	Bt	49-93	158	233	609	Muito argilosa	ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico
9	Bif1	62-100	497	261	242	Franco-argiloarenosa	CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico
10	Bt2	69-115	120	207	673	Muito argilosa	NITOSSOLO VERMELHO Eutroférico
11	Bw2	86-132	330	181	489	Argila	LATOSSOLO VERMELHO Acriférico
12	CA	65-90	935	23	42	Areia	NEOSSOLO QUARTZARÊNICO Hidromórfico
13	2Ab	90-110	871	89	40	Areia	NEOSSOLO QUARTZARÊNICO Hidromórfico
14	Bi1	22 - 56	183	250	567	Argila	CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico
15	Bi2	56 - 80	217	274	509	Argila	CAMBISSOLO HÁPLICO Tb Distrófico
16	Bic	7 - 38	405	454	141	Franca	PLINTOSSOLO PÉTRICO Concrecionário
17	Btg1	41-53	71	447	482	Argilosiltosa	ARGISSOLO ACINZENTADO Ta Distrófico
18	3Btg4	76-88	181	360	459	Argila	ARGISSOLO ACINZENTADO Ta Distrófico



**Figura 1:** Nix <sup>TM</sup> Pro 2 (Nix <sup>TM</sup> Pro 2, Nix Sensor Ltd., Hamilton, Ontário, Canadá). (A) face superior; (B) face inferior. No centro da cavidade está o sensor e nas laterais os diodos emissores de luz (LED).

No processo de leitura, a luz incide sobre a amostra e reflete de maneira difusa, e a reflectância gerada, dentro do intervalo de comprimento de onda da região do visível (400 a 700 nm), é avaliada. A luz pode ser decomposta resultando em luzes monocromáticas e a radiação pode ser medida a cada comprimento de onda, gerando uma curva de distribuição do poder espectral da fonte luminosa dentro do espectro visível, sendo possível separar a luz conforme o seu comprimento de onda. Uma fonte de luz é um objeto físico capaz de emitir luz e um iluminante é um conjunto de números padrões que podem ou não representar exatamente uma fonte de luz física (MANCINI et al., 2020; “Nix Sensor”, 2021).

O Nix <sup>TM</sup> Pro 2 possui dois LEDs (diodo emissor de luz) como fonte de luz e iluminantes das séries A, C, D50, D55, D65, D75. Os iluminadores padrões A, C e D representam respectivamente a luz incandescente média (iluminação típica de filamentos de tungstênio doméstica), a luz natural média e as fases da luz natural do dia (em diferentes temperaturas de cores, desde 5.000K (D50) a 7.500K (D75)) (MANCINI et al., 2020; “Nix Sensor”, 2021). O equipamento foi configurado para todas as análises na condição de D50, luminosidade semelhante a luz do meio dia. O equipamento é utilizado por meio do aplicativo *Nix Pro Color Sensor* (“Nix Pro Color Sensor, versão 1.33”, 2020) disponibilizado pelo fabricante para sistema operacional Android e IOS, conectando-o ao smartphone via *Bluetooth* (“Nix Sensor”, 2021).

### 2.3. Determinação da cor do solo no sistema Munsell de cores a partir de valores de RGB

As cores são formadas a partir da combinação de cores primárias e secundárias. Existem diversos sistemas de cores e o sistema RGB é composto por três cores bases visíveis: vermelho (R), verde (G) e azul (B) e cada uma ocupa um eixo em um espaço tridimensional, onde a tonalidade varia para cada componente de 0 a 255. Com os três eixos, a origem expressa a cor preta (0,0,0), e o vértice (1,1,1) representa a cor branca. Cada ponto no espaço expressa uma cor distinta que é formada a partir da combinação das três cores bases. Neste estudo foram utilizados os valores de RGB para a determinação de cores de solo no sistema Munsell.

Os valores de RGB obtidos nas análises com Nix™ Pro 2 foram utilizados para calcular as cores em valores da carta de cores de Munsell (matiz, valor e croma) por meio do *software* R (R CORE TEAM, 2020b) e dos pacotes: aqp (BEAUDETTE; ROUDIER; BROWN, 2022), dplyr (WICKHAM et al., 2021), foreign (R CORE TEAM, 2020a), ggplot2 (WICKHAM et al., 2020), ggrepel (SLOWIKOWSKI et al., 2021), modest (PALLMANN, 2017), patchwork (PEDERSEN, 2020), readr (WICKHAM; HESTER; FRANCOIS, 2020), stringr (WICKHAM, 2019), WriteXLS (SCHWARTZ, 2021).

As análises estatísticas descritivas dos três experimentos foram realizadas com o teste de agrupamento de médias de Scott-knott a 0,05 de significância, utilizando o *software* Sisvar (FERREIRA, 2019) para as variáveis R, G, B, Matiz, Valor e Croma. Os gráficos foram plotados utilizando o *software* R (R CORE TEAM, 2020b) e os pacotes: dplyr (WICKHAM et al., 2021), ggplot2 (WICKHAM et al., 2020), readxl (WICKHAM; BRYAN, 2019).

Para estatística multivariada foi realizado análise de componentes principais (PCA) para todos os experimentos utilizando o *software* R (R CORE TEAM, 2020b) e os pacotes: dplyr (WICKHAM et al., 2021), factoextra (KASSAMBARA; MUNDT, 2020), FactoMineR (LE; JOSSE; HUSSON, 2008), ggplot2 (WICKHAM et al., 2020), ggrepel (SLOWIKOWSKI et al., 2021), readr (WICKHAM; HESTER; FRANCOIS, 2020).

## **2.4. Experimento I: Influência do tamanho da partícula na determinação da cor do solo**

As amostras foram secas ao ar, trituradas em almofariz de ágata e peneiradas em peneira de inox com abertura de 2 mm (10 mesh), 0,297 mm (50 mesh), 0,149 mm (100 mesh) e 0,074 mm (200 mesh). Aproximadamente 9 g de cada amostra foram acondicionadas em frasco porta amostra, de formato cilíndrico, com 23 mm de altura e 25 mm de diâmetro, de forma a possibilitar uma profundidade mínima para análise de 2 cm de solo. A superfície dos porta amostras foram cobertas com plástico filme de PVC (espessura: 15,0  $\mu\text{m}$ ) (HOLMAN et al., 2018)

O experimento foi conduzido em um fatorial 18 x 4 (18 amostras de solo e 4 tamanhos de partículas), com 15 repetições totalizando 1080 análises. Todas as amostras foram secas ao ar, analisadas nas mesmas condições de luminosidade (D50) e ângulo de abertura (10°).

## **2.5. Experimento II: Definição do preparo ideal de amostra – uso de película e configuração de ângulo de leitura do equipamento**

Aproximadamente 9 g de TFSA foram acondicionadas em frasco porta amostra, de formato cilíndrico (23 x 25 mm) permitindo a profundidade mínima de 2 cm de solo para análise.

Sabe-se que dispositivos com cavidades são suscetíveis a acumulação de detritos, principalmente em condições de campo, levando a desvio de dados que tendem a gerar erros. De forma a verificar se o contato entre a amostra de solo e o sensor acarreta alguma variação na obtenção dos resultados, foram realizados três preparos de amostra que consistiram na utilização de duas películas distintas sobre a superfície do solo (plástico microfilme (espessura: 4  $\mu\text{m}$ ) e plástico filme de PVC (espessura: 15  $\mu\text{m}$ ) e solo solto (sem nenhuma película).

O operador define nas configurações do aplicativo *Nix Pro Color Sensor* (“Nix Pro Color Sensor, versão 1.33”, 2020) o ângulo de abertura do sensor e, conseqüentemente, o tamanho do campo de visão. Existem dois tipos de padrão de ângulo de abertura do sensor Nix <sup>TM</sup> Pro, 2° e 10°. Neste estudo foram realizadas as

análises nos dois ângulos para verificar se há diferença entre os resultados (HOLMAN et al., 2018; MANCINI et al., 2020; “Nix Sensor”, 2021).

O experimento foi conduzido em um fatorial triplo 18 x 3 x 2 (18 amostras de solo, três preparos (plástico filme de PVC, plástico microfilme e solo solto) e duas configurações de ângulo de abertura (2º e 10º)), com 15 repetições totalizando 1620 análises. Todas as amostras foram secas ao ar, analisadas nas mesmas condições de tamanho da partícula (2 mm) e luminosidade (D50).

Entre as leituras nas amostras de solo solto, como houve contato direto das amostras com o sensor, foi feita a higienização do sensor com hastes de algodão embebida em isopropanol.

### **2.6. Experimento III: Determinação do recipiente (translúcido e opaco) e configuração de ângulo de leitura do equipamento**

Uma das possíveis limitações ao uso do sensor de cores Nix™ Pro 2 em solos pode estar relacionada ao acondicionamento da amostra durante as leituras. Meios translúcidos permitem a passagem da luz, o que pode implicar em perda de parte da energia emitida pelo sensor assim como na influência da iluminação externa. Em meios opacos ocorrem somente a reflexão e a absorção da luz emitida pelo sensor e a luz externa não penetra. Neste sentido, este experimento teve por objetivo verificar se diferentes recipientes (opaco e translúcido) para acondicionamento da amostra durante a leitura influenciam a determinação da cor de amostras de solo.

O experimento foi conduzido em um fatorial triplo 18 x 2 x 2 (18 amostras de solo, duas configurações de ângulo de abertura (2º e 10º) e dois recipientes: opaco (tampão de PVC) e translúcido (porta amostra)) (Figura 2) no tamanho da partícula de 2 mm, com 15 repetições totalizando 1080 análises. O porta amostra é de material translúcido, tem 23 mm de altura e 25 mm de diâmetro. O tampão de PVC tem 23 mm de altura e 30 mm de diâmetro. Todas as amostras foram analisadas nas mesmas condições de luminosidade (D50), secas ao ar e tamanho da partícula (2 mm).



**Figura 2:** Porta amostra à esquerda e tampão de PVC à direita na foto, recipientes utilizados no experimento III.

### 3. RESULTADOS

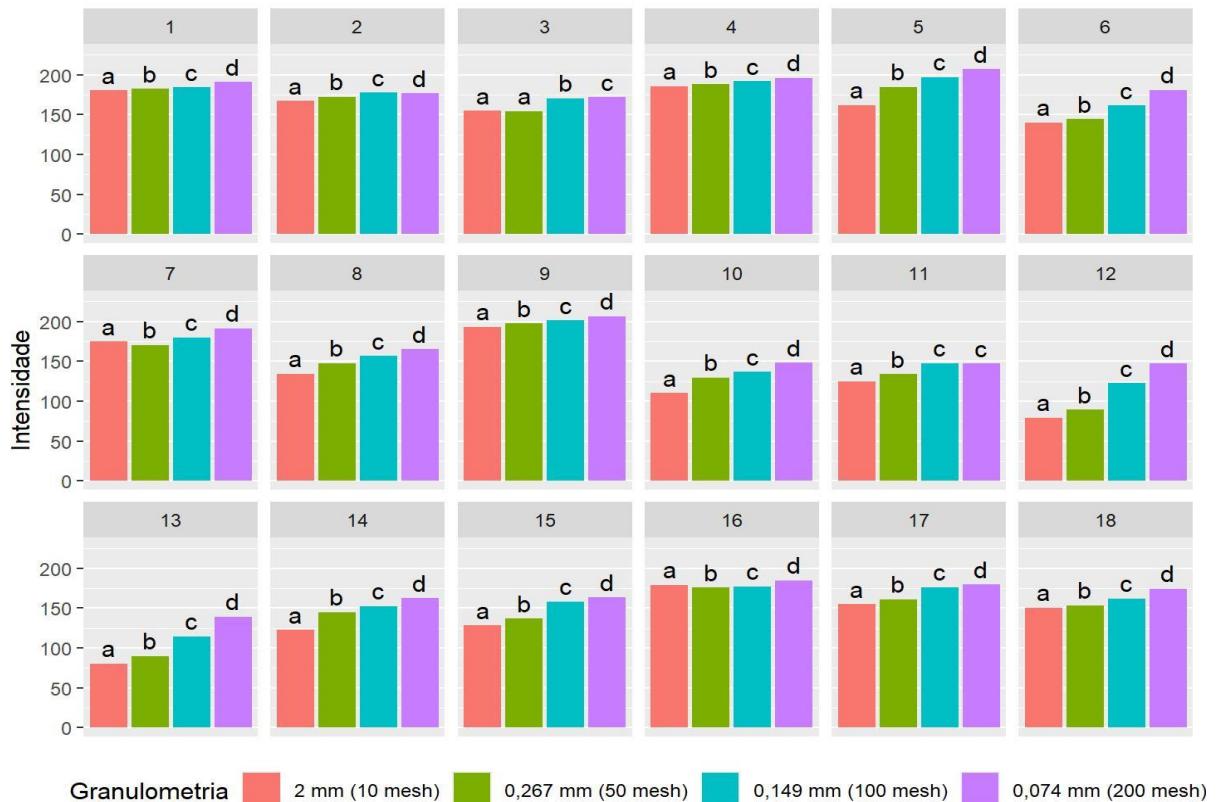
#### 3.1. Experimento I: Influência do tamanho da partícula na determinação da cor do solo

Pela análise do fatorial duplo (18 amostras de solo x 4 tamanhos das partículas) foi observado que o fator tamanho da partícula sobre as variáveis vermelho (R), verde (G) e azul (B) foi influenciado pelo fator amostras de solo. Ou seja, os dois fatores em estudo inter-relacionam-se. As médias dos dados do experimento I foram agrupadas utilizando o teste de Scott-knott a 0,05 de significância, em que médias agrupadas não diferem entre si.

Para a banda vermelho (R), no desdobramento de amostras de solo (ou seja, para cada amostra de solo foi analisado o fator tamanho da partícula), observou-se que, na amostra 3 as médias de 10 e 50 mesh foram agrupadas num mesmo grupo e na amostra 11 as médias de 100 e 200 mesh foram agrupadas (0,05 de significância pelo Scott-Knott) quanto a influência do tamanho da partícula nas amostras de solo (Figura 3). As demais amostras de solos apresentaram médias distintas entre si, não havendo agrupamentos dentro de tamanho da partícula.

Observou-se na Figura 3, que houve uma tendência de ocorrer aumento da média do valor de R com a redução do tamanho da partícula. A menor amplitude

observada entre as médias dos quatro tamanhos de partícula analisadas foi de 9,26 (na amostra de solo 16) e a maior amplitude de 67,6 (na amostra de solo 12). As amostras 12 e 13 apresentaram maior discrepância (amplitude > 59) entre os valores de 10 e 200 mesh. A amostra de solo 12 apresentou média para R de 79,66 em 10 mesh e 147,26 em 200 mesh. Já a amostra de solo 13 apresentou média para R de 80,13 em 10 mesh e 139,33 em 200 mesh.

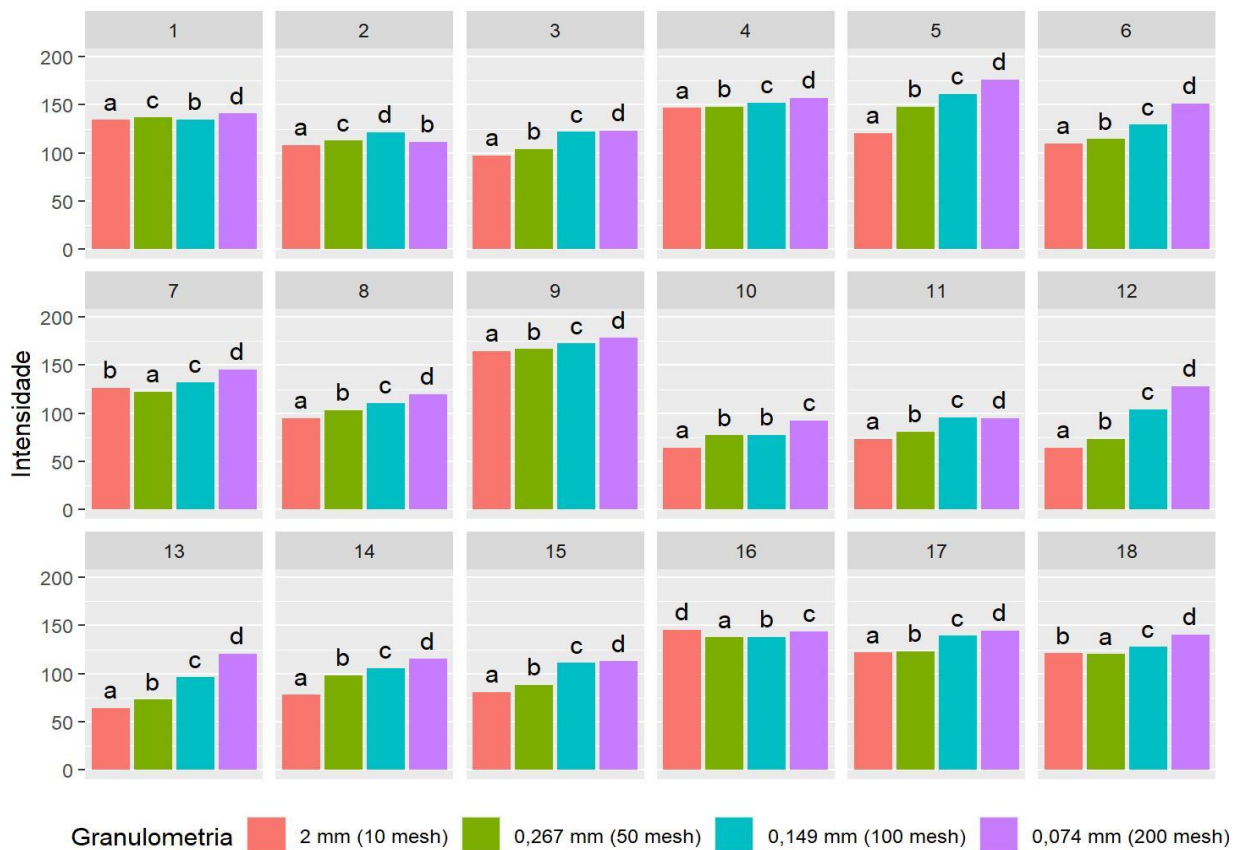


**Figura 3:** Médias dos valores de vermelho (R), obtidos por meio do sensor de cores Nix<sup>™</sup> Pro 2, das amostras de solos em quatro tamanhos das partículas (granulometrias). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Na banda verde (G) as médias das amostras de solo diferiram entre si quanto ao tamanho da partícula, exceto na amostra de solo 10 onde as médias de 50 e 100 mesh foram agrupadas (0,05 de significância pelo Scott-Knott) (Figura 4).

A menor amplitude verificada entre as médias de 10, 50, 100 e 200 mesh foi de 6,46 (na amostra de solo 1), e a maior amplitude de 63,60 (na amostra de solo 12). Para as médias de G verificou-se que amostras de solo 5, 12 e 13 (NEOSSOLOS QUARTZARÊNICOS) tiveram maior amplitude (> 55) entre as médias de 10 e 200 mesh (Figura 4). A amostra 5 obteve média de G de 120,86 em 10 mesh e 175,93 em

200 mesh, a amostra 12 apresentou média de G de 64,46 em 10 mesh e 128,06 em 200 mesh, e a amostra 13 uma média de 64,53 em 10 mesh e 120,73 em 200 mesh.

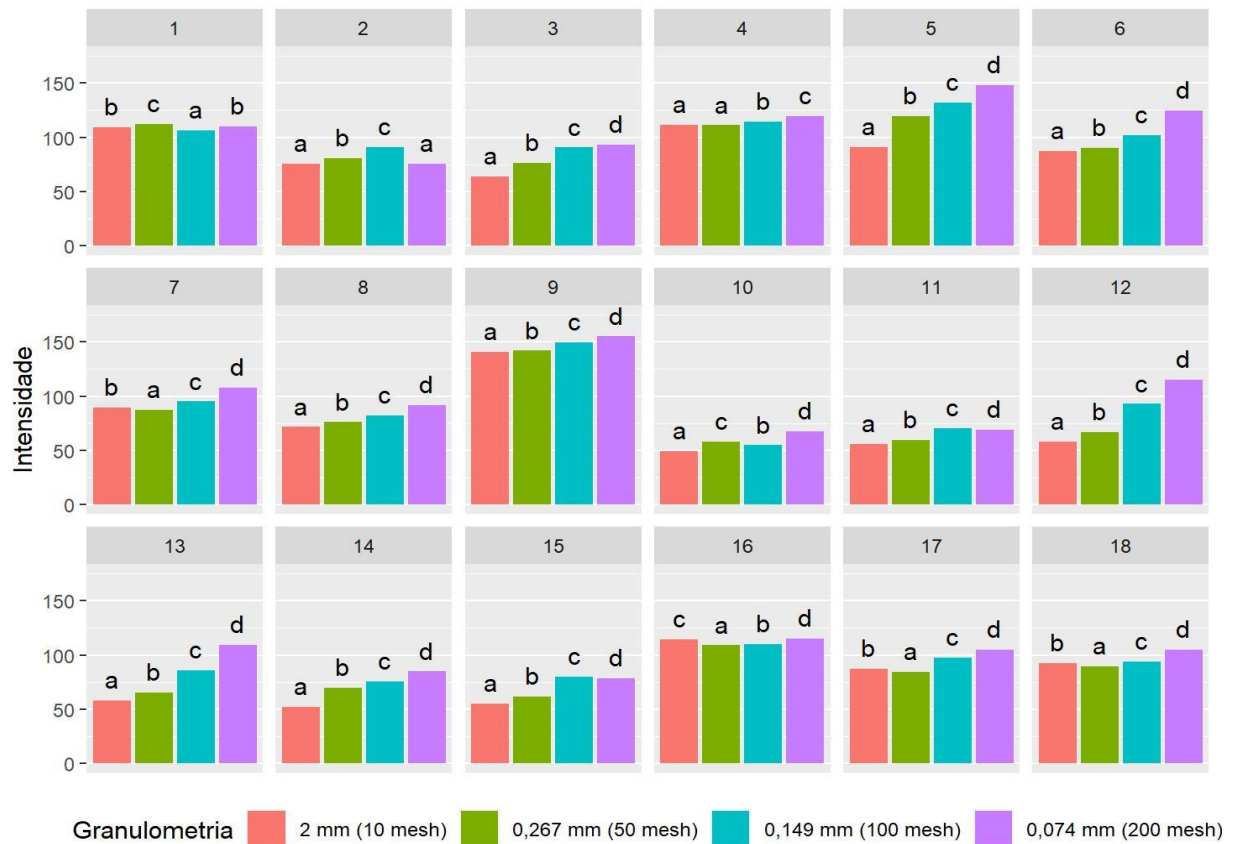


**Figura 4:** Médias dos valores de verde (G), obtidos por meio do sensor de cores Nix <sup>TM</sup> Pro 2, das amostras de solos em quatro tamanhos das partículas (granulometrias). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Em azul (B) houve agrupamento das médias de 10 e 200 mesh para a amostra de solo 2, e agrupamento das médias de 10 e 50 mesh para a amostra de solo 4 (Figura 5). As demais amostras de solo obtiveram médias dos tamanhos de partículas analisados distintas entre si a 0,05 de significância pelo Scott-knott.

Na variável B, a menor amplitude observada entre as médias dos tamanhos de partículas analisadas foi de 5,74 (na amostra de solo 1), e a maior amplitude no valor de 57,33 (na amostra de solo 12). Para as médias de B, verificou-se que amostras de solo 5, 12 e 13 também apresentaram maior discrepância (amplitude > 56) entre as médias de 10 e 200 mesh (Figura 5). A amostra 5 obteve média de B de 91,06 em 10 mesh e 147,80 em 200 mesh, a amostra 12 apresentou média de B de 58,00 em 10

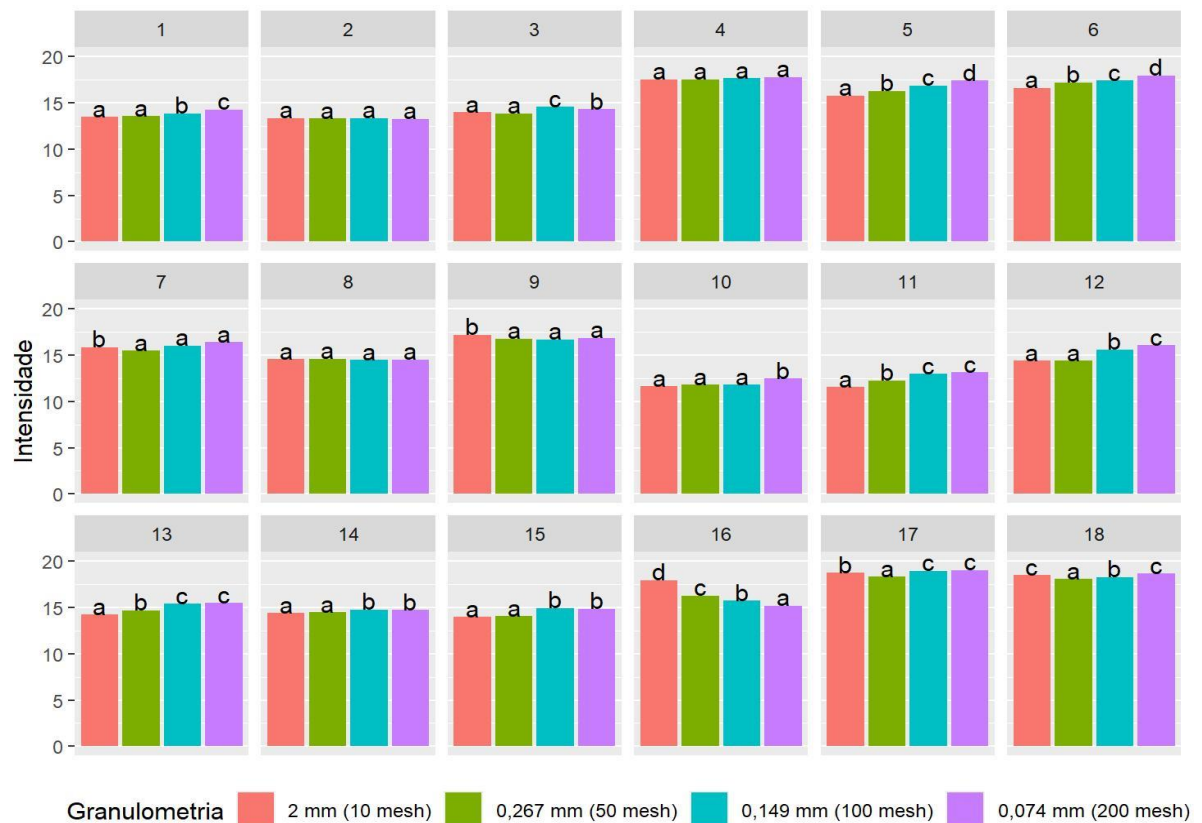
mesh e 115,33 em 200 mesh, e a amostra 13 uma média de 58,06 em 10 mesh e 109,40 em 200 mesh.



**Figura 5:** Médias dos valores de azul (B), obtidos por meio do sensor de cores Nix<sup>™</sup> Pro 2, das amostras de solos em quatro tamanhos das partículas (granulometrias). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Foi possível notar pelos dados de R, G e B que o tamanho da partícula alterou o comportamento espectral das amostras de solo para frequências na região do visível. Esses dados de RGB foram utilizados para a determinação do matiz, valor e croma que são as três variáveis que compõe o sistema de cores de Munsell.

O efeito do tamanho da partícula sobre a variável matiz (H), no desdobramento das amostras de solo, verificou-se que somente as médias das amostras de solo 2, 4 e 8 foram agrupadas independente do tamanho da partícula (Figura 6).

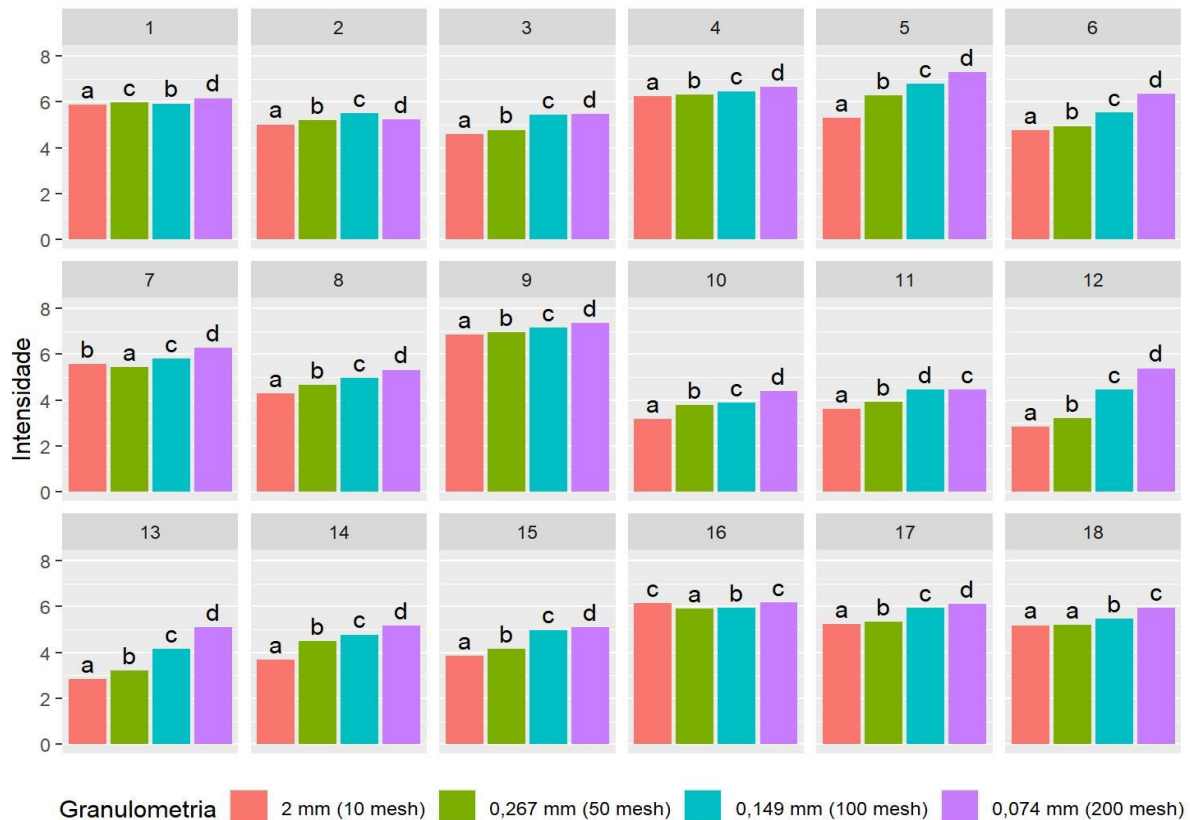


**Figura 6:** Médias dos valores de matiz (H), obtidos por meio do sensor de cores Nix <sup>TM</sup> Pro 2, das amostras de solos em quatro tamanhos das partículas (granulometrias). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

As amostras de solo 1, 3 e 12 agruparam as médias de 10 e 50 mesh. As amostras 14 e 15 agruparam as médias do tamanho da partícula em dois grupos, um grupo para 10 e 50 mesh e um grupo contendo as médias de 100 e 200 mesh. As amostras de solo 7 e 9 agruparam as médias de 50, 100 e 200 mesh num único grupo. As amostras 11, 13 e 17 agruparam as médias de 100 e 200 mesh. As amostras de solo 5, 6 e 16 não agruparam as médias dos diferentes tamanhos de partícula, logo as médias dos tamanhos de partículas analisadas diferiram entre si. Para a amostra de solo 18 houve um agrupamento apenas das médias de 10 e 200 mesh (Figura 6).

Na variável H, a menor amplitude entre as médias dos quatro tamanhos de partículas foi observada no valor de 0,10 (na amostra de solo 2), enquanto que a maior amplitude foi de 2,75 (na amostra de solo 16).

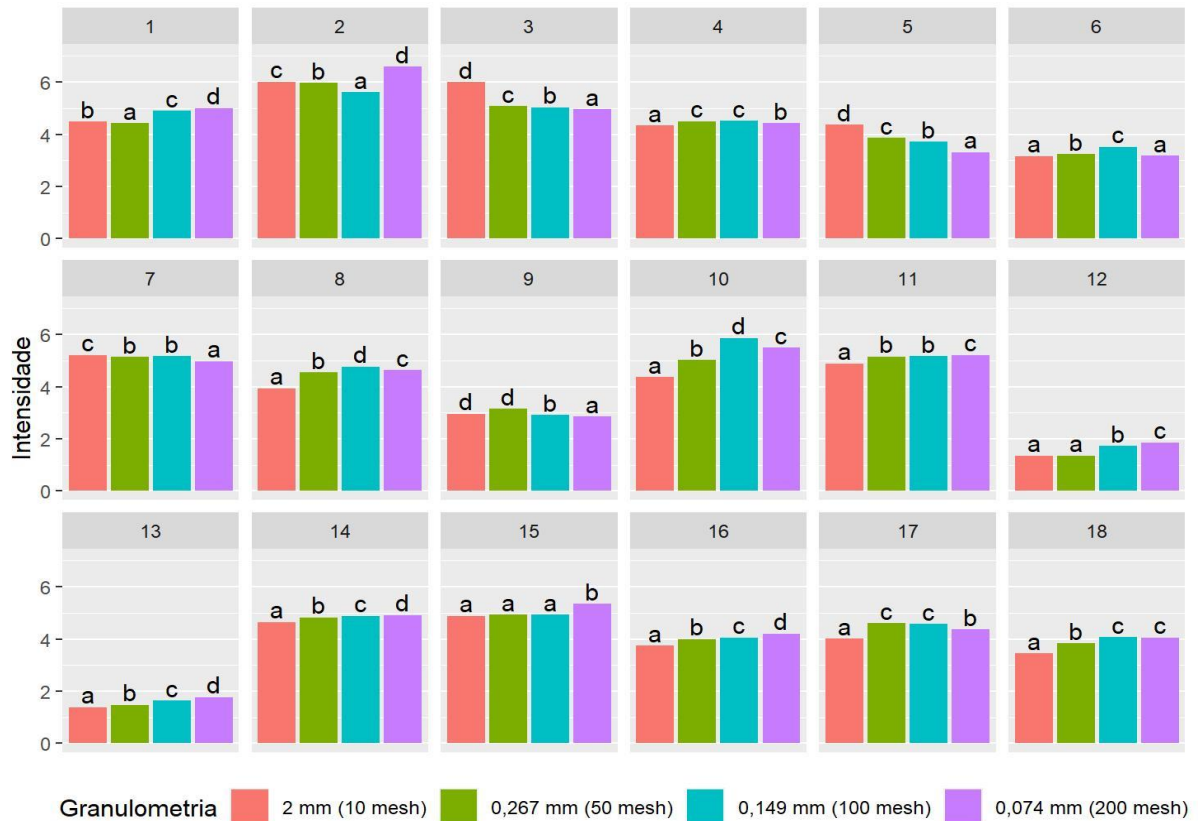
Em valor (V) houve similaridade nas médias na amostra 18 para os tamanhos de partículas de 10 e 50 mesh, e na amostra 16 para as médias de 10 e 200 mesh (Figura 7). As demais amostras de solos apresentaram médias de tamanho da partícula diferindo entre si em todas as medidas de mesh analisadas.



**Figura 7:** Médias dos valores de valor (V), obtidos por meio do sensor de cores Nix<sup>TM</sup> Pro 2, das amostras de solos em quatro tamanhos das partículas (granulometrias). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

As amostras de solo 5, 12 e 13 obtiveram os valores mais discrepantes (amplitude > 2,00) entre as médias de 10 e 200 mesh. A menor amplitude verificada entre as médias de 10, 50, 100 e 200 mesh foi de 0,26 (na amostra de solo 1) e a maior amplitude de 2,56 (na amostra de solo 12). Na amostra 5 foi observada média de V em 10 mesh de 5,30 e em 200 mesh de 7,30. A amostra 12 apresentou média de V em 10 mesh igual a 2,83 e em 200 mesh de 5,39. A amostra 13 teve média de V em 10 mesh de 2,84 e em 200 mesh de 5,10.

Em cora (C), nas amostras de solo 4, 7, 11 e 17, as médias de 50 e 100 mesh foram agrupadas num mesmo grupo (Figura 8). Nas amostras de solo 9 e 12, as médias de 10 e 50 mesh foram agrupadas; na amostra de solo 6 as médias de 10 e 200 mesh foram agrupadas (Figura 8).



**Figura 8:** Médias dos valores de cora (C), obtidos por meio do sensor de cores Nix<sup>™</sup> Pro 2, das amostras de solos em quatro tamanhos das partículas (granulometrias). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

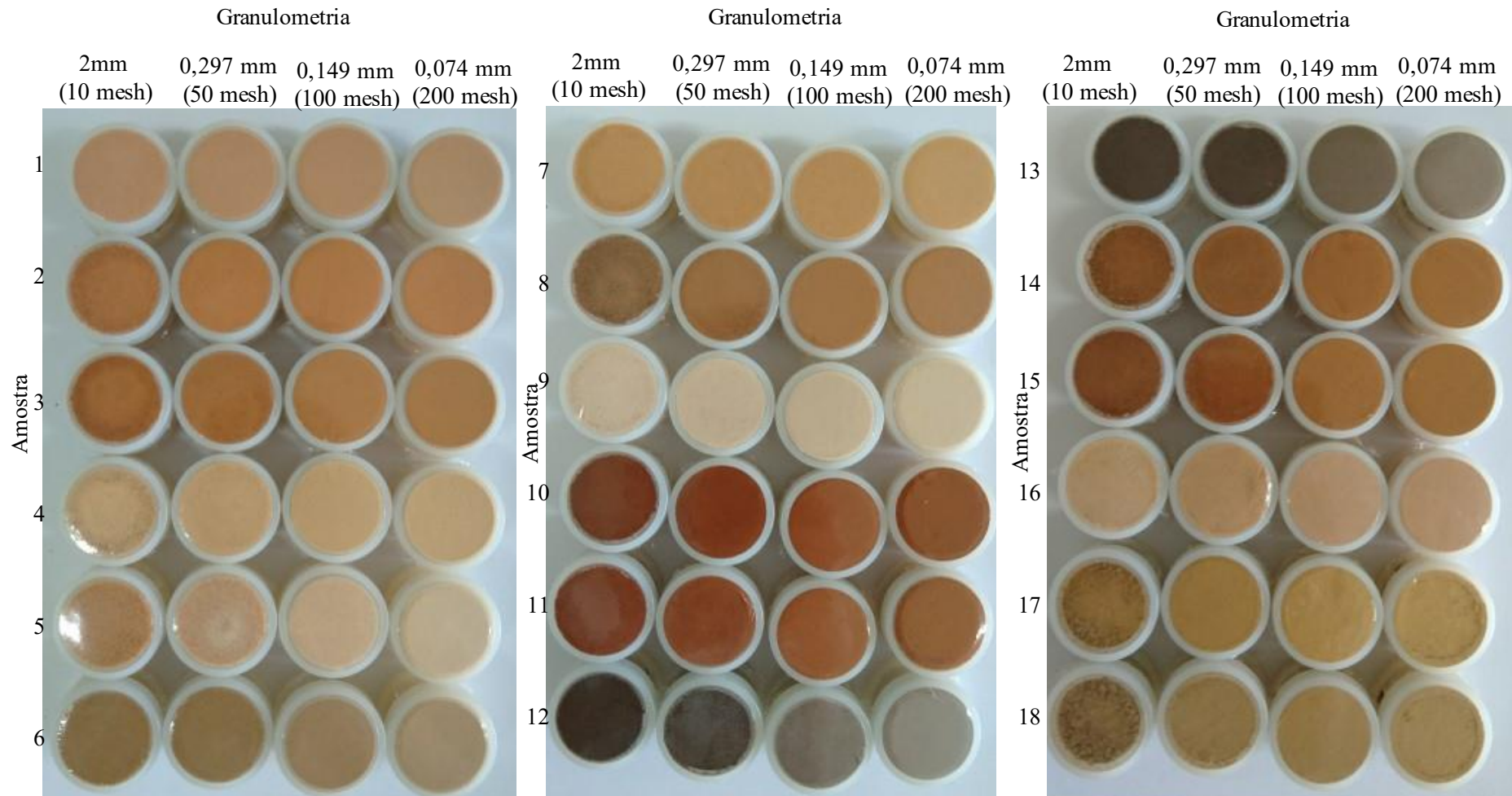
Na amostra de solo 15 foram agrupadas as médias de 10, 50 e 200 mesh, e na amostra de solo 18, apenas as médias de 100 e 200 mesh. As médias de nove amostras de solo (1, 2, 3, 5, 8, 10, 13, 14 e 16) diferiram em todos os tamanhos de partículas (Figura 8).

Na variável C, a menor amplitude observada entre as médias dos diferentes tamanhos de partículas analisadas foi de 0,18 (na amostra de solo 4), enquanto que a maior amplitude foi de 1,49 (na amostra de solo 10).

O desempenho satisfatório dos sensores de cores está relacionado a uniformidade do material analisado. Passar toda amostra pela peneira é uma

alternativa para homogeneizar, contudo, no processo de moagem, agregados, grãos de quartzo das partículas de areia e outros minerais grosseiros do solo terão seu tamanho da partícula reduzido podendo alterar a percepção das cores. Este fato é evidente nas amostras 12 e 13 (Figura 9) que foram coletadas em um perfil de NEOSSOLO QUARTZARÊNICO Hidromórfico (Tabela 1)), que a princípio deveria apresentar coloração escurecida no horizonte superficial e com a moagem dos grãos apresentaram cores claras.

Com as médias de matiz, valor e croma das 15 repetições de cada amostra de solo fez-se a conversão para cores no sistema de Munsell (Tabela 2) e observou-se que houveram pequenas variações em valor e croma para a maioria das amostras de solo nos quatro tamanhos de partículas. Contudo, as amostras de solo 1 (PLINTOSSOLO HÁPLICO Distrófico - classe textural franco argilo arenosa), 5 (NEOSSOLO QUARTZARÊNICO Órtico - classe textural areia), 7 (LATOSSOLO AMARELO Distrófico - classe textural franco arenosa), 16 (PLINTOSSOLO PÉTRICO Concrecionário - classe textural franca) e 17 (ARGISSOLO ACINZENTADO Ta Distrófico - classe textural argilosiltosa) apresentaram variação em matiz, o que configura uma alteração importante na nomenclatura da cor, pois entre os tamanhos de partículas houve divergências em matizes amarelos e vermelho-amarelos. Nos tamanhos de partícula 10 e 50 mesh das amostras 1 e 17 obteve-se matiz 2,5YR e 7,5 YR respectivamente. Em 100 e 200 mesh, 5YR na amostra 1 e 10YR na 17. Em 10 mesh nas amostras 5 e 16 gerou-se os matizes 5YR e 7,5YR respectivamente enquanto nos demais tamanhos de partículas 7,5 YR na amostra 5 e 5YR na amostra 16. A amostra 7 apresentou matiz 7,5YR em 200 mesh e 5YR para os demais tamanhos de partículas.



**Figura 9:** Amostras de solo em diferentes tamanhos das partículas (granulometrias)

**Tabela 2:** Cores das 18 amostras de solos em valores da *Munsell Soil Color Charts* (MSCC) em quatro tamanhos das partículas (granulometrias). As cores da MSCC foram calculadas a partir dos dados de cores em RGB obtidos com o sensor de cores Nix™ Pro 2.

Amostra	Granulometria (mm)	MSCC	Nome da cor
1	2	2.5YR 6/4	Bruno-amarelado-claro
	0,297	2.5YR 6/4	Bruno-amarelado-claro
	0,149	5YR 6/5	Bruno-amarelado-claro
	0,074	5YR 6/5	Bruno-amarelado-claro
2	2	2.5YR 5/6	Bruno-oliváceo-claro
	0,297	2.5YR 5/6	Bruno-oliváceo-claro
	0,149	2.5YR 6/6	Amarelo-oliváceo
	0,074	2.5YR 5/7	Bruno-oliváceo-claro
3	2	5YR 5/6	Vermelho-amarelado
	0,297	5YR 5/5	Bruno-avermelhado
	0,149	5YR 5/5	Bruno-avermelhado
	0,074	5YR 6/5	Bruno-avermelhado-claro
4	2	7.5YR 6/4	Bruno-claro
	0,297	7.5YR 6/4	Bruno-claro
	0,149	7.5YR 6/4	Bruno-claro
	0,074	7.5YR 7/4	Rosado
5	2	5YR 5/4	Bruno-avermelhado
	0,297	7.5YR 6/4	Bruno-claro
	0,149	7.5YR 7/4	Rosado
	0,074	7.5YR 7/3	Rosado
6	2	7.5YR 5/3	Bruno
	0,297	7.5YR 5/3	Bruno
	0,149	7.5YR 6/4	Bruno-claro
	0,074	7.5YR 6/3	Bruno-claro
7	2	5YR 6/5	Bruno-avermelhado-claro
	0,297	5YR 5/5	Bruno-avermelhado
	0,149	5YR 6/5	Bruno-avermelhado-claro
	0,074	7.5YR 6/5	Bruno-claro
8	2	5YR 4/4	Bruno-avermelhado
	0,297	5YR 5/5	Bruno-avermelhado
	0,149	5YR 5/5	Bruno-avermelhado
	0,074	5YR 5/5	Bruno-avermelhado
9	2	7.5YR 7/3	Rosado
	0,297	7.5YR 7/3	Rosado
	0,149	7.5YR 7/3	Rosado
	0,074	7.5YR 7/3	Rosado

Continua...

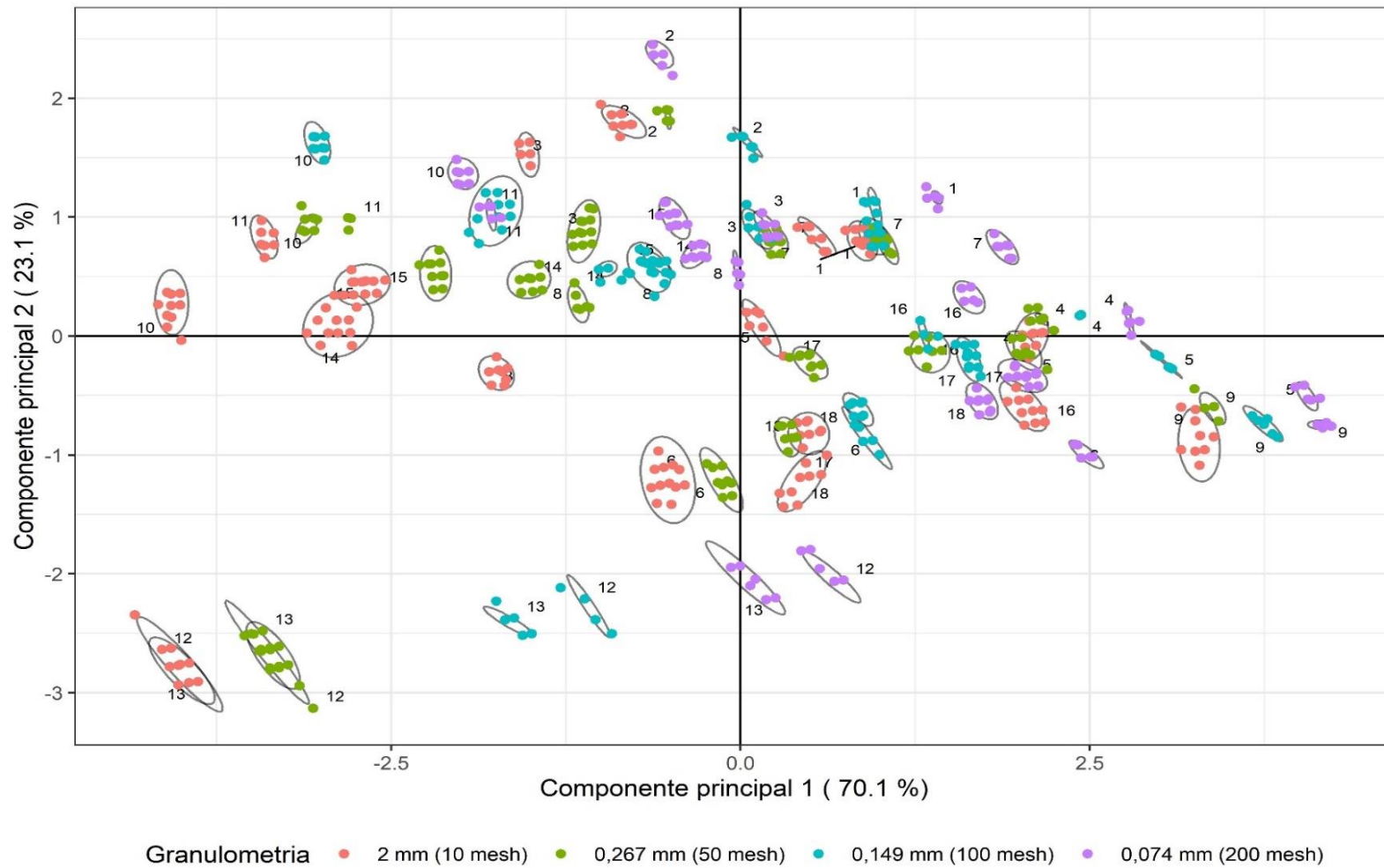
Continuação...

Amostra	Granulometria (mm)	MSCC	Nome da cor
10	2	2.5YR 3/4	Bruno-oliváceo-escuro
	0,297	2.5YR 4/5	Bruno-oliváceo
	0,149	2.5YR 4/6	Bruno-oliváceo
	0,074	2.5YR 4/6	Bruno-oliváceo
11	2	2.5YR 4/5	Bruno-oliváceo
	0,297	2.5YR 4/5	Bruno-oliváceo
	0,149	2.5YR 4/5	Bruno-oliváceo
	0,074	2.5YR 4/5	Bruno-oliváceo
12	2	5YR 3/1	Cinzento muito escuro
	0,297	5YR 3/1	Cinzento muito escuro
	0,149	5YR 4/2	Cinzento muito escuro
	0,074	5YR 4/2	Cinzento-avermelhado escuro
13	2	5YR 3/1	Cinzento muito escuro
	0,297	5YR 3/2	Bruno avermelhado escuro
	0,149	5YR 4/2	Cinzento avermelhado escuro
	0,074	5YR 5/2	Cinzento avermelhado
14	2	5YR 4/5	Bruno-avermelhado
	0,297	5YR 4/5	Bruno-avermelhado
	0,149	5YR 5/5	Bruno-avermelhado
	0,074	5YR 5/5	Bruno-avermelhado
15	2	5YR 4/5	Bruno-avermelhado
	0,297	5YR 4/5	Bruno-avermelhado
	0,149	5YR 5/5	Bruno-avermelhado
	0,074	5YR 5/5	Bruno-avermelhado
16	2	7.5YR 6/4	Bruno-claro
	0,297	5YR 6/4	Bruno-avermelhado-claro
	0,149	5YR 6/4	Bruno-avermelhado-claro
	0,074	5YR 6/4	Bruno-avermelhado-claro
17	2	7.5YR 5/4	Bruno
	0,297	7.5YR 5/5	Bruno
	0,149	10YR 6/5	Bruno-amarelado-claro
	0,074	10YR 6/4	Bruno- amarelado -claro
18	2	7.5YR 5/4	Bruno
	0,297	7.5YR 5/4	Bruno
	0,149	7.5YR 6/4	Bruno-claro
	0,074	7.5YR 6/4	Bruno-claro

Na análise de componentes principais (PCA) foi possível utilizar dois componentes principais para explicar a variação dos dados. O primeiro componente principal explicou 70,05 % da variação e as variáveis G, V e B foram as de maior contribuição com 23,7 %, 23,3 % e 21,5 % respectivamente. O segundo componente

explicou 23,1 % da variação dos dados e a variabilidade foi praticamente explicada somente por C (68,1 %) e H que contribuiu com 15,4 %, o que indica que cora é uma variável de grande importância na determinação de tendências (Figura 10).

Observou-se que as amostras 12 e 13 ficaram alocadas em região distinta das demais no gráfico de PCA (Figura 10). Conforme o tamanho da partícula foi reduzida praticamente todas as amostras de solo apresentaram um deslocamento a direita no eixo X, onde ocorre a influência da componente principal 1. Nas amostras 12 e 13 esse comportamento apresentou-se mais acentuado.

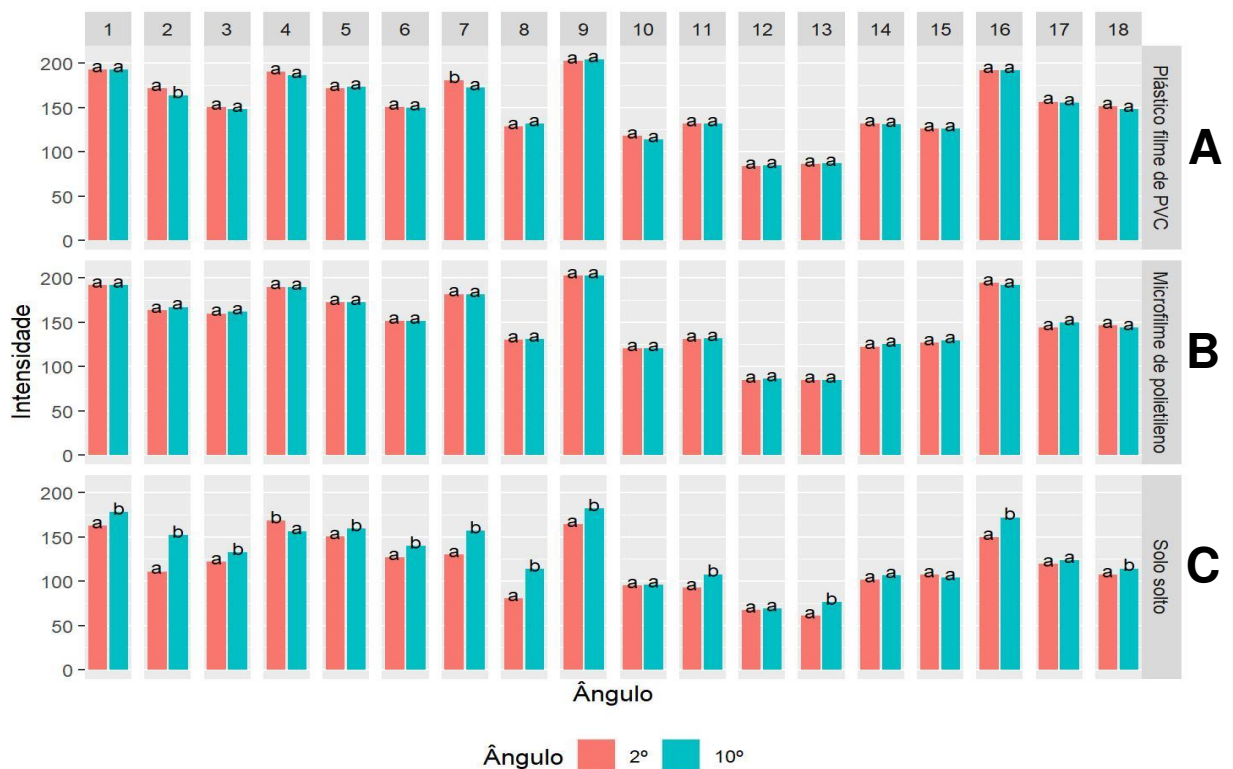


**Figura 10:** Análise de componentes principais (PCA) do conjunto de 18 amostras de solos em diferentes tamanhos das partículas (granulometrias).

### 3.2. Experimento II: Definição do preparo ideal de amostra – uso de película e configuração de ângulo de leitura do equipamento

Para todas as variáveis (R, G, B, H, V, C) houve interação entre os fatores amostra de solo, ângulo de abertura e preparo da amostra ( $p < 0,05$ ). As médias dos dados do experimento II foram agrupadas utilizando o teste de Scott-knott a 0,05 de significância, em que médias agrupadas não diferem entre si.

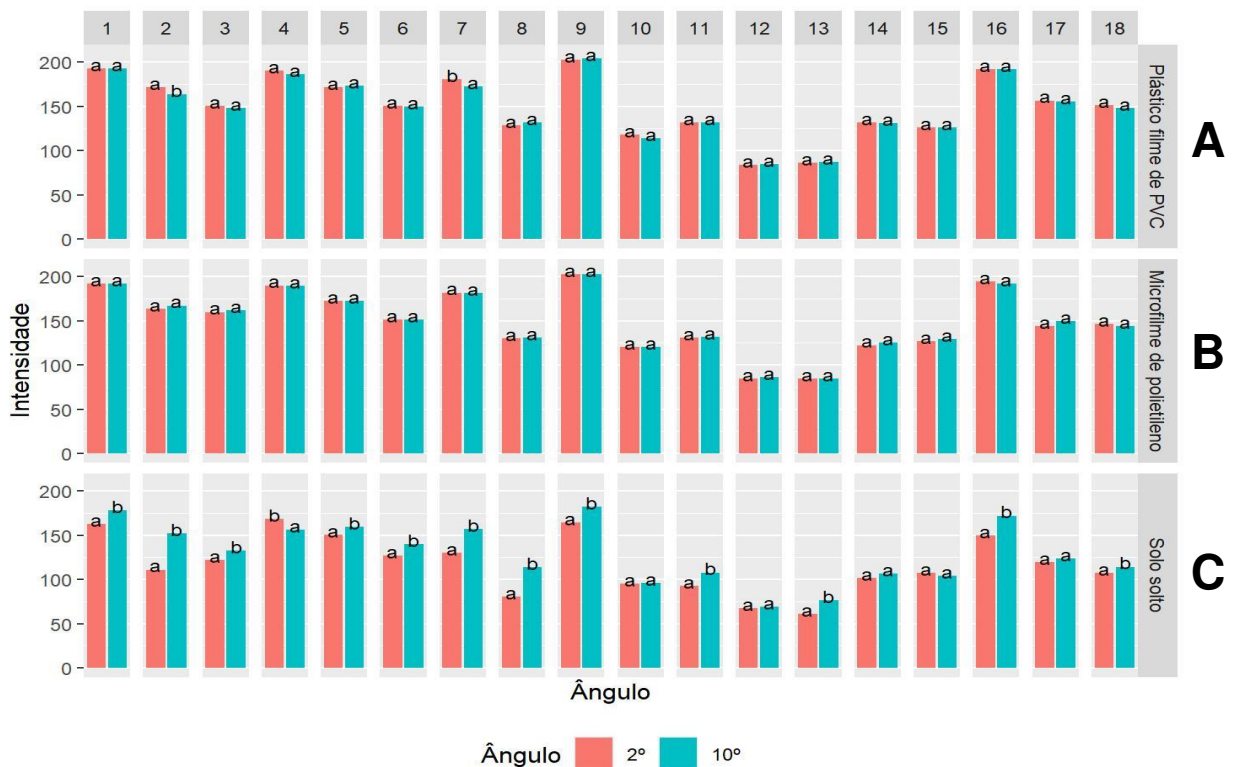
Para a variável R, observou-se o agrupamento das médias dos ângulos de abertura (2 e 10°) da maioria das amostras de solo analisadas quanto ao preparo com plástico filme de PVC, exceto as amostras de solo 2 e 7 apresentaram médias distintas entre os ângulos de abertura (Figura 11A).



**Figura 11:** Média dos valores de vermelho (R) obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em três formas de preparo (A. Plástico filme de PVC. B. Plástico microfilme. C. Solo solto) e dois ângulos. Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Quanto ao preparo com plástico microfilme todas as amostras de solo apresentaram agrupamentos dos ângulos de abertura, logo independente do ângulo de abertura as médias foram iguais (Scott-knott a 0,05) (Figura 11B). Quanto ao preparo com solo solto, apenas as amostras de solo 10, 12, 14, 15, e 17 apresentaram as médias dos ângulos de abertura agrupadas (Figura 11C).

Para a variável G, houve agrupamento das médias dos ângulos de abertura (2 e 10°) da maioria das amostras de solo analisadas quanto ao preparo com plástico filme de PVC, exceto as amostras de solo 2 e 7 apresentaram médias distintas entre os ângulos de abertura, como observado na variável R (Figura 12A).

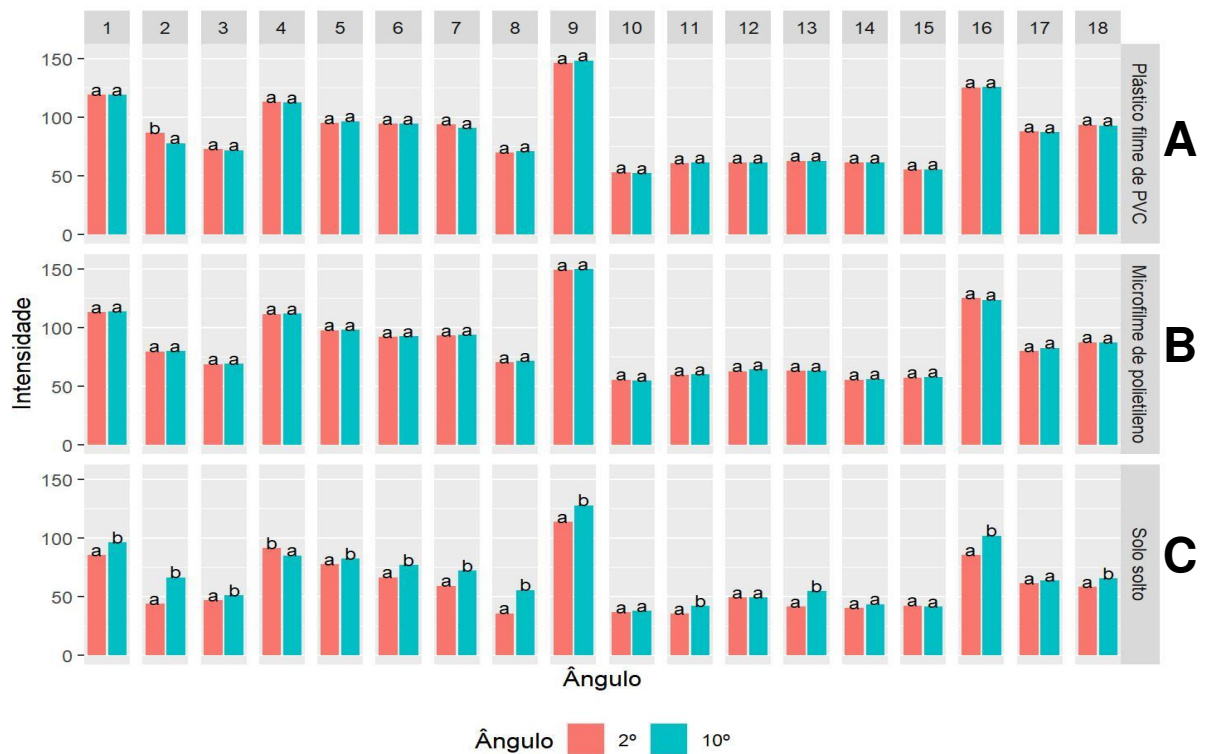


**Figura 12:** Média dos valores de verde (G) obtidos por meio do sensor de cores Nix<sup>TM</sup> Pro 2, das amostras de solos em três formas de preparo (**A.** Plástico filme de PVC. **B.** Plástico microfilme. **C.** Solo solto) e dois ângulos. Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Para o preparo do solo com plástico microfilme, na variável G, todas as amostras de solo apresentaram médias do ângulo de abertura agrupadas, ou seja, médias iguais pelo Scott-knott a 0,05 (Figura 12B). Já para o tipo de preparo com solo

solto a maioria das amostras de solo apresentaram médias dos ângulos de abertura diferindo entre si, exceto as amostras de solo 10, 12, 14, 15, e 17 agruparam as médias de 2 e 10° (Figura 12C).

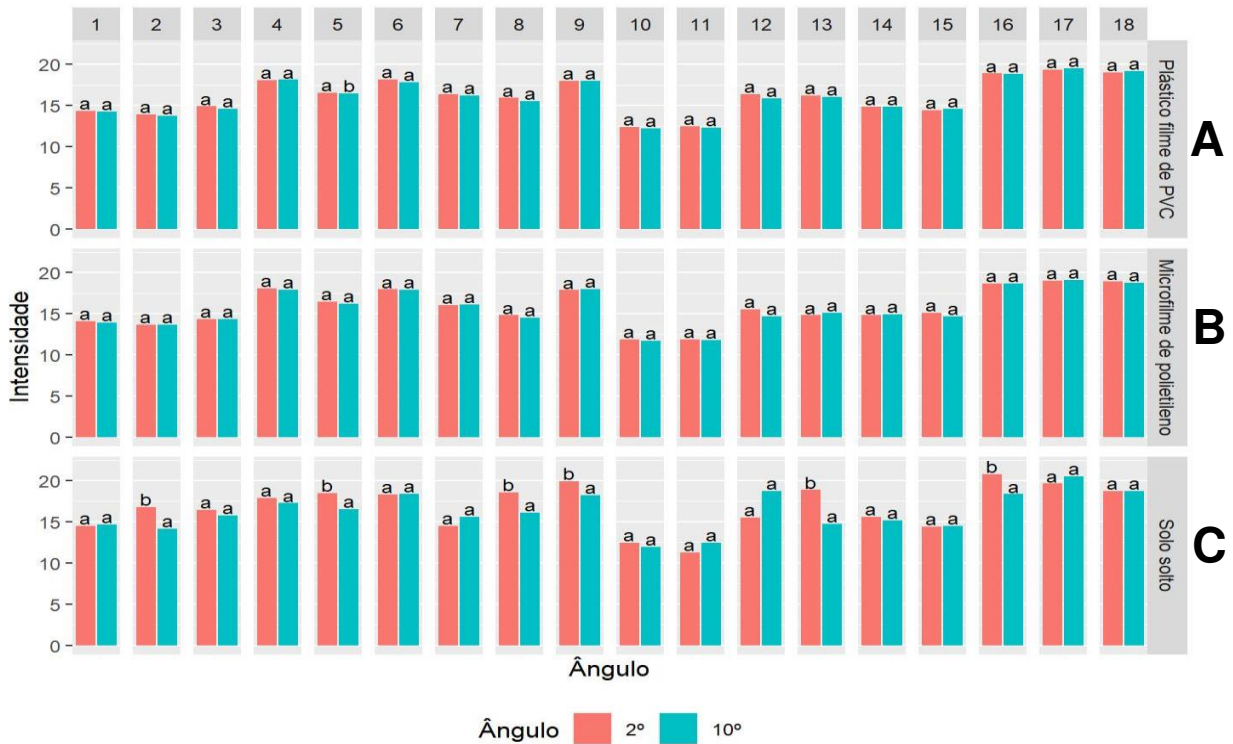
Na variável B, a maioria das amostras de solo quanto ao preparo de solo com plástico filme de PVC tiveram as médias dos ângulos de abertura agrupadas, apenas a amostra 2 apresentaram médias dos ângulos de abertura distintas (Figura 13A). Para os preparos de solo com plástico microfilme e solo solto houve o mesmo comportamento das médias dos ângulos de abertura observado nas variáveis R e G (Figura 13B, 13C).



**Figura 13:** Média dos valores de azul (B) obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em três formas de preparo (A. Plástico filme de PVC. B. Plástico microfilme. C. Solo solto) e dois ângulos. Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Para a variável matiz, no preparo de solo com plástico filme de PVC, as médias dos ângulos de abertura foram agrupadas na maioria das amostras de solo, com exceção da amostra de solo 5, que apresentou as médias dos ângulos 2 e 10° diferindo-se entre si (Figura 14A). Para o preparo do solo com plástico microfilme, as

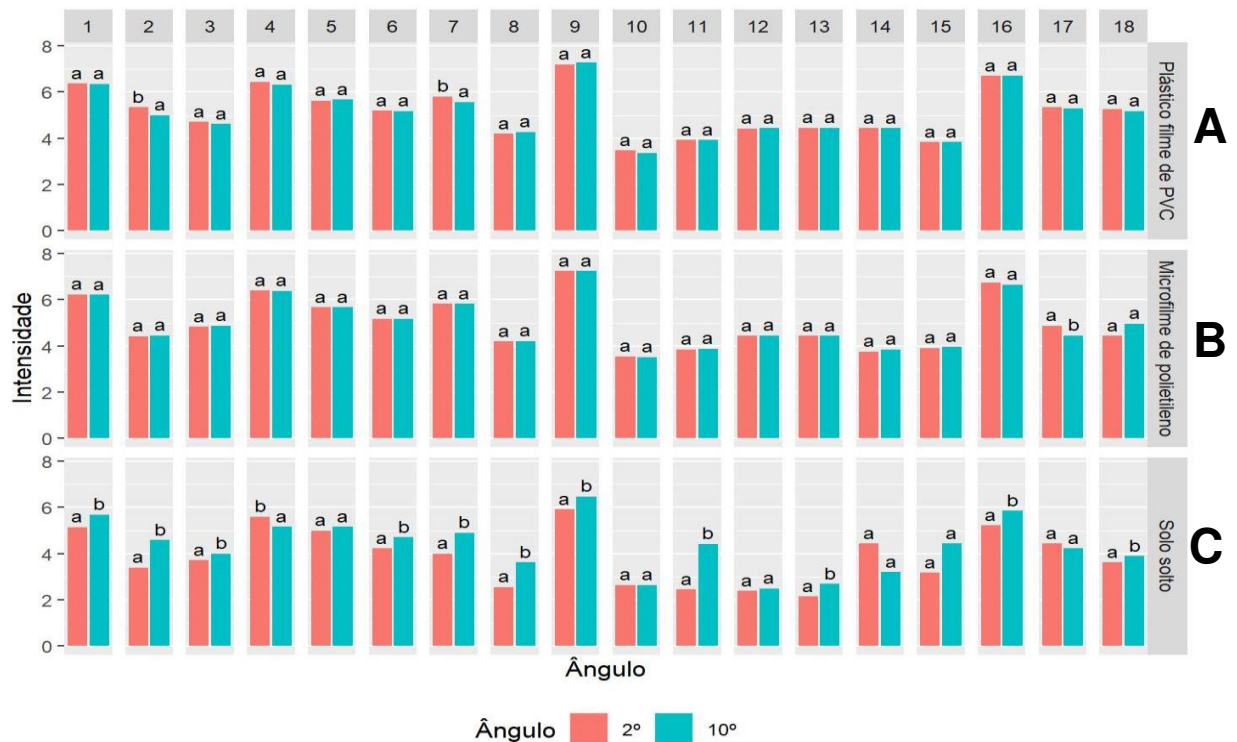
médias dos ângulos de abertura foram agrupadas em todas as amostras de solo analisadas (Figura 14B). No preparo do solo com solo solto, apenas nas amostras de solo 2, 5, 8, 9, 13, e 16, as médias dos ângulos de abertura não foram agrupadas, ou seja, diferiram entre si (Figura 14C).



**Figura 14:** Média dos valores de matiz (H) obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em três formas de preparo (A. Plástico filme de PVC. B. Plástico microfilme. C. Solo solto) e dois ângulos. Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

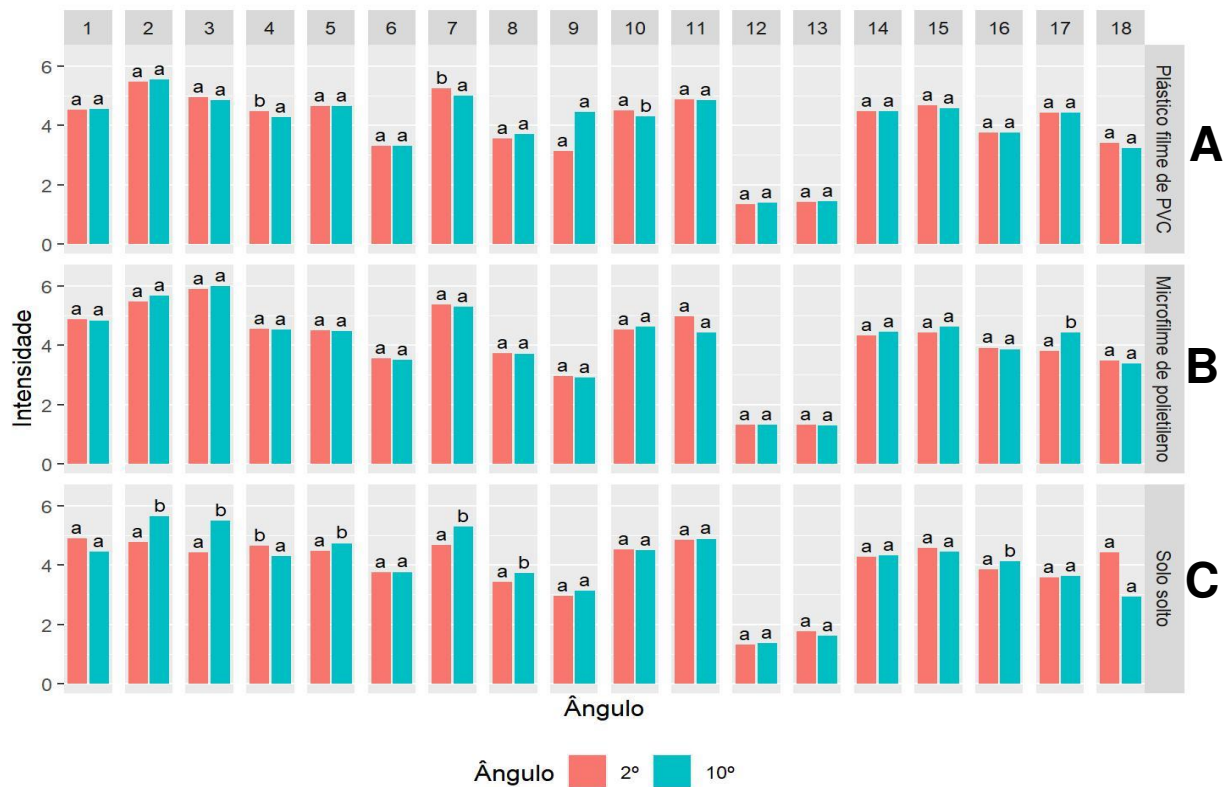
Na variável V, as médias dos ângulos de abertura foram agrupadas para a maioria das amostras de solo quando as mesmas foram preparadas com plástico filme de PVC, com exceção das amostras de solo 2 e 7 (Figura 15A). No preparo de solo com plástico microfilme, apenas as médias do ângulo de abertura da amostra de solo 17 não foram agrupadas, portanto diferindo-se entre si, e as demais amostras de solo tiveram suas médias de 2 e 10° agrupadas (Figura 15B). Com a utilização do preparo com solo solto as médias dos ângulos de abertura foram agrupadas apenas nas amostras de solo 5, 10, 12, 14, 15, e 17 (Figura 15C). Nas 12 amostras de solo

restantes preparadas com solo solto as médias dos ângulos de abertura diferiram entre si.



**Figura 15:** Média dos valores de valor (V) obtidos por meio do sensor de cores Nix <sup>TM</sup> Pro 2, das amostras de solos em três formas de preparo (**A.** Plástico filme de PVC. **B.** Plástico microfilme. **C.** Solo solto) e dois ângulos. Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Na variável C, as médias dos ângulos de abertura foram agrupadas para a maioria das amostras de solo quando preparadas com plástico filme de PVC, com exceção das amostras de solo 4, 7, e 10, cujas médias dos ângulos de abertura foram distintas (Figura 16A). Para o preparo com plástico microfilme as médias dos ângulos de abertura foram agrupadas para a maioria das amostras de solo, com exceção da amostra de solo 17 (Figura 16B). Na condição com preparo do solo solto, a maioria das amostras de solo também apresentaram agrupamento das médias dos ângulos de abertura, com exceção das amostras de solo 2, 3, 4, 5, 7, 8, e 16 que não foram agrupadas, uma vez que as médias dos ângulos de abertura foram diferentes entre si (Figura 16C).

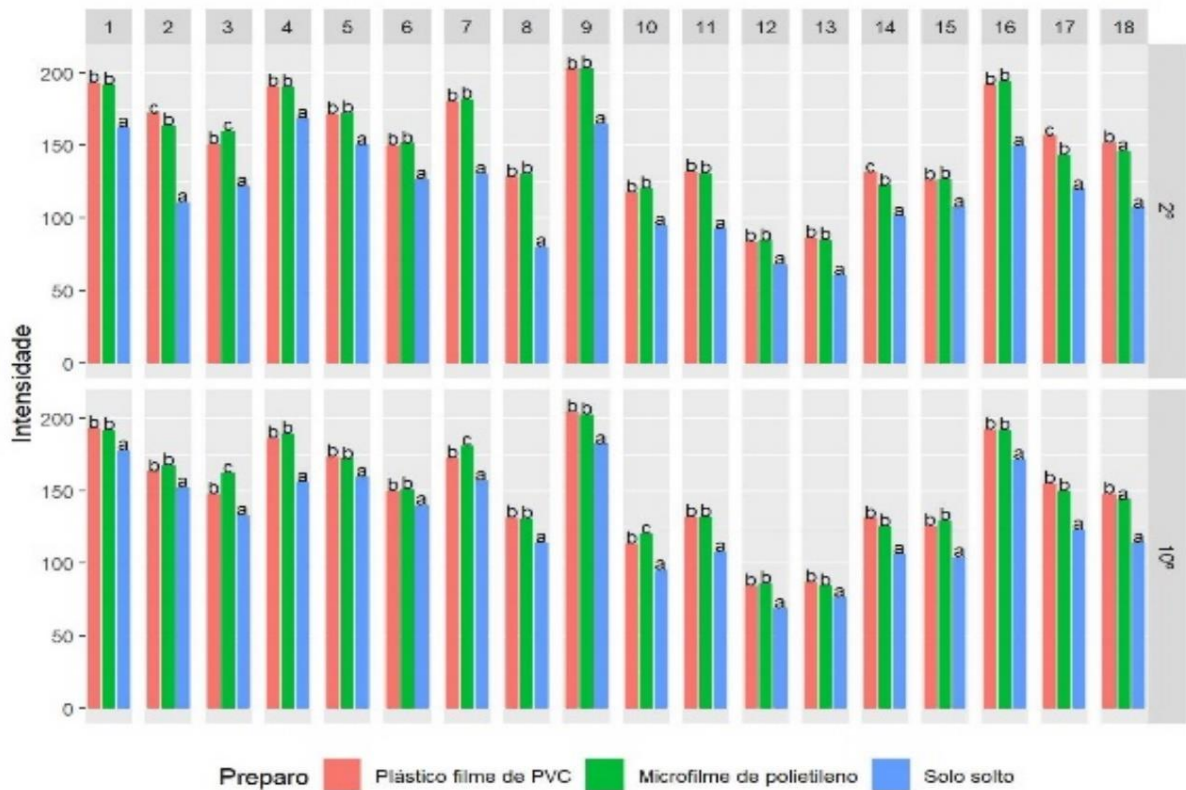


**Figura 16:** Média dos valores de croma (C) obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em três formas de preparo (**A.** Plástico filme de PVC. **B.** Plástico microfilme. **C.** Solo solto) e dois ângulos. Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Na variável R, no desdobramento dos preparos de solo, foi observado que as médias dos três preparos de solo analisados não foram agrupados nas amostras de solo 2, 3, 14, e 17 quando foi utilizado o ângulo de abertura de 2° para leitura, sendo as médias distintas entre os três tipos de preparos (Figura 17). Na amostra de solo 18 as médias dos preparos com plástico microfilme e solo solto foram agrupadas num único grupo. As demais amostras de solo (1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 16) apresentaram as médias dos preparos com plástico filme de PVC e plástico microfilme agrupadas no mesmo grupo.

Para o ângulo de abertura de 10°, as médias dos três preparos de solo analisados não foram agrupados nas amostras de solo 3, 7, e 10, sendo as médias distintas entre os três tipos de preparos (Figura 17). Na amostra de solo 18 as médias dos preparos com plástico microfilme e solo solto foram agrupadas num único grupo. As demais amostras de solo (1, 2, 4, 5, 6, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17) apresentaram

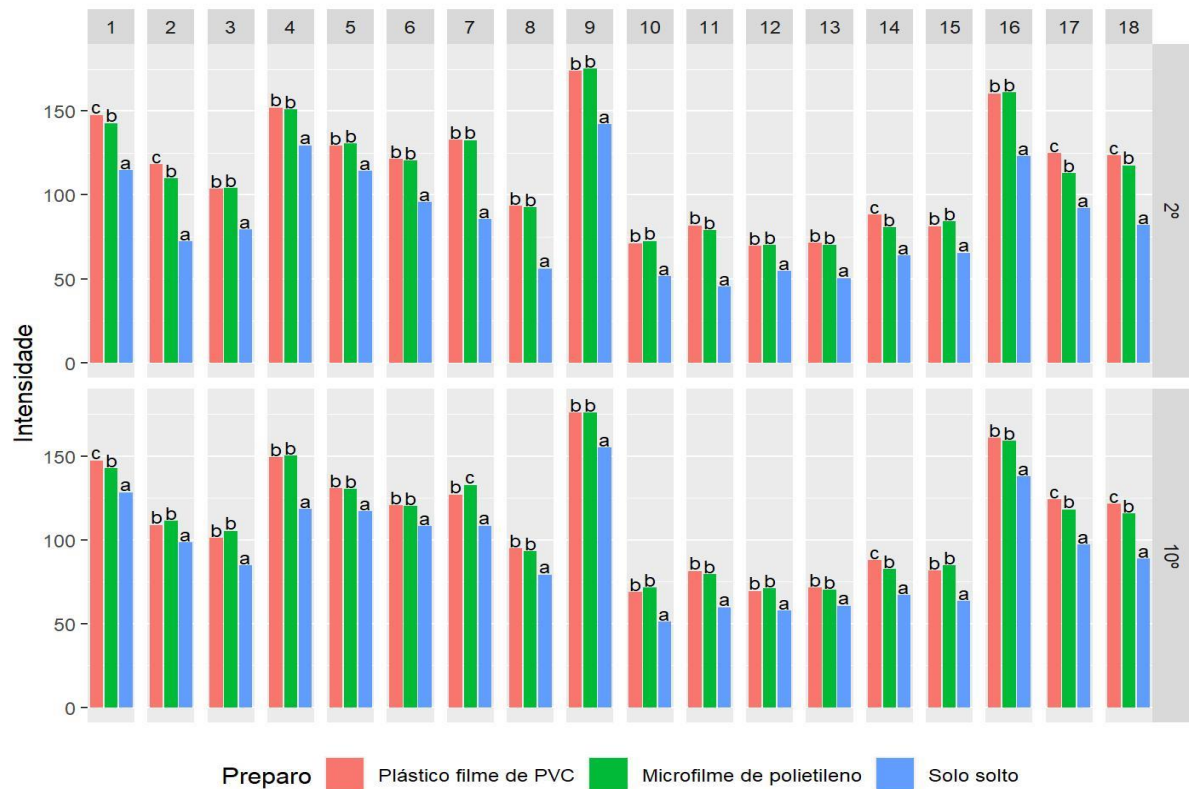
as médias dos preparos com plástico filme de PVC e plástico microfilme agrupadas no mesmo grupo.



**Figura 17:** Média dos valores de vermelho (R) obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em dois ângulos e três formas de preparo. Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Para a variável G, quando utilizado o ângulo de abertura de 2° para leitura, foi observado que as médias dos três tipos de preparos de solo analisados não foram agrupadas, diferindo-se entre os três preparos nas amostras de solo 1, 2, 14, 17, e 18 (Figura 18). As médias dos preparos de solo com plástico filme de PVC e Plástico microfilme foram agrupadas num mesmo grupo nas demais amostras de solo (Figura 18)

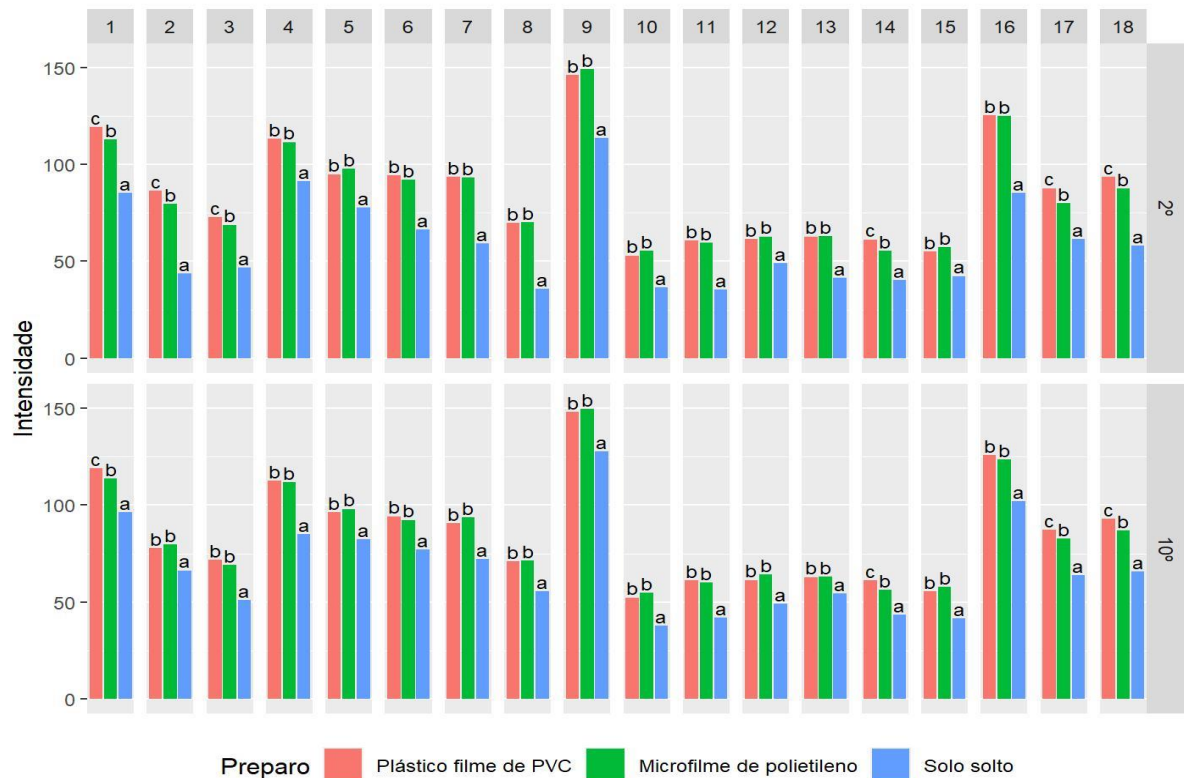
Para o ângulo de abertura de 10°, as médias dos três tipos de preparos de solo analisados não foram agrupadas, diferindo-se entre os três preparos nas amostras de solo 1, 7, 14, 17, e 18 (Figura 18). As médias dos preparos de solo com plástico filme de PVC e plástico microfilme foram agrupadas num mesmo grupo nas demais amostras de solo (Figura 18).



**Figura 18:** Média dos valores de verde (G) obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em dois ângulos e três formas de preparo. Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Em relação a variável B, as médias dos três tipos de preparos do solo diferiram entre si para as amostras de solo 1, 2, 3, 14, 17, e 18 quando as amostras foram analisadas com ângulo de abertura de 2° (Figura 19). Nessa mesma condição, verificou-se ainda que as médias dos preparos plástico filme de PVC e plástico microfilme foram agrupadas para as demais amostras de solo.

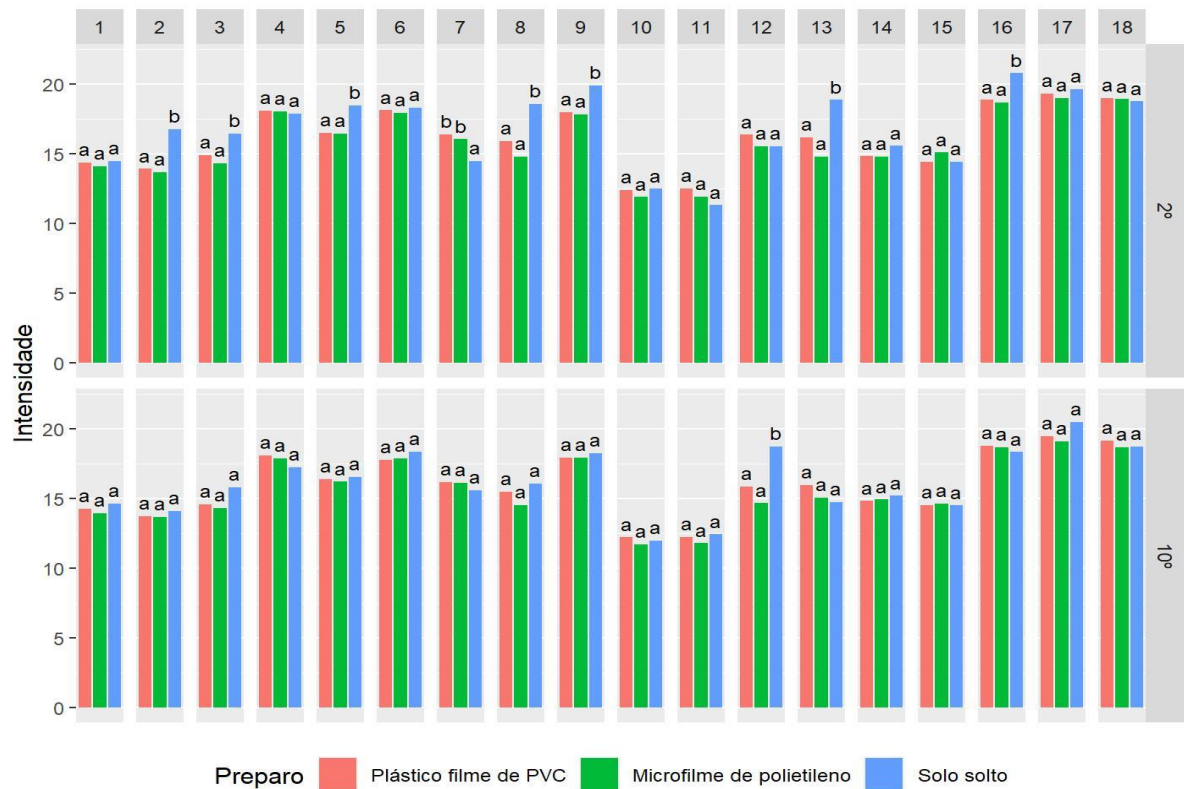
Para o ângulo de abertura de 10°, observou-se um comportamento similar das médias dos preparos de solo, porém, no ângulo de abertura de 10° um menor número de amostras de solos apresentaram médias dos três preparos do solo distintas entre si, que foram as amostras de solo 1, 14, 17, e 18 (Figura 19). As demais amostras de solo também apresentaram as médias dos preparos com plástico filme de PVC e plástico microfilme agrupadas num único grupo, diferindo das médias do preparo com solo solto.



**Figura 19:** Média dos valores de azul (B) obtidos por meio do sensor de cores Nix<sup>™</sup> Pro 2, das amostras de solos em dois ângulos e três formas de preparo. Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

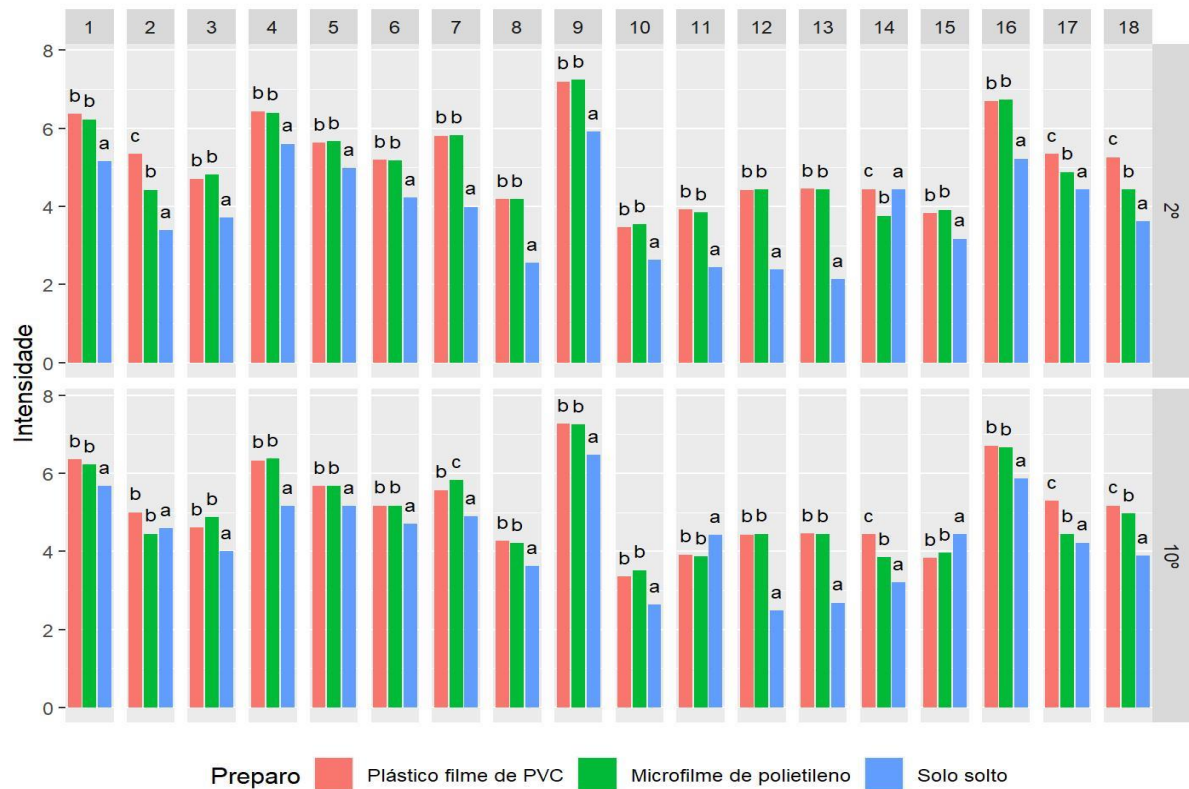
Em matiz quando se utilizou o ângulo de abertura de 2° as médias dos preparos de solo com plástico filme de PVC e plástico microfilme foram agrupadas nas amostras de solo 2, 3, 5, 7, 8, 9, 13, e 16 (Figura 20). As demais amostras de solo apresentaram as médias dos três tipos de preparos de solo agrupadas, ou seja, médias iguais em todas as três condições de preparo do solo analisadas.

Para o ângulo de abertura de 10°, apenas a amostra de solo 12 apresentou as médias dos três tipos de preparo do solo distintas entre si, as demais amostras de solo agruparam as médias dos três preparos analisados (Figura 20).



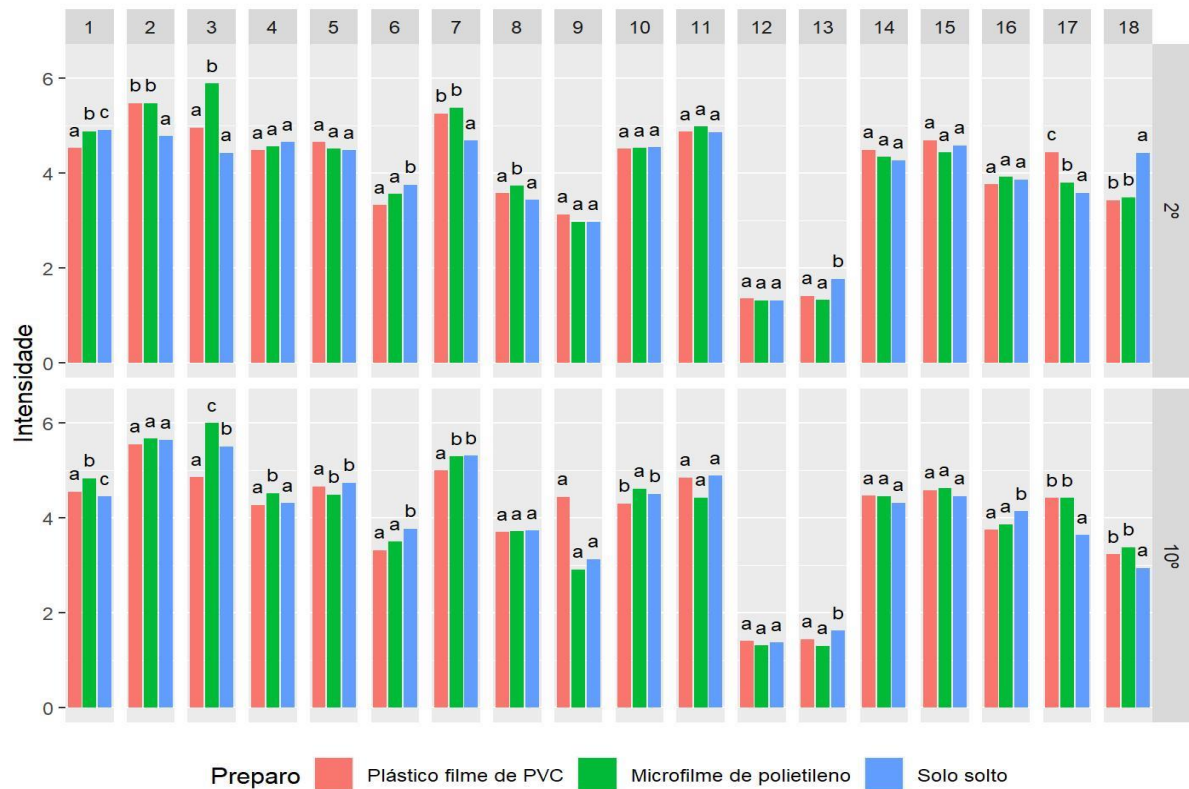
**Figura 20:** Média dos valores de matiz (H) obtidos por meio do sensor de cores Nix<sup>™</sup> Pro 2, das amostras de solos em dois ângulos e três formas de preparo. Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

O comportamento das médias dos preparos de solo independente do ângulo de abertura analisado na variável V foi similar ao observado nas variáveis G e B, uma vez que a maioria das amostras de solo apresentaram as médias dos preparos com plástico filme de PVC e plástico microfilme agrupadas num mesmo grupo, e assim diferindo-se do preparo com solo solto (Figura 21). Enquanto que um menor número de amostras de solo apresentaram as médias dos três preparos de solo distintas entre si, sendo que para o ângulo de abertura de 2° foram as amostras de solo 2, 14, 17, e 18; e para o ângulo de abertura de 10° foram as amostras 7, 14, 17, e 18 (Figura 21).



**Figura 21:** Média dos valores de valor (V) obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em dois ângulos e três formas de preparo. Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Para a variável C, no ângulo de abertura de 2° as médias dos preparos de solo com plástico filme de PVC e plástico microfilme foram agrupadas nas amostras de solo 2, 6, 7, 13, e 18 (Figura 22). As amostras de solo 1 e 17 apresentaram as médias dos três preparos de solo analisados distintas entre si, não havendo agrupamento entre elas. As amostras de solo 3 e 8 tiveram agrupamento das médias do preparo do solo com plástico filme de PVC e solo solto, diferindo do plástico microfilme. As amostras de solo 4, 5, 9, 10, 11, 12, 14, 15, e 16 apresentaram as médias dos três preparos de solo agrupadas num mesmo grupo, não diferindo entre si.



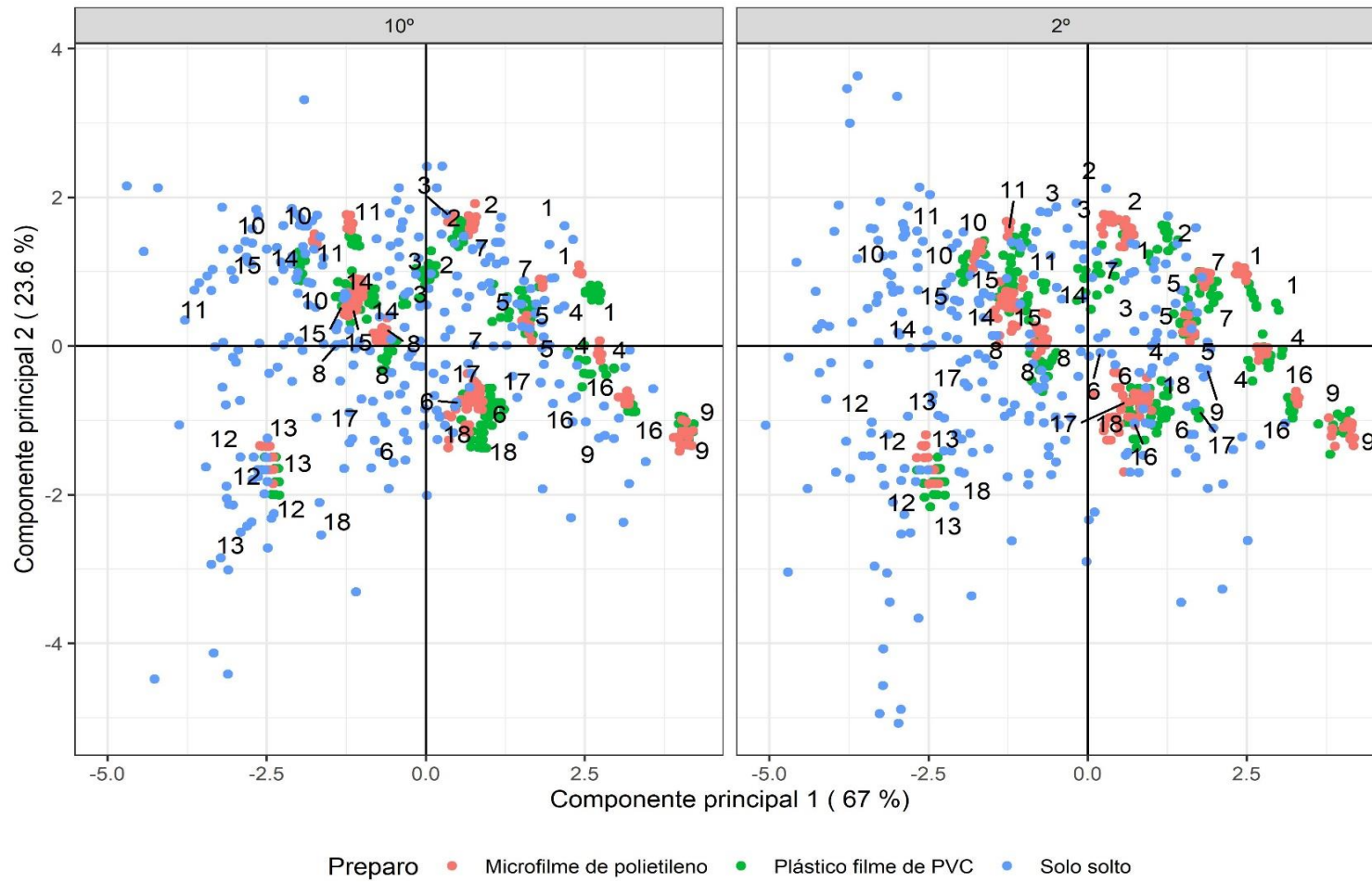
**Figura 22:** Média dos valores de croma (C) obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em dois ângulos e três formas de preparo. Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

No ângulo de abertura de 10° as médias dos preparos de solo com plástico filme de PVC e plástico microfilme foram agrupadas nas amostras de solo 6, 13, 16, 17, e 18 (Figura 22). As amostras de solo 1 e 3 apresentaram as médias dos três preparos de solo analisados distintas entre si, não havendo agrupamento entre elas. As amostras de solo 4 e 10 tiveram agrupamento das médias do preparo do solo com plástico filme de PVC e solo solto, diferindo do plástico microfilme. As amostras de solo 2, 8, 9, 11, 12, 14, e 15 apresentaram as médias dos três preparos de solo agrupadas num mesmo grupo, não diferindo entre si.

Dois componentes principais explicaram 90,6 % da variação dos dados. O primeiro componente principal explicou 67 % da variação e as variáveis valor (24,8 %), verde (24,6 %), vermelho (23,4 %) e azul (22,4 %) foram as de maior contribuição. O segundo componente explicou 23,6 % da variação dos dados e a variabilidade foi praticamente explicada por croma (50,9 %) e matiz (42,4 %) (Figura 23).

Observou-se que as amostras se dispersaram no preparo solo solto e não houve uma tendência clara dos dados. Nos preparos com plástico microfilme e plástico filme de PVC os valores se agruparam, o que também foi verificado no teste de agrupamento de médias.

Quanto ao ângulo de abertura do sensor observa-se que o comportamento das amostras de solo foi semelhante em  $2^\circ$  e  $10^\circ$ , contudo houve uma dispersão ligeiramente menor em  $10^\circ$  observada principalmente em solo solto. Para o plástico microfilme e plástico filme de PVC os agrupamentos quanto a ângulo de abertura apresentaram menor dispersão (Figura 23).

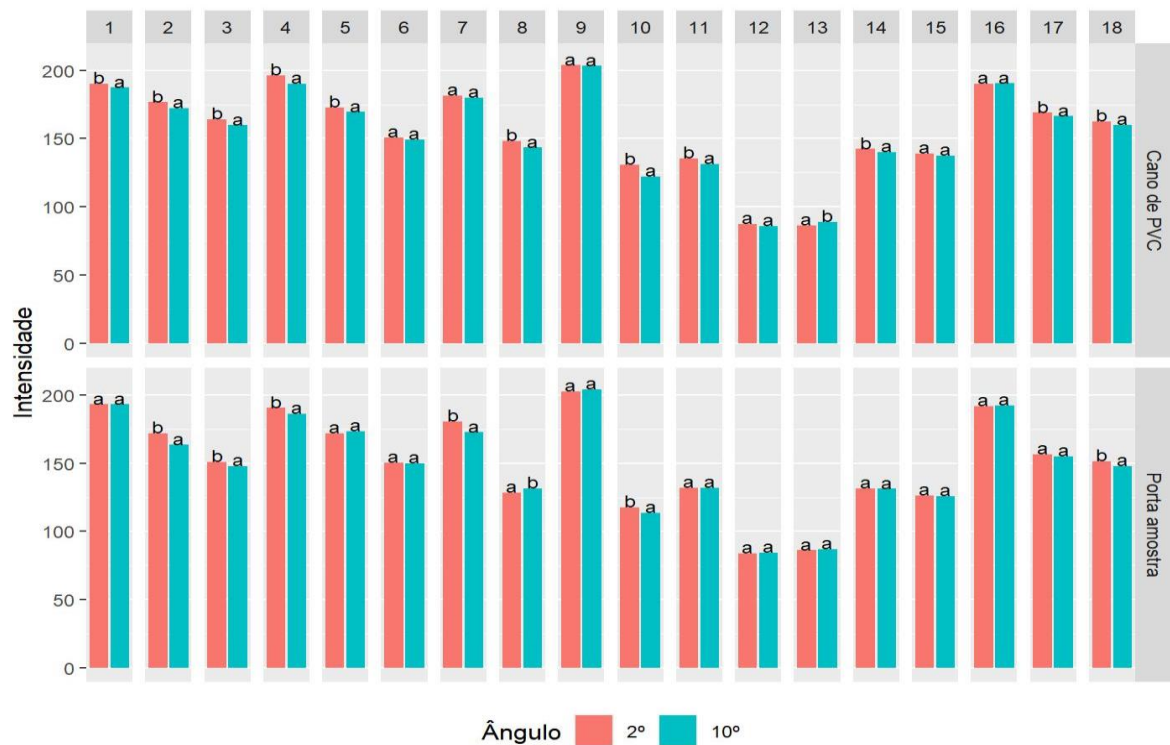


**Figura 23:** Análise de componentes principais (PCA) das amostras de solo em dois ângulos e três formas de preparo

### 3.3. Experimento III: Determinação do recipiente (translúcido e opaco) e configuração de ângulo de leitura do equipamento

Para todas as variáveis (R, G, B, H, V, C) houve interação entre os fatores amostra de solo, ângulo de abertura e recipiente ( $p < 0,05$ ). As médias obtidas desse experimento foram analisadas pelo teste de agrupamento de Scott-knott a 0,05 de significância. As médias agrupadas pelo teste não diferem entre si.

Para a banda vermelho, no desdobramento do ângulo de abertura observou-se que quando se utilizou o tampão de PVC a maioria das amostras de solo apresentaram as médias distintas entre os ângulos de abertura de 2 e 10°, com exceção das amostras de solo 6, 7, 9, 12, 15, e 16 que apresentaram as médias dos ângulos de abertura agrupadas (Figura 24).

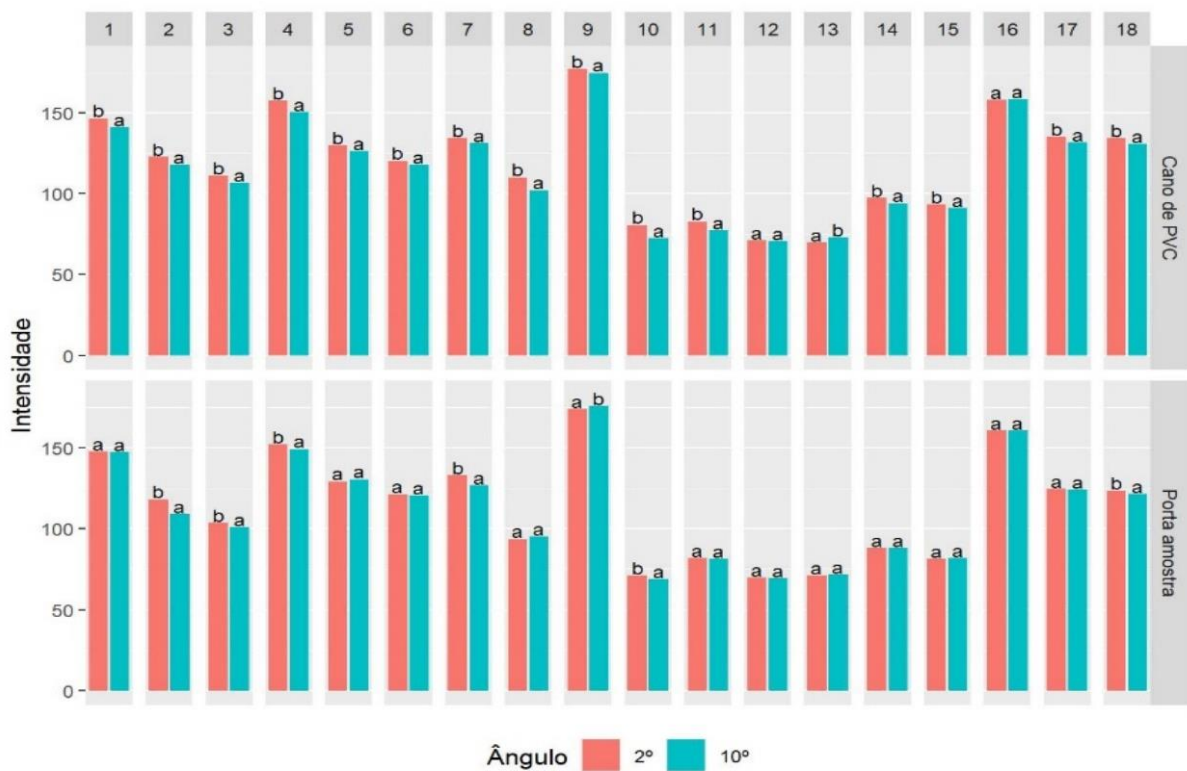


**Figura 24:** Médias dos valores de vermelho (R), obtidos por meio do sensor de cores Nix <sup>TM</sup> Pro 2, das amostras de solos em solos em recipiente translúcido (Porta amostra) e opaco (tampão de PVC) em dois ângulos (2 ° e 10 °). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Quando foi utilizado o recipiente de porta amostra (translúcido) verificou-se que a maioria das amostras tiveram as médias dos ângulos de abertura agrupados, ou

seja, não houve diferença na utilização do ângulo de 2 e 10° no recipiente translúcido para leitura do vermelho, apenas nas amostras de solo 2, 3, 4, 7, 8, 10, 18 essa diferença foi detectada (Figura 24).

Para a banda verde ao utilizar o tampão de PVC como recipiente foi observado que na maioria das amostras de solo as médias dos ângulos de abertura não foram agrupadas, com exceção das amostras de solo 12 e 16 em que houve agrupamento dos ângulos de abertura, portanto médias semelhantes independentemente do ângulo de abertura ser de 2 ou 10° (Figura 25).

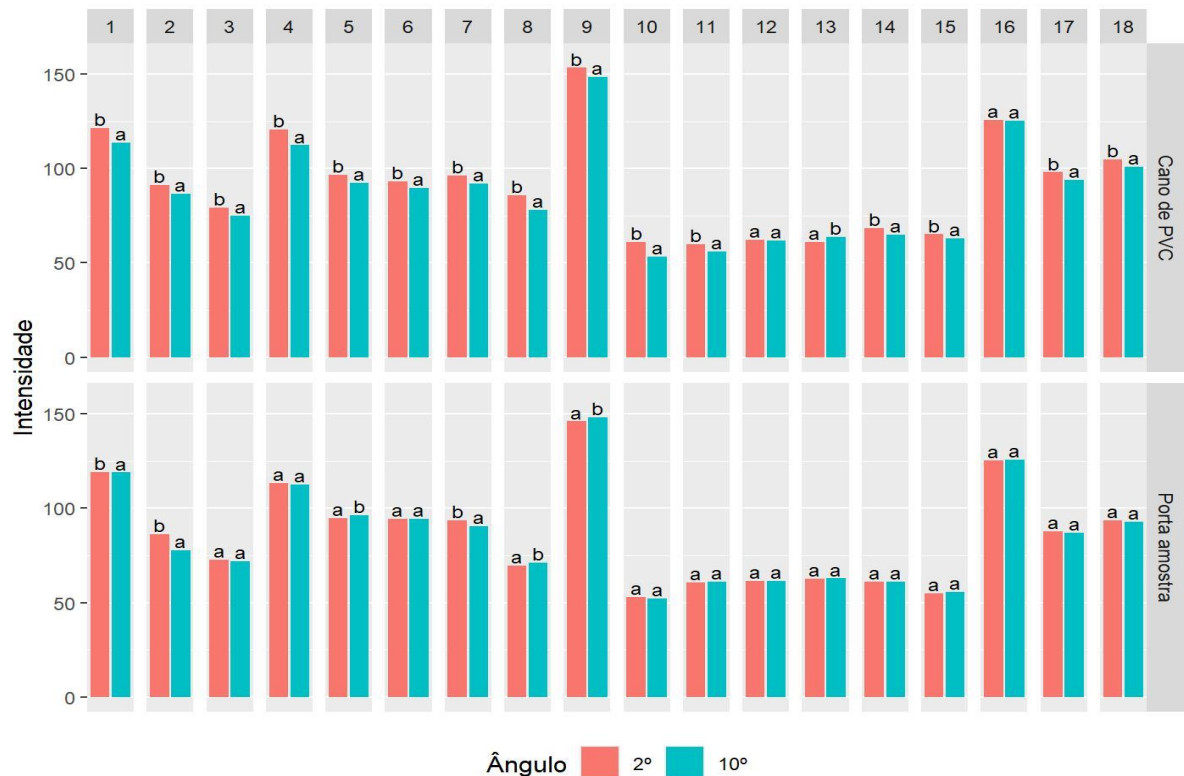


**Figura 25:** Médias dos valores de verde (G), obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em solos em recipiente translúcido (Porta amostra) e opaco (tampão de PVC) em dois ângulos (2° e 10°). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Com a utilização do recipiente translúcido ou porta amostra, observou-se que houve maior número de amostras de solo com médias semelhantes independentemente dos ângulos de abertura, em que apenas nas amostras de solo

2, 3, 4, 7, 9, 10 e 18, as médias dos ângulos de abertura de 2 e 10° foram distintas (Figura 25).

Para a variável azul, o uso do recipiente de tampão PVC apresentou assim como na variável verde, a maioria das amostras de solo com médias distintas entre os ângulos de abertura analisados, com exceção das amostras de solo 12 e 16 que obtiveram médias semelhantes nos dois ângulos de abertura (Figura 26).

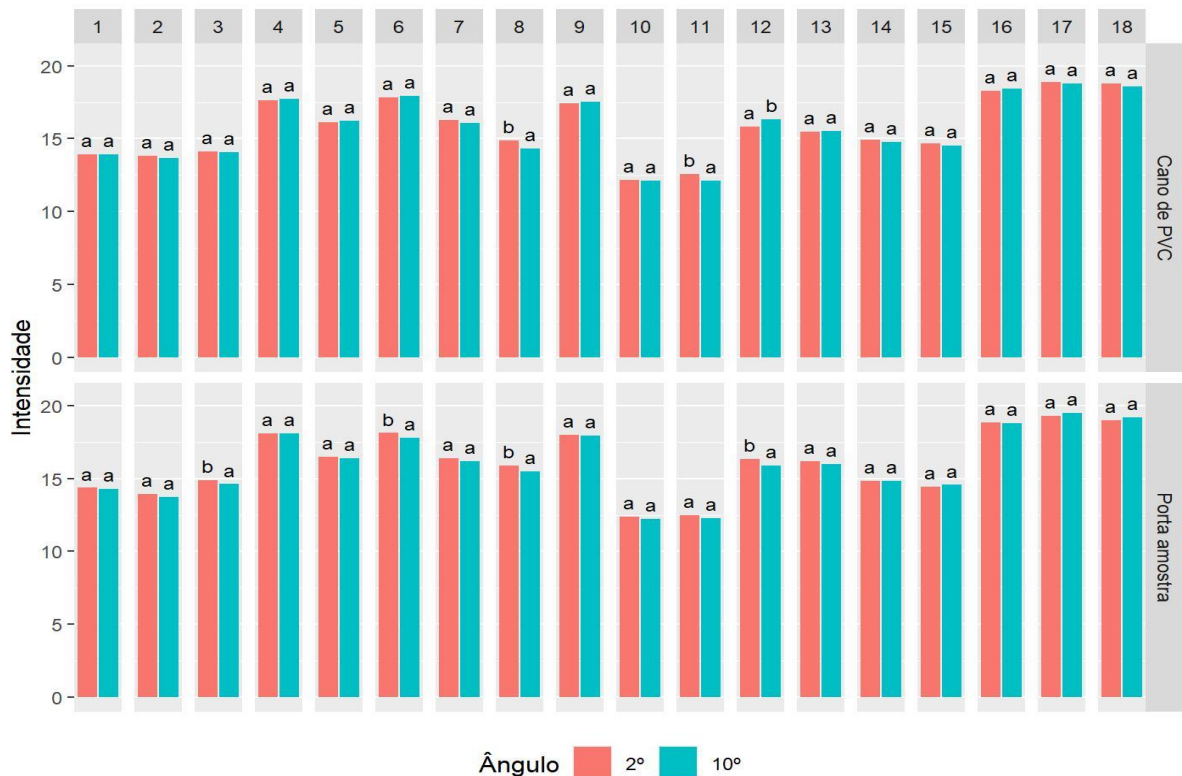


**Figura 26:** Médias dos valores de azul (B), obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em solos em recipiente translúcido (Porta amostra) e opaco (tampão de PVC) em dois ângulos (2° e 10°). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

No recipiente de porta amostra, as médias de azul foram semelhantes independentemente dos ângulos de abertura na maioria das amostras, com exceção das amostras de solo 1, 2, 5, 7, 8 e 9 em que as médias diferiram entre os dois ângulos (2 e 10°) (Figura 26).

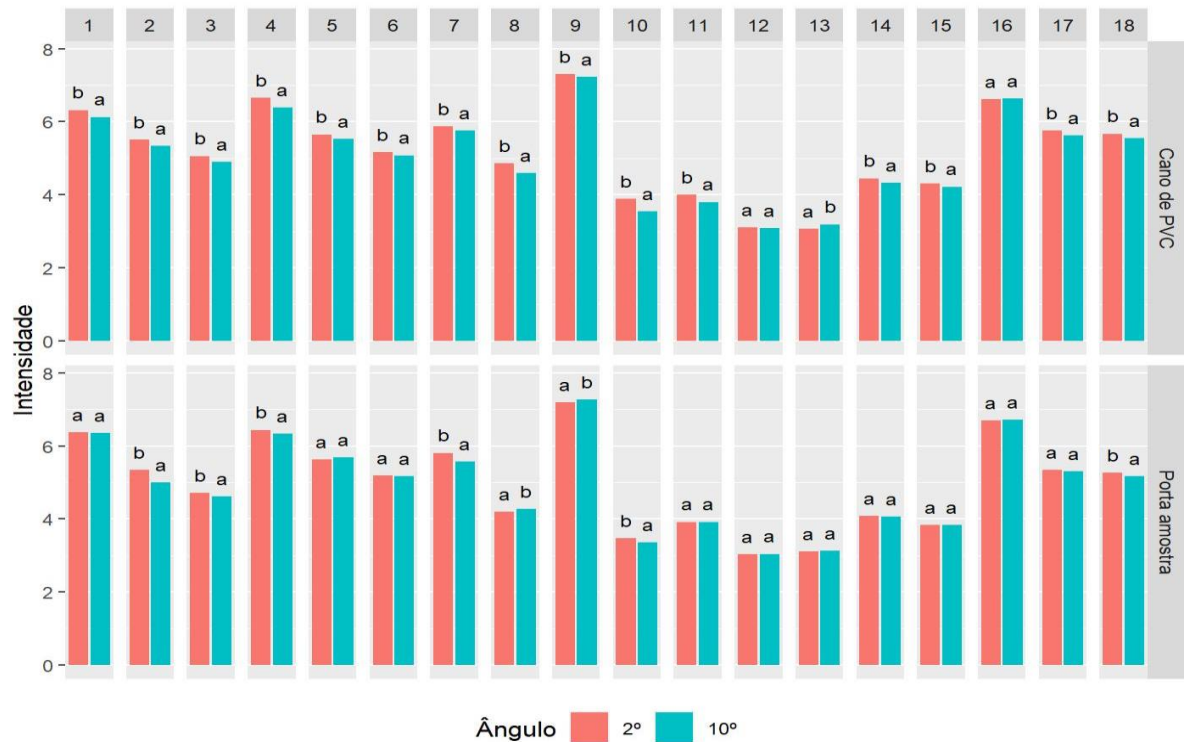
Para o matiz, apenas as amostras de solo 8, 11, e 12 não apresentaram agrupamento das médias quando se utilizou o recipiente tampão de PVC (Figura 27). Enquanto que, com o uso do recipiente de porta amostra, somente as amostras 3, 6,

8 e 12 não se agruparam. Para as médias de matiz a maioria das amostras de solos analisadas apresentaram agrupamento dos dois ângulos de abertura.



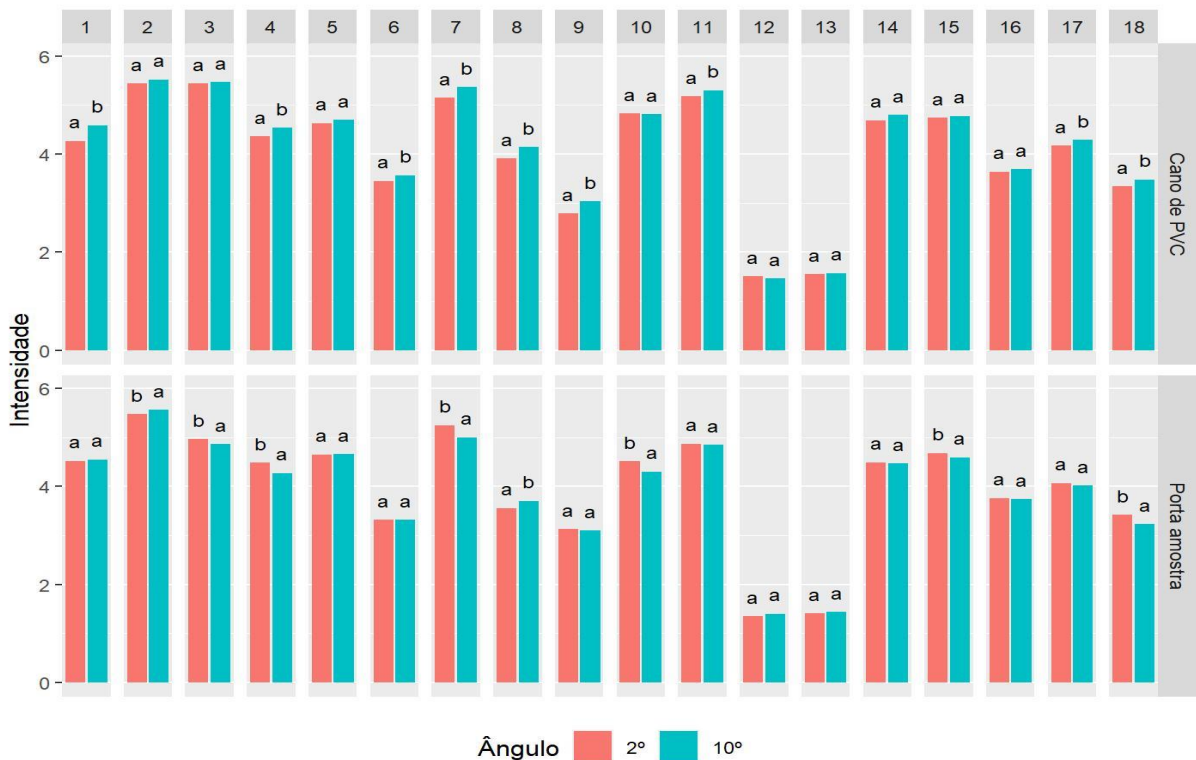
**Figura 27:** Médias dos valores de matiz (H), obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em solos em recipiente translúcido (Porta amostra) e opaco (tampão de PVC) em dois ângulos (2° e 10°). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

As médias de valor quando foi utilizado o recipiente tampão PVC não formaram agrupamentos dos ângulos de abertura para a maioria das amostras de solo, exceto as amostras de solo 12 e 16 tiveram as médias agrupadas (Figura 28). Com o recipiente de porta amostra as médias diferiram entre os ângulos de abertura nas amostras 2, 3, 4, 7, 8, 9, 10 e 18 (Figura 28).



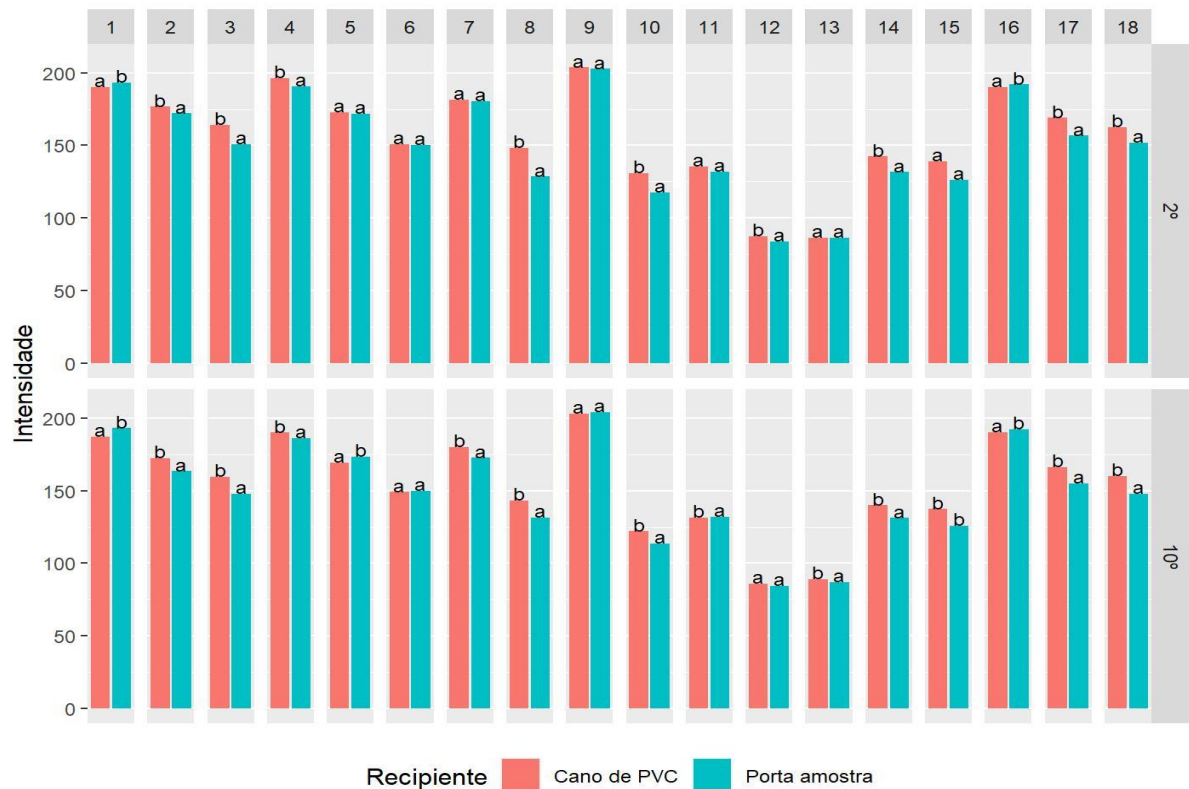
**Figura 28:** Médias dos valores de valor (V), obtidos por meio do sensor de cores Nix<sup>™</sup> Pro 2, das amostras de solos em solos em recipiente translúcido (Porta amostra) e opaco (tampão de PVC) em dois ângulos (2° e 10°). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

Para a variável cor metade das amostras de solo analisadas (2, 3, 5, 10, 12, 13, 14, 15, 16) apresentaram agrupamento das médias dos ângulos de abertura com uso do recipiente tampão de PVC, enquanto que as outras nove amostras de solo não agruparam as médias, diferindo-se entre os ângulos de abertura (Figura 29). Para o recipiente de porta amostra, nas amostras de solo 2, 3, 4, 7, 8, 10, 15 e 18 as médias não se agruparam, ao contrário das demais amostras de solos que apresentaram agrupamento das médias dos ângulos de abertura (Figura 29).



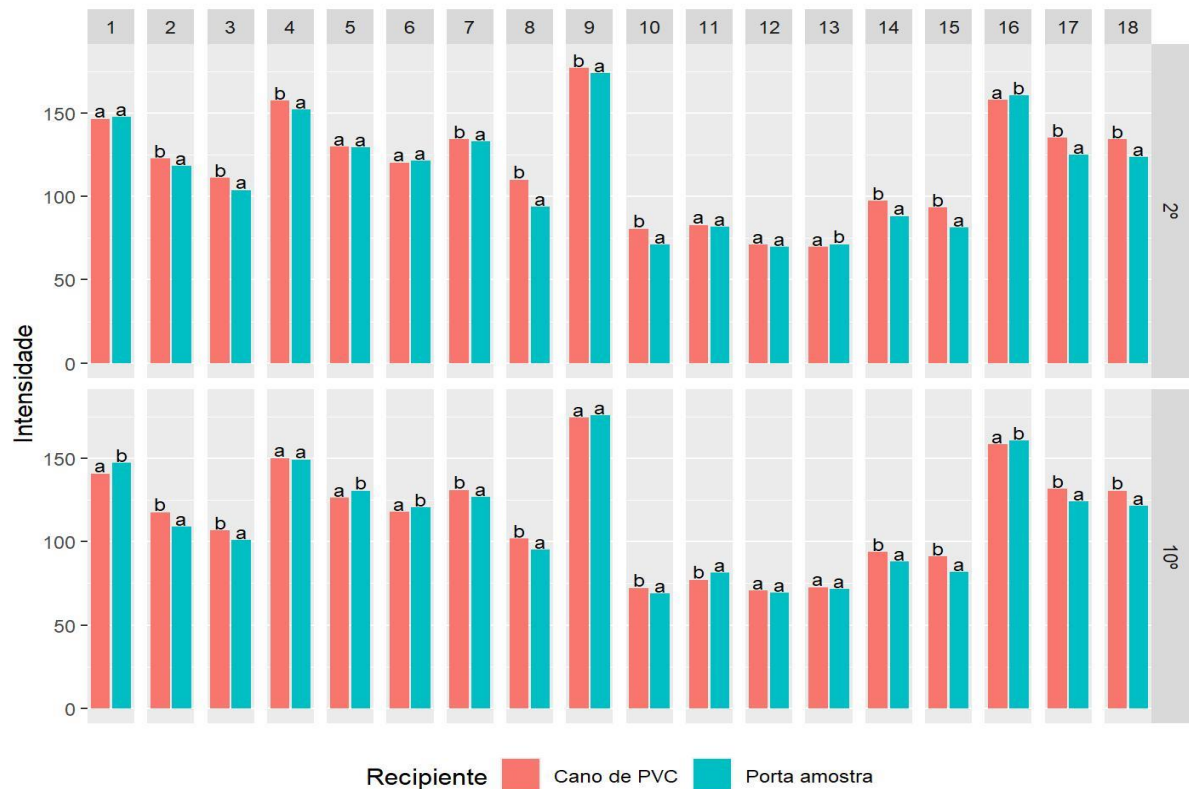
**Figura 29:** Médias dos valores de croma (C), obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em solos em recipiente translúcido (Porta amostra) e opaco (tampão de PVC) em dois ângulos (2° e 10°). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

No desdobramento de recipientes de amostras, as médias de vermelho, quando utilizado o ângulo de abertura de 2°, formaram agrupamento dos dois recipientes analisados nas amostras de solo 5, 6, 7, 9, 11, 13, e 15 (Figura 30). Ou seja, independente do recipiente de amostra ser opaco ou translúcido as médias de vermelho foram iguais para as amostras de solo mencionadas acima, as demais amostras de solo tiveram médias distintas não ocorrendo formação de agrupamento quanto aos recipientes.



**Figura 30:** Médias dos valores de vermelho (R), obtidos por meio do sensor de cores Nix<sup>™</sup> Pro 2, das amostras de solos em solos em dois ângulos (2° e 10°) e em recipiente translúcido (Porta amostra) e opaco (tampão de PVC). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

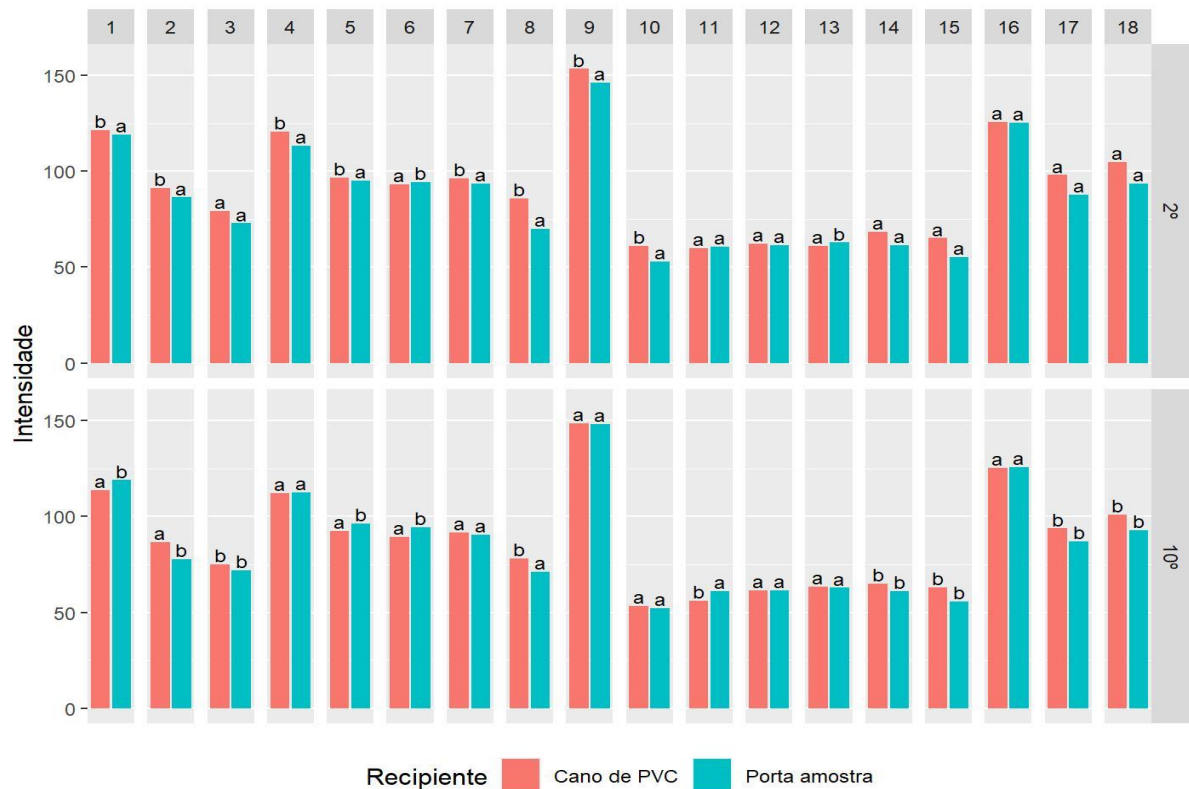
Em relação a variável verde, as médias diferiram entre os recipientes tampão de PVC e porta amostra para a maioria das amostras de solos em ambos os ângulos de abertura (Figura 31). Apenas as amostras de solo 1, 5, 6, 11, e 12 (no ângulo de abertura de 2°) e as amostras de solo 4, 9, 12, 13 (no ângulo de abertura de 10°) apresentaram médias de verde iguais independente do recipiente da amostra utilizado no experimento.



**Figura 31:** Médias dos valores de verde (G), obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em solos em dois ângulos (2° e 10°) e em recipiente translúcido (Porta amostra) e opaco (tampão de PVC). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

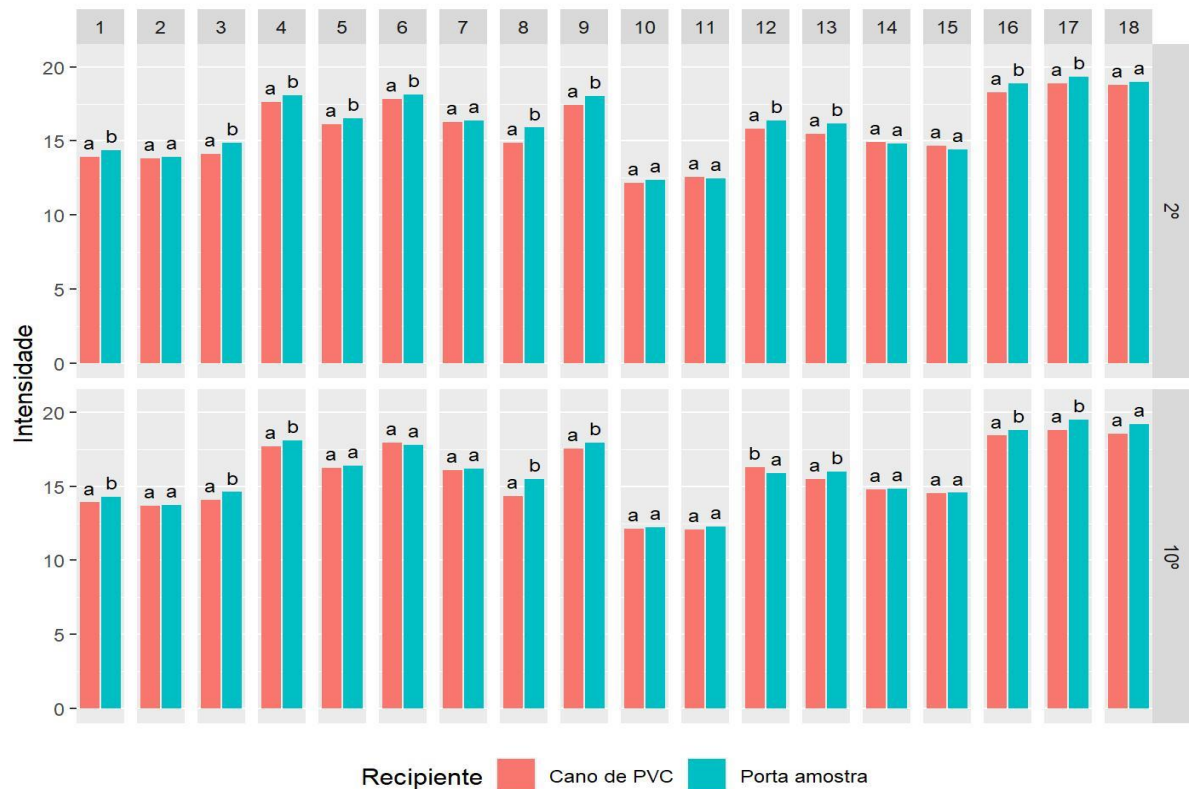
Para a variável azul, no ângulo de abertura de 2°, as médias formaram agrupamento dos recipientes tampão de PVC e porta amostra para as amostras de solos 3, 11, 12, 14, 15, 16, 17, e 18 (Figura 32). As demais amostras de solo apresentaram médias de azul distintas entre os recipientes analisados.

No ângulo de abertura de 10°, a maioria das amostras de solos obtiveram médias de azul iguais independente do recipiente ser opaco ou translúcido, apenas as amostras de solo 1, 2, 5, 6, 8, e 11 apresentaram médias diferindo entre os dois recipientes de amostra utilizados no experimento. (Figura 32).



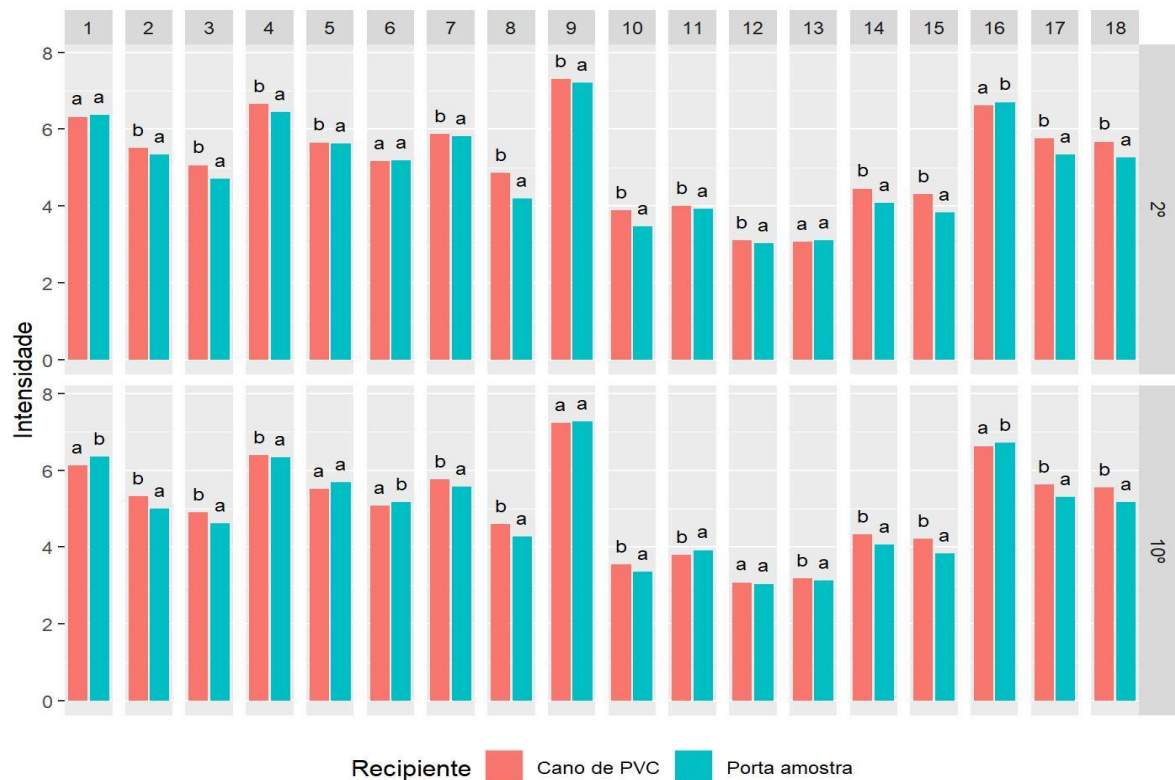
**Figura 32:** Médias dos valores de azul (B), obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em solos em dois ângulos (2° e 10°) e em recipiente translúcido (Porta amostra) e opaco (tampão de PVC). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

As médias de matiz foram agrupadas quanto aos recipientes de amostra analisados nas amostras de solo 2, 7, 10, 11, 14, 15, e 16 (no ângulo de abertura 2°) e nas amostras de solo 2, 5, 6, 7, 10, 11, 14, 15, e 18 (no ângulo de abertura de 10°) (Figura 33). As amostras restantes em cada ângulo de abertura não foram agrupadas, logo diferindo-se entre os recipientes opaco e translúcido.



**Figura 33:** Médias dos valores de matiz (H), obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em solos em dois ângulos (2° e 10°) e em recipiente translúcido (Porta amostra) e opaco (tampão de PVC). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

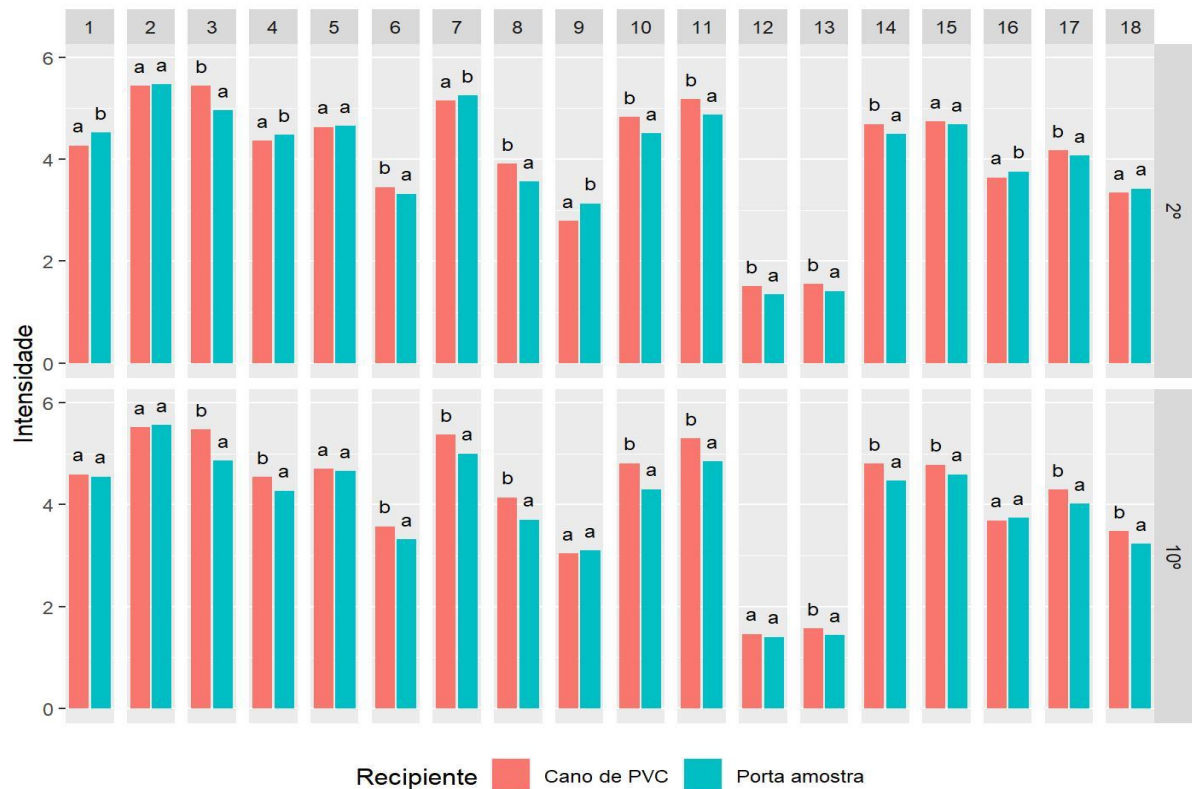
As médias de valor, na maioria das amostras de solo, diferiram entre os recipientes opaco e translúcido em ambos os ângulos de abertura utilizados no experimento (Figura 34). No ângulo de abertura de 2° apenas as amostras de solo 1, 6, e 13 apresentaram as médias de valor agrupadas quanto aos recipientes de amostra (Figura 34). No ângulo de abertura de 10° somente as amostras de solo 5, 9, e 12 apresentaram médias agrupadas, ou seja, as médias foram iguais independente do recipiente de amostra utilizado (Figura 34).



**Figura 34:** Médias dos valores de valor (V), obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em solos em dois ângulos (2° e 10°) e em recipiente translúcido (Porta amostra) e opaco (tampão de PVC). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05).

As médias dos valores de croma, na maioria das amostras de solo, diferiram entre os recipientes opaco e translúcido em ambos os ângulos de abertura utilizados no experimento (Figura 35). Para a condição do experimento com o ângulo de abertura de 2° apenas as amostras de solo 2, 5, 15, e 18 tiveram as médias de croma iguais quanto aos recipientes de amostra (Figura 35). No ângulo de abertura de 10°, as amostras de solo 1, 2, 5, 9, 12, e 16 apresentaram médias agrupadas, ou seja, as médias foram iguais independente do recipiente de amostra utilizado (Figura 35).

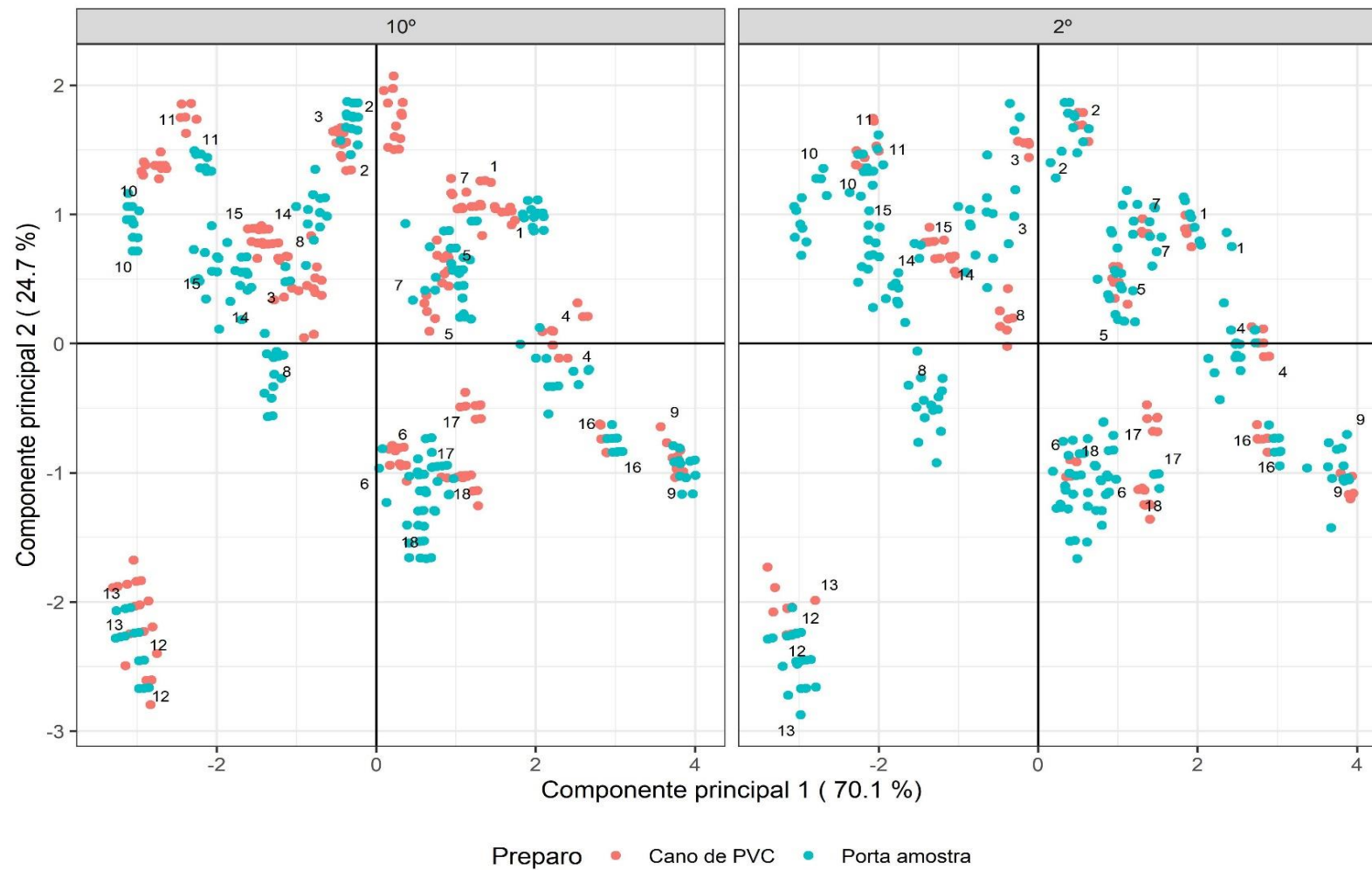
As médias dos valores de vermelho, verde, valor e croma em ambos os ângulos de abertura diferiram entre si quanto ao tipo de recipiente na maioria das amostras de solo (Figuras 30, 31, 34 e 35).



**Figura 35:** Médias dos valores de croma (C), obtidos por meio do sensor de cores Nix™ Pro 2, das amostras de solos em solos em dois ângulos (2° e 10°) e em recipiente translúcido (Porta amostra) e opaco (tampão de PVC). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada amostra de solo não diferem entre si (teste de Scott-Knott a 0,05)

O efeito do material translúcido e opaco proporcionaram variações semelhantes nas médias de todas as variáveis analisadas, porém, na análise de componentes principais observa-se que os valores do tratamento com o porta amostra foram mais dispersos que os de tampão de PVC (Figura 36).

Dois componentes principais explicaram 94,8 % da variação dos dados. O componente principal 1 explicou 70,1 % da variação dos dados e as variáveis de maior importância foram: verde (23,7 %), valor (23,6 %), azul (22 %) e vermelho (21,3 %). O componente principal 2 explicou 24,7 % da variação dos dados e a variável de maior importância foi croma (59,8 %) seguida por matiz (31 %)



**Figura 36:** Análise de componentes principais (PCA) das 18 amostras de solo em dois ângulos e duas formas de preparo

#### 4. DISCUSSÃO

A cor no sistema RGB é uma combinação de três variáveis (vermelho, verde e azul) e a cor em Munsell, que neste estudo é resultado de modelos matemáticos a partir dos dados de RGB, é um arranjo de outras três variáveis (matiz, valor e croma). Os dados de cores de solo obtidos com o sensor de cores Nix<sup>™</sup> Pro 2 estão relacionados entre si. Esse fato é evidenciado no comportamento dos dados na PCA, onde o componente principal 1 foi composto por RGB e valor nos três experimentos. O valor refere-se à tonalidade da cor, o quanto de preto ou branco a cor contém, variando de zero (preto absoluto) a dez (branco absoluto). O componente principal 2 foi composto por croma e, em menor escala, matiz. O croma é um atributo referente à pureza relativa da cor, define a diferença entre um matiz puro e um cinza puro. Então, uma cor com croma de 1 seria muito próxima de um cinza já que o matiz de uma cor é o que define o seu croma máximo (MUNSELL, 1905; “Munsell Color Copyright”, 2021; SANTOS, R. D. dos et al., 2015).

Alterações no tamanho da partícula acarretam mudanças principalmente na variável croma conforme observado no segundo componente da análise de componentes principais para os três experimentos. Cabe ressaltar que o sistema de cores de Munsell é composto por intervalos discretos e alteração expressivas em croma pode acarretar uma mudança de matiz (Munsell, 1905; *Munsell Color Copyright*, 2021). O matiz dos solos tem sua variação relacionada principalmente aos teores de hematita e goethita. A influência do tamanho da partícula do solo na sua cor está relacionada à superfície específica dos componentes do solo e a resposta espectral. Estudos indicam que em solos com textura arenosa, pequenas variações de matéria orgânica podem acarretar grandes variações na cor. (DEMATTÊ et al., 2011; MORITSUKA et al., 2014; SANTOS, H. G. dos et al., 2018; SANTOS, R. D. dos et al., 2015). Ao alterar o tamanho da partícula das amostras houve diferenciação nos resultados de cor expressa em todas as variáveis, como foi evidente nas amostras 12 e 13.

Das 18 amostras em estudo sete amostras de solos tem cor como o segundo nível categórico. Apesar da variabilidade provocada pelo tamanho da partícula, somente duas amostras classificadas com cor no segundo nível categórico (amostra 7 e 8) apresentaram variação do matiz. Solos vermelhos apresentam matizes 10R e

2,5YR, solos vermelhos-amarelos apresentam matiz 5YR e os amarelos os matizes são 7,5YR e 10YR (SANTOS, H. G. dos et al., 2018). A amostra 8 (ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico) foi classificada pelo método do sensor como vermelho-amarelo, matiz 5YR independente do tamanho da partícula. A amostra 7 (LATOSSOLO AMARELO Distrófico) foi classificada como amarelo (matiz 7,5YR) no tamanho da partícula 200 mesh e vermelho-amarelo (matiz 5YR) para os demais tamanhos de partículas. Vale ressaltar que a verificação das cores em campo é realizada em amostras com grau variável de umidade e as deste experimento com o Nix™ Pro 2 foram feitas em solo seco ao ar. Quando o solo é umedecido a percepção de cores é alterada devido a absorção de energia luminosa pelas moléculas de água (BARBOSA; NOVO; MARTINS, 2019; NOVO; PONZONI, 2001; SANTOS, R. D. dos et al., 2015)

Os resultados dos testes do experimento II com três preparos de solo indicaram que solo solto, quando comparado ao uso de película plástica protetora, apresentaram maior variação dos dados. Essa variação pode estar relacionada a rugosidade da superfície das amostras no preparo solo solto. O conceito de reflexão especular refere-se às situações quando a luz que atinge uma superfície é refletida no mesmo ângulo de incidência. Em uma superfície plana e lisa há predomínio da reflexão especular e em superfície rugosa e irregular, ocorre principalmente a reflexão difusa (BARBOSA; NOVO; MARTINS, 2019; FORMAGGIO et al., 1996; NOVO; PONZONI, 2001). A superfície plana promovida pelo uso do plástico permite que a incidência e reflexão da energia aconteçam de forma mais uniforme. O uso da película possibilita que o solo fique depositado em uma superfície mais uniforme, visto que a amostra fica virada para baixo, proporcionando leituras com menor variabilidade entre as repetições. O plástico filme de PVC é uma alternativa de fácil acesso e baixo custo.

O ângulo de abertura do sensor refere-se a área da superfície da amostra que será irradiada durante o processo de leitura, portanto, quanto maior o ângulo maior a área amostral. O resultado, em RGB ou outro sistema de cor, que o aplicativo fornece corresponde à média dos valores refletidos na área analisada. A interferência do ângulo foi evidenciada pela maior dispersão dos resultados na PCA dos experimentos II e III. Como o solo é um sistema complexo e heterogêneo, acredita-se que utilizar o ângulo de 10 ° proporcione uma menor variabilidade nos resultados, conforme observados na PCA dos experimentos II e III. Contudo, há estudos que utilizam 2 °,

outros 10 ° e também os que não especificam os padrões escolhidos para análise. (HOLMAN et al., 2018; MANCINI et al., 2020; “Nix Sensor”, 2021).

Amostras acondicionadas em tampão PVC e porta amostra apresentaram comportamento similar pelo teste de agrupamento de médias, contudo, na PCA observou-se que houve uma tendência de menor dispersão dos dados quando utilizado tampão de PVC. Essa variação dos dados na PCA pode ocorrer em função do material de PVC ser opaco e impedir a perda da energia e a possível influência da iluminação do ambiente. Entretanto, há estudos que utilizaram amostras armazenadas em placa de petri e solo envolto por plástico (MORITSUKA et al., 2014, 2019).

É fundamental determinar metodologias para o uso de sensores em campo de forma a otimizar o trabalho. A análise da cor do solo em campo é feita com solo na condição úmida (SANTOS, R. D. dos et al., 2015). Nos experimentos deste estudo utilizou-se amostras de solos secas ao ar, contudo, novos ensaios devem ser realizados com amostras úmidas para definição de métodos de campo.

## **5. CONCLUSÕES**

O sensor de cores Nix <sup>TM</sup> Pro 2 tem potencial para otimizar a determinação da cor do solo, contudo os procedimentos analíticos exigem metodologia criteriosa para garantir a reprodutibilidade e repetibilidade.

No preparo de amostras recomenda-se utilizar recipientes opacos como tampão de PVC para acondicionar o material em análise.

O uso de película plástica entre a amostra de solo e o sensor é fundamental para a menor variabilidade das leituras. Recomenda-se utilizar plástico filme de PVC em função do fácil acesso e menor custo.

Indica-se configurar o ângulo de abertura do sensor em 10° de forma a obter resultados de menor variação.

Apesar de existir uma variabilidade da leitura em função do tamanho da partícula em sistema de cores como RGB, quando convertidos para o sistema de cores de Munsell as diferenças observadas concentram-se em amostras predominantemente arenosas.

## REFERENCIAS

- BARBOSA, C. C. F.; NOVO, E. M. L. M.; MARTINS, V. S. **Introdução ao Sensoriamento Remoto de sistemas aquáticos**. [S.l: s.n.], 2019.
- BEAUDETTE, D.; ROUDIER, P.; BROWN, A. **aqp: Algorithms for Quantitative Pedology**. . [S.l: s.n.], 2022
- CARDOSO, M. R. D.; MARCUZZO, F. F. N.; BARROS, J. R. Climatic Classification of Köppen-Geiger For the State of Goias and Federal District. **Acta Geográfica**, v. 8, n. 16, p. 40–55, 2014.
- DEMATTE, J. A. M. et al. Quantificação de matéria orgânica do solo através de modelos matemáticos utilizando colorimetria no sistema Munsell de cores. **Bragantia**, v. 70, n. 3, p. 590–597, 30 set. 2011.
- FERREIRA, D. F. SISVAR: A COMPUTER ANALYSIS SYSTEM TO FIXED EFFECTS SPLIT PLOT TYPE DESIGNS. **REVISTA BRASILEIRA DE BIOMETRIA**, v. 37, n. 4, p. 529, 20 dez. 2019.
- FORMAGGIO, A. et al. Comportamento espectral (450-2.450 nm) de solos Tropicals de Sao Paulo. **Revista Brasileira De Ciencia Do Solo**, v. 20, n. 3, p. 467–474, 1996.
- HOLMAN, B. W. B. et al. The effect of technical replicate (repeats) on Nix Pro Color Sensor™ measurement precision for meat: A case-study on aged beef colour stability. **Meat Science**, v. 135, n. September 2017, p. 42–45, 2018.
- KASSAMBARA, A.; MUNDT, F. **factoextra: Extract and Visualize the Results of Multivariate Data Analyses**. . [S.l: s.n.], 2020
- LE, S.; JOSSE, J.; HUSSON, F. FactoMineR: A Package for Multivariate Analysis. **Journal of Statistical Software**, v. 25, n. 1, p. 1–18, 2008.
- MANCINI, M. et al. From sensor data to Munsell color system: Machine learning algorithm applied to tropical soil color classification via Nix™ Pro sensor. **Geoderma**, v. 375, n. December 2019, p. 114471, out. 2020.
- MORITSUKA, N. et al. Comparison of visual and instrumental measurements of soil color with different low-cost colorimeters. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 65, n.

6, p. 605–615, 2 nov. 2019.

\_\_\_\_\_. Soil color analysis for statistically estimating total carbon, total nitrogen and active iron contents in Japanese agricultural soils. **Soil Science and Plant Nutrition**, v. 60, n. 4, p. 475–485, 4 jul. 2014.

MUNSELL, A. H. **A color notation**. Copyright ed. Boston: [s.n.], 1905.

**Munsell Color Copyright**. Disponível em: <<https://munsell.com/about-munsell-color/>>. Acesso em: 1 abr. 2021.

**Nix Pro Color Sensor, versão 1.33**. Disponível em: <<https://play.google.com/store/apps/details?id=com.nix.nixsensor&hl=pt&gl=US>>. Acesso em: 2 abr. 2021.

**Nix Sensor**. Disponível em: <<https://www.nixsensor.com/>>. Acesso em: 2 abr. 2021.

NOVO, E. M. L. de M.; PONZONI, F. J. **Introdução ao sensoriamento remoto**. São José dos Campos: [s.n.], 2001.

PALLMANN, P. **Package: modest (Model-Based Dose-Escalation Trials)**. . [S.l: s.n.], 2017

PEDERSEN, T. L. **Package ‘ patchwork ’: The Composer of Plots**. . [S.l: s.n.], 2020

R CORE TEAM. **foreign: Read Data Stored by “Minitab”, “S”, “SAS”, “SPSS”, “Stata”, “Systat”, “Weka”, “dBase”, ...** . [S.l: s.n.], 2020a

\_\_\_\_\_. **R: A Language and Environment for Statistical Computing**. . Vienna, Austria: [s.n.], 2020b

ROLDÃO, A. de F.; FERREIRA, V. de O. Climatologia do Estado do Tocantins - Brasil. **Caderno de Geografia**, v. 29, n. 59, p. 1161–1181, 5 nov. 2019.

SANTOS, H. G. dos et al. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. 5. ed. rev ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018., 2018.

SANTOS, R. D. dos et al. **Manual de descrição e coleta de solos no campo**. 7ª ed. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015.

SCHWARTZ, M. **WriteXLS: Cross-Platform Perl Based R Function to Create Excel**

**2003 (XLS) and Excel 2007 (XLSX) Files.** . [S.l: s.n.]. , 2021

SILVA, S. H. G. et al. Tropical soils characterization at low cost and time using portable X-ray fluorescence spectrometer (PXRF): Effects of different sample preparation methods. **Ciencia e Agrotecnologia**, v. 42, n. 1, p. 80–92, 2018.

SLOWIKOWSKI, K. et al. **Package ‘ggrepel’: Automatically Position Non-Overlapping Text Labels with “ggplot2”.** . [S.l: s.n.]. , 2021

TEIXEIRA, P. C. et al. **Manual De Metodos de Análise de Solo.** 3ª edição ed. Brasilia, DF: Embrapa, 2017.

WICKHAM, H. et al. Package ‘ dplyr ’. 2021.

\_\_\_\_\_. **Package ‘ggplot2’: Create Elegant Data Visualisations Using the Grammar of Graphics.** . [S.l: s.n.]. , 2020

\_\_\_\_\_. **Package stringr: Simple, Consistent Wrappers for Common String Operations.** Cran. [S.l: s.n.]. , 2019

WICKHAM, H.; BRYAN, J. **readxl: Read Excel Files.** . [S.l: s.n.]. , 2019

WICKHAM, H.; HESTER, J.; FRANCOIS, R. **Package ‘ readr ’: Read Rectangular Text Data.** . [S.l: s.n.]. , 2020

## **CAPÍTULO II**

### **PREPARO DE AMOSTRAS DE SOLO PARA ANÁLISE EM FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X**

## RESUMO

A análise por fluorescência de raios X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu$ ED-XRF) é uma técnica versátil que pode ser aplicada a diversos tipos de amostra exigindo preparo mínimo. A análise de digestão com ácido sulfúrico, utilizada para a determinação da composição mineralógica da fração argila do solo e também em estudos ambientais, é uma metodologia demorada, de alto custo e gera resíduos químicos tóxicos ao ambiente e ao operador. O método do ataque sulfúrico baseia-se na dissolução dos componentes minerais da fração argila dos solos e quantificação de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Como a  $\mu$ ED-XRF têm se mostrado uma promissora estratégia metodológica na determinação de diversas características do solo, há necessidade de aprimorar metodologias utilizando  $\mu$ ED-XRF em solos tropicais. O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do tamanho da partícula e do preparo de amostras de solo para análise quantitativa dos teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , em fluorescência de raios -X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu$ ED-XRF). Foram utilizadas 18 amostras de solos secas ao ar, peneiradas em quatro tamanhos de partículas e duas formas de preparo (pó e pastilha). Fez-se as análises de ataque sulfúrico e leituras em  $\mu$ ED-XRF. Os resultados foram avaliados por estatística descritiva, análise de variância, teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) para a comparação de médias. Para as relações entre resultados de  $\mu$ ED-XRF e ataque sulfúrico foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson. Foi realizado o ajuste de modelos de regressão e a verificação do desempenho dos algoritmos feita por método de validação cruzada do tipo *leave one out*. O desempenho dos algoritmos em cada treinamento e validação foi avaliado pelo coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e pela raiz do erro médio quadrático (RMSE). Concluiu-se que a  $\mu$ ED - XRF tem potencial para otimizar a determinações de elementos químicos do solo. A forma de preparo e tamanho da partícula influenciam diretamente nas médias dos elementos químicos analisados. Não houve uma relação direta entre os valores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  obtidos com  $\mu$ ED-XRF e ataque sulfúrico. Os modelos de predição para valores do ataque sulfúrico elaborados com valores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  obtidos na  $\mu$ ED-XRF apresentaram desempenho satisfatório ( $R^2 > 0,9$ ).

Palavras-chave: sensores proximais,  $\mu$ ED-XRF, modelo preditivo

## ABSTRACT

The micro X-ray fluorescence ( $\mu$ ED-XRF) is a versatile technique that can be applied to a variety of sample types requiring minimal preparation. Digestion analysis with sulfuric acid is used to determine the mineralogical composition of the clay fraction of soil and in environmental studies. This technique is a time consuming and expensive methodology and generates toxic chemical residues for the environment and the operator. The sulfuric attack method is based on the dissolution of mineral components in the clay fraction of soils and quantification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$ . The  $\mu$ ED-XRF has shown to be a promising methodological strategy in the determination of several soil characteristics, so it is necessary to improve methodologies using  $\mu$ ED-XRF in tropical soils. The objective of this study was to evaluate the effect of particle size and soil sample preparation for quantitative analysis of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  contents, using  $\mu$ ED-XRF. 18 air-dried soil samples were used, sieved in four granulometries and two preparation methods (powder and pastille). Sulfuric attack analysis and  $\mu$ ED-XRF readings were performed. The results were evaluated by descriptive statistics, analysis of variance, Tukey's test ( $p < 0.05$ ) for the comparison of means. For the relation between  $\mu$ ED-XRF results and sulfuric attack, Pearson's correlation coefficients were calculated. The adjustment of regression models and the verification of the performance of the algorithms were carried out by the cross-validation method of the leave one out type. The performance of the algorithms in each training and validation was evaluated by the coefficient of determination ( $R^2$ ) and by the root mean square error (RMSE). It was concluded that  $\mu$ ED - XRF has the potential to optimize soil chemical element determinations. The method of preparation and particle size directly influence the means of the chemical elements analyzed. There was no direct relation between the values of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  obtained with  $\mu$ ED-XRF and sulfuric attack. The prediction models for sulfuric attack values elaborated with values of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  obtained in  $\mu$ ED-XRF showed good performance ( $R^2 > 0.9$ ).

Keywords: proximal sensors,  $\mu$ ED-XRF, predictive model.

## 1 INTRODUÇÃO

O uso de sensores proximais como a fluorescência de raios X têm se mostrado uma promissora estratégia metodológica na determinação de diversas características do solo, como na indicação dos teores de óxidos (SILVA et al, 2020), quantificação de gesso (SUN et al., 2020) e na definição de horizontes diagnósticos (WEINDORF et al., 2013). A análise por fluorescência de raios-X é uma técnica versátil que pode ser aplicada a diversos tipos de amostra exigindo preparo mínimo. É uma análise não destrutiva, multielementar, que não gera resíduos tóxicos ao meio ambiente e ao operador (RIBEIRO et al., 2017).

O princípio de funcionamento dos equipamento de fluorescência de raios-X consiste em três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios-X (RIBEIRO et al., 2017; SANTOS, E. S. et al., 2014; TERRA et al., 2014). Os equipamentos de bancada, como a fluorescência de raios X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu$ ED-XRF), realizam tanto análises quantitativas quanto qualitativas, e identificam elementos em baixa concentração (RIBEIRO et al., 2017; SANTOS, E. S. et al., 2014; TERRA et al., 2014).

Alguns estudos têm utilizado XRF nos levantamentos pedológicos por ser um método que permite a extração de informações qualitativas e a composição elementar da amostra, de forma rápida e não destrutiva (LAIHO; PERÄMÄKI, 2005; RIBEIRO et al., 2017; STOCKMANN et al., 2016; TERRA et al., 2014).

É recomendado que, para determinar quantitativamente a composição elementar de amostras em laboratório com XRF, seja utilizado solo seco ao ar passadas por uma peneira de 2 mm (LAIHO; PERÄMÄKI, 2005). Contudo, a distribuição do tamanho da partícula obtida quando uma amostra de solo é triturada e peneirada pode influenciar os resultados (RIBEIRO et al., 2017).

Amostras geológicas, de sedimentos e solos são geralmente determinados por XRF em laboratório usando amostras de pó soltas, armazenadas em porta amostras com filme plástico, ou prensado como pastilhas (LAIHO; PERÄMÄKI, 2005). As películas plásticas de polietileno podem absorver parte da energia incidente dos raios - X e os resultados poderão ser influenciados (RIBEIRO et al., 2017).

As análises de digestão com ácido sulfúrico são muito utilizadas para a determinação da composição mineralógica da fração argila do solo e em estudos ambientais. Contudo, é uma metodologia demorada, de alto custo e geram resíduos químicos tóxicos. O método do ataque sulfúrico baseia-se na dissolução dos componentes minerais da fração argila dos solos e quantificação de óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), silício ( $\text{SiO}_2$ ), ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ). É um método que envolve o ataque da fração terra fina por ácido sulfúrico, e solubilização da sílica remanescente com hidróxido de sódio (LEPSCH, 2011). Por atacar principalmente a fração argila, a soma da porcentagem dos elementos encontrados nesta análise deverá ser próxima do teor de argila do solo. A proporção dos elementos encontrados no ataque sulfúrico pode fornecer importantes informações a respeito da gênese dos solos (KER et al., 2012; MELO; ALLEONI, 2009). Com os resultados do ataque sulfúrico são calculados os índices  $K_i$  e  $K_r$  que estabelecem as relações moleculares entre a sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ( $K_i$ ), ou entre a sílica e a soma da alumina com o óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ( $K_r$ ) em argilominerais em solos (LEPSCH, 2011).

Como a avaliação por XRF não utiliza reagentes químicos é considerada uma forma mais segura e que gera menos impacto ao meio ambiente comparado outros métodos laboratoriais. Visto a necessidade de aprimorar metodologias utilizando  $\mu\text{ED-XRF}$  em solos tropicais e as incertezas quanto ao preparo de amostras, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito do tamanho da partícula e do preparo de amostras de solo para análise quantitativa dos teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ , em fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ), com os seguintes objetivos específicos:

- Comparar os resultados obtidos por  $\mu\text{ED-XRF}$  ao ataque sulfúrico, análise laboratorial padrão;
- Avaliar o efeito do tamanho da partícula de amostra de solo para análise de  $\mu\text{ED-XRF}$  na quantificação de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;
- Avaliar o efeito da forma de preparo de amostra (pó e pastilha) de solo para análise em  $\mu\text{ED-XRF}$  na quantificação de dos teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ ;
- Propor modelos de predição para  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  a partir dos dados obtidos com  $\mu\text{ED-XRF}$ .

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 Preparo das amostras de solo para análise**

Foram utilizadas 18 amostras de solos, de 14 perfis coletados para a Reunião Brasileira de Classificação e Correlação de Solos de 2020 (XIV RCC – Goiás e Tocantins). No preparo para análise, as amostras foram secas ao ar, trituradas em almofariz de ágata e peneiradas em peneira de inox com abertura de: 2 mm (10 mesh), 0,297 mm (50 mesh), 0,149 mm (100 mesh) e 0,074 mm (200 mesh).

O estudo avaliou os diferentes preparos de amostra (pó e pastilha) nos quatro tamanhos das partículas descritas. As amostras do tipo pó foram acomodadas em pote porta amostra (23 mm de altura e 25 mm de diâmetro), forrado com plástico microfilme (espessura: 4  $\mu\text{m}$ ).

As pastilhas dos quatro tamanhos de partículas foram prensadas a 4 t  $\text{cm}^2$  por 60 s em prensa hidráulica, com pastilhador de aço inox, com área útil de 1,755  $\text{cm}^2$  (pastilha com 14,95 mm de diâmetro). Foi utilizado 1 g de amostra de solo para o preparo das pastilhas. Nas amostras de solo de textura arenosa, como possuem menor força de coesão entre suas partículas, foram adicionadas duas gotas de solução aglutinante de polietilenoglicol (PEG 6000 - 100 g  $\text{L}^{-1}$ ) (ALVES et al., 2018).

### **2.2 Análises com fluorescência de raios-X**

Para as análises quantitativas em fluorescência de raios X a configuração de energia utilizada foi 50 keV 50  $\mu\text{A}$  e tempo de leitura de 120 s. Os elementos foram determinados utilizando a média de 4800 pontos de leitura (ALVES et al., 2018). O equipamento utilizado foi fluorescência de raios-X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu\text{ED}$  - XRF) (modelo 1300, Shimadzu, Kyoto, Japão). Todas as leituras foram realizadas em triplicata totalizando 432 análises (18 amostras de solo, quatro tamanhos de partículas e duas formas de preparo – pó e pastilhas).

### 2.3 Análises laboratoriais

As análises laboratoriais foram realizadas pela equipe da EMBRAPA Solos (Rio de Janeiro - RJ). A análise granulométrica foi realizada pelo método da tamisagem e da pipeta. Amostras de solo foram dispersas quimicamente em solução de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$   $10 \text{ mmol L}^{-1}$ ). A dispersão física realizada com agitação lenta, em agitador rotatório tipo Wagner, a 50 rotações por minuto, durante 16 h. Foram quantificados os teores de areia, silte e argila (TEIXEIRA et al., 2017). Estabelecida as proporções de areia, silte e argila fez-se a classificação textural (SANTOS, R. D. dos et al., 2015).

O ataque sulfúrico consiste na solubilização de amostra do solo com solução de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 1:1, permitindo a determinação da composição química da fração argila pois pressupõe que somente minerais secundários são dissolvidos e os percentuais de ferro, alumínio, silício e titânio são próximos aos da fração coloidal do solo. Amostras de solo foram fervidas com a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e no material filtrado foi feita a extração de ferro e alumínio, determinados por titulação e expressos na forma de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Também no filtrado, titânio e fósforo total foram determinados por colorimetria por titulação e expressos na forma de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ . No resíduo do ataque sulfúrico foi feita a extração da sílica com hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$   $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ ) e determinado por colorimetria expresso na forma de  $\text{SiO}_2$  (TEIXEIRA et al., 2017).

### 2.4 Análise de variância, teste de médias e correlação

As 18 amostras de solo foram agrupadas em três grupos: grupo A (textura arenosa – amostras 5, 6, 12 e 13); grupo B (textura argilosa - amostras 2, 3, 8, 10, 11, 14, 15, 17 e 18) e grupo C (textura média - amostras 1,4,7,9 e 16). Os resultados para cada grupo (A, B e C) foram avaliados por meio da análise de variância (ANOVA). Quando os resultados da análise de variância foram significativos, aplicou-se o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) para a comparação de médias.

Foi utilizada estatística descritiva para avaliar aspectos importantes e, nas médias dos tratamentos, aplicou-se o Teste t ( $p < 0,05$ ).

Para as relações entre os métodos de preparo (pó e pastilha nos tamanhos de partículas de 10, 50, 100 e 200 mesh) e os resultados obtidos com ataque sulfúrico foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson. O coeficiente de

correlação de Pearson avalia o grau de correlação linear entre duas variáveis. É um índice adimensional que varia entre os valores -1 e 1. Normalmente, o coeficiente de correlação de Pearson é designado pela letra  $r$ . Quando  $r = 1$  há uma correlação perfeita positiva entre as duas variáveis;  $r = 0$  (zero) significa que as duas variáveis são independentes linearmente uma da outra, não há relação linear e  $r = -1$  indica uma relação linear perfeita mas inversa, isto é, com o aumento de uma variável a outra sempre diminui.

Para as análises estatísticas e elaboração dos gráficos foram utilizados os *softwares* JAMOVI (JAMOVI, 2022) e R<sup>®</sup> (“R Core Team”, 2021) e os pacotes: dplyr (WICKHAM et al., 2021), ggplot2 (WICKHAM et al., 2020), ggrepel (SLOWIKOWSKI et al., 2021), readr (WICKHAM; HESTER; FRANCOIS, 2020).

## 2.5 Elaboração de modelos de predição

Regressões lineares foram utilizadas para a elaboração de modelos de predição dos valores para SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a partir dos dados obtidos com  $\mu$ ED-XRF. Regressões lineares são utilizadas para estimar valores reais com base em variáveis contínuas, estabelecendo uma relação entre variáveis dependentes e independentes. Esta relação é representada por uma equação linear (GOLDBURD et al., 2019).

O desempenho dos algoritmos de predição foi verificado por separação aleatória entre amostras do conjunto de treinamento e validação, sendo os algoritmos avaliados pelo método *leave one out*. Esse método foi aplicado considerando-se como ponto amostral cada resultado de ataque sulfúrico totalizando 18 pontos. Foram utilizados 17 pontos treinamento e um ponto validação. Cada modelo foi analisado 18 vezes de forma a permitir que todos os pontos participem do processo de treinamento e validação. Ao término das 18 repetições de treinamento e validação, foi realizado o cálculo das médias de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e raiz do erro médio quadrático (RMSE) para cada variável: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

O  $R^2$  varia entre 0 e 1, indicando quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Já a RMSE é comumente usada para expressar a acurácia dos resultados numéricos. A grande vantagem da RMSE é que os valores apresentados estão nas mesmas unidades da variável analisada (KUHN, M; JOHNSON, 2013).

As equações propostas foram utilizadas para prever os valores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a partir dos dados de  $\mu\text{ED-XRF}$ . Os valores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram utilizadas no cálculo de  $K_i$  e  $K_r$ , conforme as expressões simplificadas (IBGE, 2007):

$$K_i = (\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3) \times 1,7$$

$$K_r = 1,7 \times \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + (0,6325 \times \text{Fe}_2\text{O}_3))$$

As médias dos valores de  $K_i$  e  $K_r$  obtidos a partir dos dados do ataque sulfúrico foram comparados pelo Teste t ( $p < 0,05$ ) aos dados de  $K_i$  e  $K_r$  calculados com o modelo de predição.

Para as elaboração dos modelos e gráficos foi utilizado o *software* R® (“R Core Team”, 2021) e os pacotes: *readxl* (WICKHAM; BRYAN, 2019), *dplyr* (WICKHAM et al., 2021), *caret* (KUHN, 2008), *ggplot2* (WICKHAM et al., 2020)

### 3 RESULTADOS

Pela classificação textural observou-se que as amostras foram separadas em sete classes texturais: areia, argila, muito argilosa, argilosiltosa, franca, franco-argiloarenosa e franco-arenosa (Tabela 1).

A partir disso, para facilitar a análise dos dados foram estabelecidos três grupamentos das amostras de solo: grupo A (textura arenosa – amostras 5, 6, 12 e 13); grupo B (textura argilosa - amostras 2, 3, 8, 10, 11, 14, 15, 17 e 18) e grupo C (textura média - amostras 1,4,7,9 e 16).

**Tabela 1:** Resultado analítico de textura e ataque sulfúrico, classificação textural e divisão em grupos (grupos A (textura arenosa), B (textura argilosa) e C (textura média)) das 18 amostras de solos em estudo.

Grupo	Amostra	Textura			Classe textural	Ataque sulfúrico				
		Areia	Silte (g Kg <sup>-1</sup> )	Argila		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
A	5	948	12	40	Areia	20	0	6	0,9	0,1
A	6	752	91	157	Franco-arenosa	61	49	17	3,9	0,1
A	12	935	23	42	Areia	14	0	6	0,2	0,1
A	13	871	89	40	Areia	17	5	7	0,4	0
B	2	113	211	676	Muito argilosa	159	186	127	7,3	0,5
B	3	157	210	633	Muito argilosa	178	172	169	10,7	1,1
B	8	158	233	609	Muito argilosa	278	174	110	2,9	0,4
B	10	120	207	673	Muito argilosa	295	187	177	8,0	0,4
B	11	330	181	489	Argila	123	166	192	24,1	0,6
B	14	183	250	567	Argila	253	198	186	4,2	0,1
B	15	217	274	509	Argila	291	198	175	3,9	0,1
B	17	71	447	482	Argilosiltosa	266	185	133	10,9	0,8
B	18	181	360	459	Argila	268	186	111	12,2	1,0
C	1	547	251	202	Franco-argiloarenosa	118	124	39	11,1	0,1
C	4	476	342	182	Franca	170	115	34	3,1	0,1
C	7	607	116	277	Franco-argiloarenosa	87	85	28	5,7	0,1
C	9	497	261	242	Franco-argiloarenosa	136	84	13	1,3	0,1
C	16	405	454	141	Franca	93	55	37	1,1	0,1

### 3.1. Análise descritiva

No grupo A (textura arenosa) as médias dos valores de SiO<sub>2</sub> obtidas por meio do  $\mu$ ED- XRF variaram de 321,14 a 890 g Kg<sup>-1</sup> considerando ambas as formas de preparo da amostra (pastilha e pó). Observou-se que essas médias de SiO<sub>2</sub> obtidas por meio do  $\mu$ ED- XRF diferiram das médias de SiO<sub>2</sub> obtidas pela análise do ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) em ambas as formas de preparo da amostra e em todos os tamanhos das partículas analisados (Figura 1). Na condição de pastilha, as diferenças entre as médias de SiO<sub>2</sub> do  $\mu$ ED- XRF e do ataque sulfúrico variaram de 600,56 a 870,9 g Kg<sup>-1</sup>, enquanto que na condição de pó, as diferenças das médias variaram de 260,14 a 658,4 g Kg<sup>-1</sup>. Tal resultado demonstra uma discrepância relevante entre as médias das duas análises realizadas para quantificação do SiO<sub>2</sub> nas amostras de solo.

Para as amostras de solo do grupo B (textura argilosa), as médias de SiO<sub>2</sub> obtidas por meio do  $\mu$ ED- XRF variaram 89,14 a 473,4 g Kg<sup>-1</sup> nas duas formas de preparo da amostra. Foi observado que nas amostras de solo, 2, 3, 10, 15, 17 e 18, todas as médias de  $\mu$ ED- XRF foram diferentes das médias obtidas pelo ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ), nas formas de preparo de pastilha e pó (Figura 1). Nessas amostras de solo as diferenças entre as médias de SiO<sub>2</sub> do  $\mu$ ED- XRF e do ataque sulfúrico variaram de 30,32 a 167,7 g Kg<sup>-1</sup> quando na forma de pastilhas. Já na forma de pó, as médias variaram de 16,59 a 144,22 g Kg<sup>-1</sup>.

Na amostra de solo 14 (Grupo B), as médias de SiO<sub>2</sub> obtidas por meio do  $\mu$ ED- XRF em todas os quatro tamanhos das partículas na forma de pastilha não diferiram das médias do ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) (Figura 1). As diferenças entre as médias nesse caso variaram de 0,59 a 7,77 g Kg<sup>-1</sup>. Enquanto que, na forma de pó as médias de SiO<sub>2</sub> obtidas por meio do  $\mu$ ED- XRF diferiram das médias obtidas pelo ataque sulfúrico nos quatro tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 1). Nesta situação, as diferenças entre as médias do  $\mu$ ED- XRF e do ataque sulfúrico variaram de 67,58 a 124,66 g Kg<sup>-1</sup>, demonstrando que na forma de pó as diferenças entre as médias foram maiores que na forma de pastilha quando comparadas.

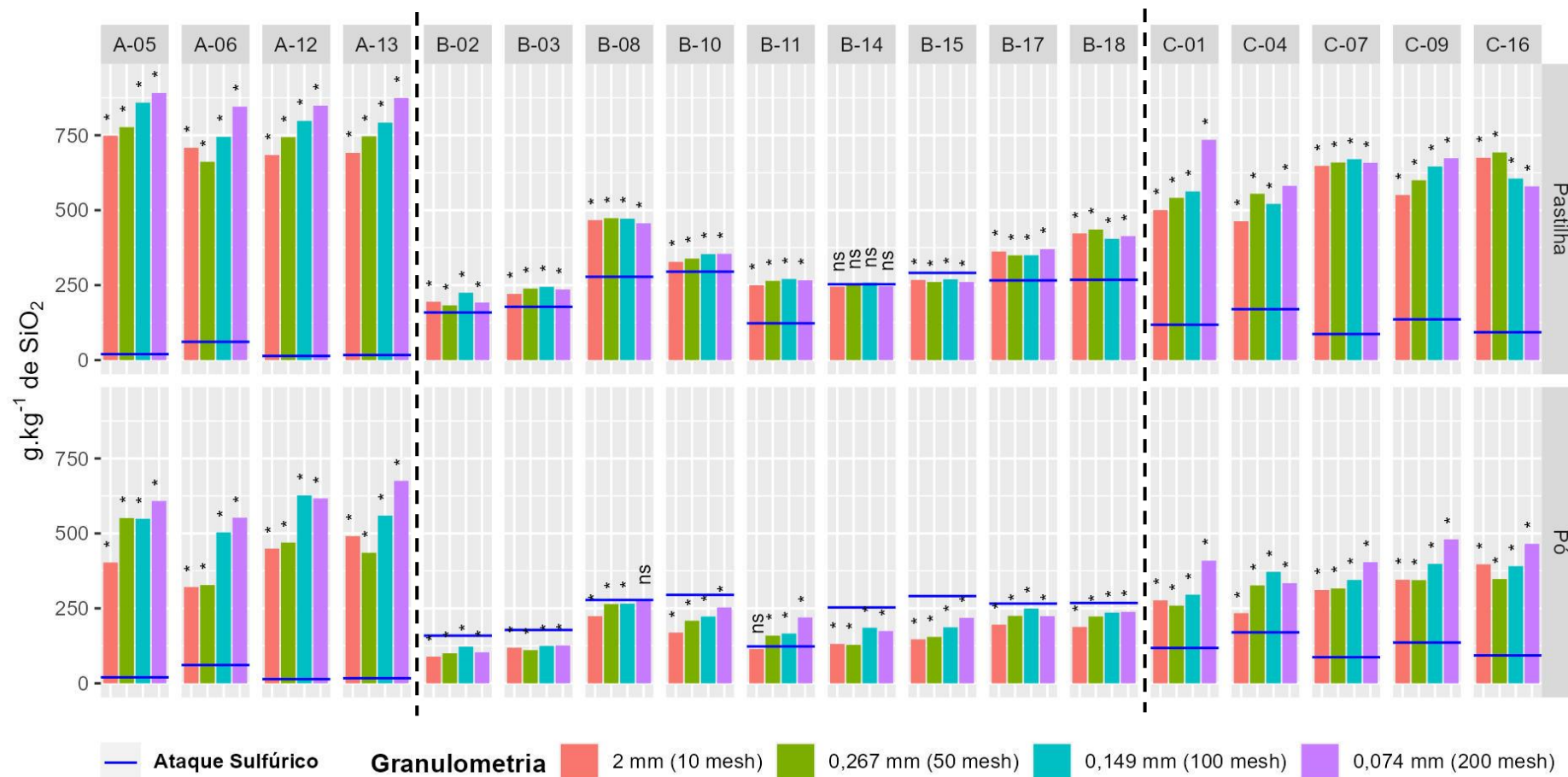
Na amostra de solo 8 (Grupo B), as médias de SiO<sub>2</sub> obtidas pelo  $\mu$ ED- XRF em todos os tamanhos das partículas na forma de pastilha diferiram das médias do ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) (Figura 1), sendo que as diferenças entre as médias neste caso variaram de 178,52 a 195,41 g Kg<sup>-1</sup>. Na forma de preparo de pó, as médias obtidas com  $\mu$ ED- XRF diferiram das médias de ataque sulfúrico apenas nos tamanhos das

partículas de 10, 50 e 100 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 1). As diferenças entre as médias neste caso variaram de 12,26 a 53,97 g Kg<sup>-1</sup>, e no tamanho de partículas de 200 mesh essa diferença não significativa entre as médias de  $\mu$ ED- XRF e ataque sulfúrico foi de 0,65 g Kg<sup>-1</sup>.

A amostra de solo 11 (Grupo B), as médias obtiveram o mesmo comportamento observado na amostra de solo 8 na forma de preparo de pastilha, onde as médias de SiO<sub>2</sub> de  $\mu$ ED- XRF em todos os tamanhos das partículas diferiram das médias do ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) (Figura 1). As diferenças entre as médias neste caso variaram de 126,86 a 147,50 g Kg<sup>-1</sup>. Na forma de preparo de pó, as médias de  $\mu$ ED- XRF diferiram das médias de ataque sulfúrico apenas nos tamanhos de partículas de 50, 100, e 200 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 1). As diferenças entre as médias neste caso variaram de 35,87 a 96,70 g Kg<sup>-1</sup>, e no tamanho de partícula de 10 mesh a diferença não significativa entre as médias de  $\mu$ ED- XRF e ataque sulfúrico foi de 8,50 g Kg<sup>-1</sup>.

No grupo C (textura média) verificou-se que as médias de SiO<sub>2</sub> variaram de 233,98 a 734,82 g Kg<sup>-1</sup> considerando-se todas as formas de preparo da amostra e tamanhos de partículas analisadas. Foi observado que todas as médias de SiO<sub>2</sub> de ataque sulfúrico e  $\mu$ ED- XRF diferiram nas duas formas de preparo da amostra e nos quatro tamanhos de partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 1).

Observou-se que os valores das diferenças entres as médias de SiO<sub>2</sub> de ataque sulfúrico e  $\mu$ ED- XRF das amostras de solo do grupo C variaram de 293,14 a 616,80 g Kg<sup>-1</sup> quando na forma de pastilha. Na forma de pó, as médias variaram de 63,98 a 372,40 g Kg<sup>-1</sup>.



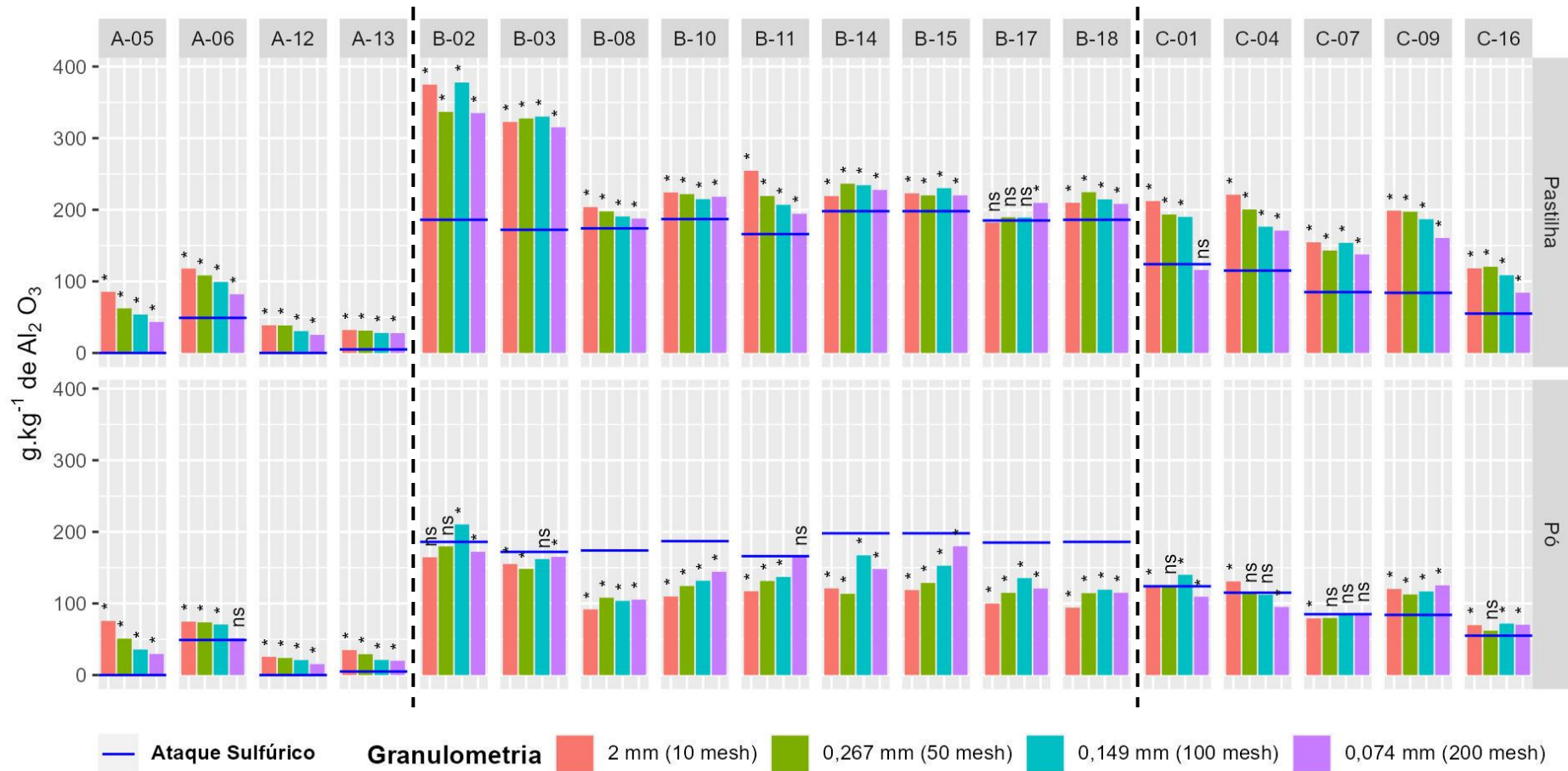
**Figura 1:** Média dos valores de SiO<sub>2</sub> obtidos com fluorescência de raios -X por dispersão de energia com microfiche (μED-XRF) para as 18 amostras de solo nos grupos A (textura arenosa), B (textura argilosa) e C (textura média) em duas formas de preparo (pastilhas e pó). O teste de média compara as médias do ataque sulfúrico (linha azul) com as médias da μED-XRF dentro de cada amostra de solo. ns: não significativo a 0,05 pelo teste *t*. \* significativo a 0,05 pelo teste *t*. Linha tracejada delimita os grupos.

No grupo A, as médias dos valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidas por meio do  $\mu\text{ED- XRF}$  variaram de 13,5 a 117,82  $\text{g Kg}^{-1}$  considerando ambas as formas de preparo da amostra (pastilha e pó). Verificou-se que essas médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidas por meio do  $\mu\text{ED- XRF}$  diferiram das médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidas pela análise do ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) nas amostras de solo 5, 12, e 13 em ambas as formas de preparo da amostra e nos tamanhos de partículas analisados (Figura 2). Quando as amostras foram utilizadas na forma de pastilha, as diferenças entre as médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do  $\mu\text{ED- XRF}$  e do ataque sulfúrico variaram de 22,69 a 85,38  $\text{g Kg}^{-1}$ , enquanto que na forma de pó, as diferenças das médias variaram de 14,94 a 75,57  $\text{g Kg}^{-1}$ .

Na amostra de solo 6 (Grupo A), na forma de preparo de pastilha, as médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidas por meio do  $\mu\text{ED- XRF}$  diferiram das médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidas pela análise do ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). Neste caso, as diferenças entre as médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do  $\mu\text{ED- XRF}$  e do ataque sulfúrico variaram de 33,00 a 68,83  $\text{g Kg}^{-1}$ . Na forma de preparo de pó, apenas no tamanho da partícula de 200 mesh as médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não diferiram entre os resultados do ataque sulfúrico e  $\mu\text{ED- XRF}$  ( $p < 0,05$ ) (Figura 2), sendo que o valor dessa diferença não significativa foi de 2,53.

Para o grupo B, os resultados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidos com  $\mu\text{ED- XRF}$  variaram de 91,68 a 377,64  $\text{g Kg}^{-1}$  considerando todas as médias. Pelo método de preparo em pastilha, as médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidas com  $\mu\text{ED- XRF}$  da amostra de solo 17 nos tamanhos de partículas de 10, 50 e 100 mesh não diferiram das médias do método de ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). Os valores dessas diferenças não significativas foram 2,75; 4,41; e 4,12  $\text{g Kg}^{-1}$  para os tamanhos de partículas de 10; 50; e 100 mesh; respectivamente. No tamanho da partícula de 200 mesh a diferença entre as médias de  $\mu\text{ED- XRF}$  e ataque sulfúrico diferiram entre si ( $p < 0,05$ ) (Figura 2), o valor dessa diferença foi de 24,47  $\text{g Kg}^{-1}$ .

As demais amostras de solo (2, 3, 8, 10, 11, 14, 15 e 18) na forma de preparo de pastilha apresentaram médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidas pelo  $\mu\text{ED- XRF}$  diferindo-se das médias obtidas pelo ataque sulfúrico em todos os tamanhos de partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). Os valores das diferenças entre as médias dessas amostras de solo variaram de 13,70 a 191,65  $\text{g Kg}^{-1}$ . Pelo método de preparo em pó, as amostras de solo 8, 10, 14, 15, 17, e 18 apresentaram as médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidas pelo  $\mu\text{ED- XRF}$  diferindo-se das médias obtidas pelo ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). Os valores das diferenças entre as médias dessas amostras de solo variaram de 18,15 a 91,85  $\text{g Kg}^{-1}$ .



**Figura 2:** Média dos valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidos com fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfiche ( $\mu\text{ED-XRF}$ ) para as 18 amostras de solo nos grupos A (textura arenosa), B (textura argilosa) e C (textura média) em duas formas de preparo (pastilhas e pó). O teste de média compara as médias do ataque sulfúrico (linha azul) com as médias da  $\mu\text{ED-XRF}$  dentro de cada amostra de solo. ns: não significativo a 0,05 pelo teste  $t$ . \* significativo a 0,05 pelo teste  $t$ . Linha tracejada delimita os grupos.

A amostra de solo 2 (Grupo B) apresentou as médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do  $\mu\text{ED-XRF}$  diferentes das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 100 e 200 mesh na preparação de pó ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). Os valores dessas diferenças significativas foram 24,33 e 13,88  $\text{g Kg}^{-1}$  para os tamanhos das partículas de 100 e 200 mesh; respectivamente. Já os valores das diferenças não significativas foram 21,50 e 6,27  $\text{g Kg}^{-1}$  para os tamanhos das partículas de 10 e 50 mesh; respectivamente.

Na amostra de solo 3 (Grupo B) observou-se que as médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do  $\mu\text{ED-XRF}$  foram diferentes das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 10, 50, e 200 mesh na preparação de pó ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). Os valores dessas diferenças significativas foram 16,96; 23,70; e 6,97  $\text{g Kg}^{-1}$  para os tamanhos das partículas de 10; 50; e 200 mesh; respectivamente.

Na amostra 11 (Grupo B) verificou-se que as médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do  $\mu\text{ED-XRF}$  foram diferentes das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 10, 50, e 100 mesh na preparação de pó ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). Os valores dessas diferenças significativas foram 48,93; 34,59; e 29,03  $\text{g Kg}^{-1}$  para os tamanhos das partículas de 10; 50; e 100 mesh; respectivamente. O valor da diferença não significativa foi 0,31  $\text{g Kg}^{-1}$  para 200 mesh.

Nas amostras de solo do grupo C os resultados das médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  variaram de 61,96 a 221  $\text{g Kg}^{-1}$  pelo método de  $\mu\text{ED-XRF}$ . Pelo método de preparo em pastilha, a média de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtida por meio do  $\mu\text{ED-XRF}$  da amostra de solo 1 no tamanho da partícula 200 mesh não diferiu da média obtida pelo método de ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). O valor dessa diferença não significativa foi 8,09  $\text{g Kg}^{-1}$  para 200 mesh. Nos tamanhos das partículas de 10, 50, e 100 mesh as diferenças entre as médias de  $\mu\text{ED-XRF}$  e ataque sulfúrico diferiram entre si ( $p < 0,05$ ) (Figura 2), os valores dessas diferenças foram de 88,06; 69,37; e 66,01  $\text{g Kg}^{-1}$  para as tamanho das partículas de 10; 50; e 100 mesh; respectivamente.

As demais amostras de solo do grupo C (4, 7, 9, 16) na forma de preparo de pastilha apresentaram médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidas pelo  $\mu\text{ED-XRF}$  diferindo-se das médias obtidas pelo ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). Os valores das diferenças entre as médias dessas amostras de solo variaram de 29,17 a 114,79  $\text{g Kg}^{-1}$ .

Pelo método de preparo em pó, a amostra de solo 9 (Grupo C) apresentou as médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidas pelo  $\mu\text{ED-XRF}$  diferindo-se das médias obtidas pelo ataque

sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). Os valores das diferenças entre as médias dessas amostras de solo variaram de 28,54 a 41,26 g Kg<sup>-1</sup>.

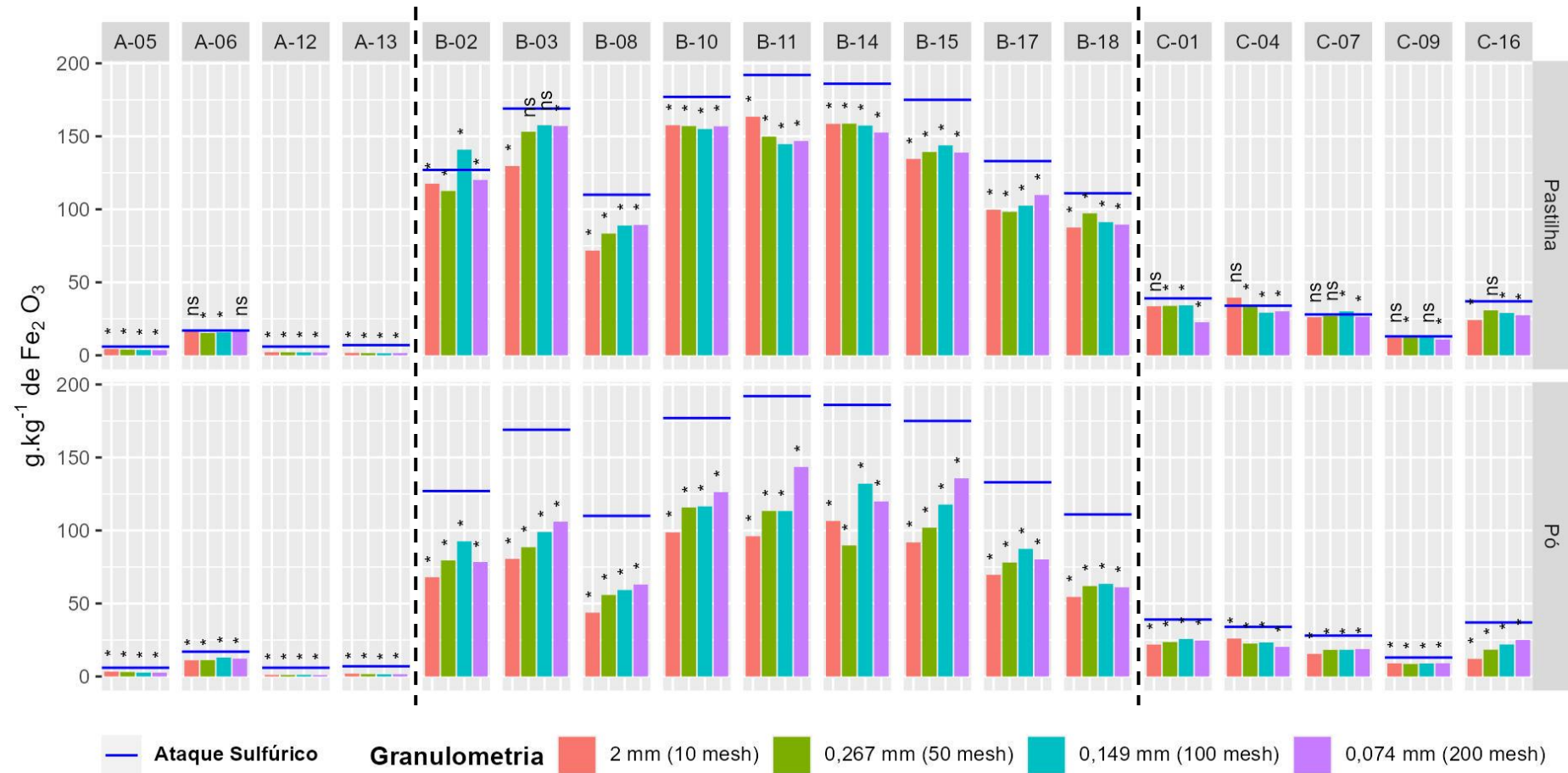
As amostras de solo 1 e 16 (Grupo B) apresentaram as médias de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do  $\mu$ ED- XRF diferentes das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos de partículas de 10, 100 e 200 mesh na preparação de pó ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). Para a amostra de solo 1, os valores dessas diferenças significativas foram 0,98; 16,03; e 14,57 g Kg<sup>-1</sup> para os tamanhos das partículas de 10; 100; e 200 mesh; respectivamente. Para a amostra de solo 16, os valores dessas diferenças significativas foram 14,71; 16,83; e 15,31 g Kg<sup>-1</sup> para os tamanhos das partículas de 10; 100; e 200 mesh; respectivamente.

Ao passo que, as médias de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do  $\mu$ ED- XRF não diferiram das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando em 50 mesh na preparação de pó nas amostras de solo 1 e 16 ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). Os valores das diferenças não significativas foram 0,53 e 6,97 g Kg<sup>-1</sup> para 50 mesh nas amostras de solo 1 e 16; respectivamente.

Na amostra de solo 4 (Grupo C) observou-se que as médias de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do  $\mu$ ED- XRF foram diferentes das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 10 e 200 mesh na preparação de pó ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). Os valores dessas diferenças significativas foram 15,77 e 19,89 g Kg<sup>-1</sup> para os tamanhos das partículas de 10 e 200 mesh; respectivamente. Ao mesmo tempo que, os valores das diferenças não significativas foram 0,86 e 2,88 g Kg<sup>-1</sup> para os tamanhos das partículas de 50 e 100 mesh; respectivamente.

Na amostra de solo 7 (Grupo C) verificou-se que apenas a média de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do  $\mu$ ED- XRF foi distinta das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando no tamanho da partícula de 10 mesh na preparação de pó ( $p < 0,05$ ) (Figura 2). O valor da diferença não significativa foi 5,82 g Kg<sup>-1</sup> para 10 mesh. Nos demais tamanhos das partículas, os valores das diferenças não significativas foram 5,28; 0,76; e 1,63 g Kg<sup>-1</sup> para os tamanhos das partículas de 50; 100; e 200 mesh; respectivamente.

Para a característica de quantidade de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as amostras de solo do grupo A tiveram uma variação de 0,96 a 17 g Kg<sup>-1</sup> em todas formas de preparo e tamanho da partícula. Na preparação da amostra em pastilha, as médias de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas por meio do  $\mu$ ED- XRF das amostras de solo 5, 12, e 13 diferiram das médias obtidas pelo método de ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) (Figura 3).



**Figura 3:** Média dos valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidos com fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfioxe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ) para as 18 amostras de solo nos grupos A (textura arenosa), B (textura argilosa) e C (textura média) em duas formas de preparo (pastilhas e pó). O teste de média compara as médias do ataque sulfúrico (linha azul) com as médias da  $\mu\text{ED-XRF}$  dentro de cada amostra de solo. ns: não significativo a 0,05 pelo teste  $t$ . \* significativo a 0,05 pelo teste  $t$ . Linha tracejada delimita os grupos.

Os valores dessas diferenças entre as médias de  $\mu$ ED- XRF das amostras de solo 5, 12, e 13 e das médias do ataque sulfúrico variaram de 1,68 a 5,61 g Kg<sup>-1</sup> para os quatro tamanhos das partículas na preparação em forma de pastilha. Nessa preparação, somente na amostra de solo 6, nos tamanhos das partículas de 50 e 100 mesh, as médias de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diferiram entre os resultados do ataque sulfúrico e da  $\mu$ ED- XRF (Figura 3), sendo que os valores das diferenças entre as médias dos resultados do ataque sulfúrico e da  $\mu$ ED- XRF foram de 1,70 e 1,24 para os tamanhos das partículas de 50 e 100 mesh; respectivamente. Ao passo que, nos tamanhos das partículas de 10 e 200 mesh, as médias de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não diferiram entre os resultados do ataque sulfúrico e da  $\mu$ ED- XRF (Figura 3). Os valores dessas diferenças não significativas foram de 0,52 e 0,00 para os tamanhos 10 e 200 mesh; respectivamente.

Na preparação da amostra de solo em pó, todas as amostras de solo do grupo A apresentaram as médias de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas da  $\mu$ ED- XRF diferindo-se das médias obtidas do método de ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 3). Os valores das diferenças entre as médias dessas amostras de solo variaram de 2,65 a 5,89 g Kg<sup>-1</sup>.

No grupo B, a variação das médias de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 43,71 a 163,4 g Kg<sup>-1</sup> considerando-se todas as amostras de solo e condições de análise realizadas. Na preparação da amostra em pastilha, somente a amostra de solo 3 nos tamanhos das partículas de 50 e 100 mesh apresentaram as médias de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iguais entre os resultados do ataque sulfúrico e  $\mu$ ED- XRF ( $p < 0,05$ ) (Figura 3). Os valores dessas diferenças não significativas foram de 15,88 e 11,43 para os tamanhos das partículas de 50 e 100 mesh; respectivamente. Ao mesmo tempo que, nas demais amostras de solo do grupo B (2, 8, 10, 11, 14, 15, 17, 18), observou-se que as médias de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diferiram entre os resultados do ataque sulfúrico e  $\mu$ ED- XRF ( $p < 0,05$ ) (Figura 3). Os valores das diferenças entre as médias dessas amostras de solo variaram de 13,84 a 47,37 g Kg<sup>-1</sup>.

Na preparação da amostra de solo em pó, todas as amostras de solo do grupo B apresentaram as médias de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas da  $\mu$ ED- XRF diferindo-se das médias obtidas do método de ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 3). Os valores das diferenças entre as médias dessas amostras de solo variaram de 34,45 a 96,25 g Kg<sup>-1</sup>.

Em relação ao grupo C, a variação das médias de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 8,57 a 39,51 g Kg<sup>-1</sup> em todas as amostras de solo e preparos de amostra. Na preparação da

amostra em pastilha, as médias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidas por meio do  $\mu\text{ED-XRF}$  das amostras de solo 1 e 4 diferiram das médias obtidas pelo método de ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 50, 100, e 200 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 3). Ao passo que, as médias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do  $\mu\text{ED-XRF}$  não diferiram das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando em 10 mesh na preparação de pastilha nas amostras de solo 1 e 4 ( $p < 0,05$ ) (Figura 3). Os valores das diferenças não significativas foram 5,40 e 5,52  $\text{g Kg}^{-1}$  para 10 mesh nas amostras de solo 1 e 4; respectivamente.

Na amostra de solo 7 (Grupo C) verificou-se que apenas as médias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do  $\mu\text{ED-XRF}$  foram distintas das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 100 e 200 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 3). Os valores das diferenças foram de 2,08 e 1,69  $\text{g Kg}^{-1}$  para 100 e 200 mesh, respectivamente. Nos demais tamanhos das partículas, as médias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do  $\mu\text{ED-XRF}$  foram iguais as médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 10 e 50 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 3).

Na amostra de solo 9 (Grupo C) observou-se que apenas as médias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do  $\mu\text{ED-XRF}$  foram distintas das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 50 e 200 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 3). Os valores das diferenças foram de 0,68 e 2,15  $\text{g Kg}^{-1}$  para 50 e 200 mesh, respectivamente. Nos tamanhos das partículas restantes, as médias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do  $\mu\text{ED-XRF}$  foram iguais as médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 10 e 100 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 3).

Na amostra de solo 16 (Grupo C) observou-se outro comportamento das médias em que as médias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do  $\mu\text{ED-XRF}$  foram distintas das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 10, 100 e 200 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 3). Os valores das diferenças foram de 12,83; 7,99; e 9,58  $\text{g Kg}^{-1}$  para 10; 100; e 200 mesh; respectivamente. No tamanho da partícula de 50 mesh, a média de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  do  $\mu\text{ED-XRF}$  não diferiu da média obtida pelo ataque sulfúrico na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 3).

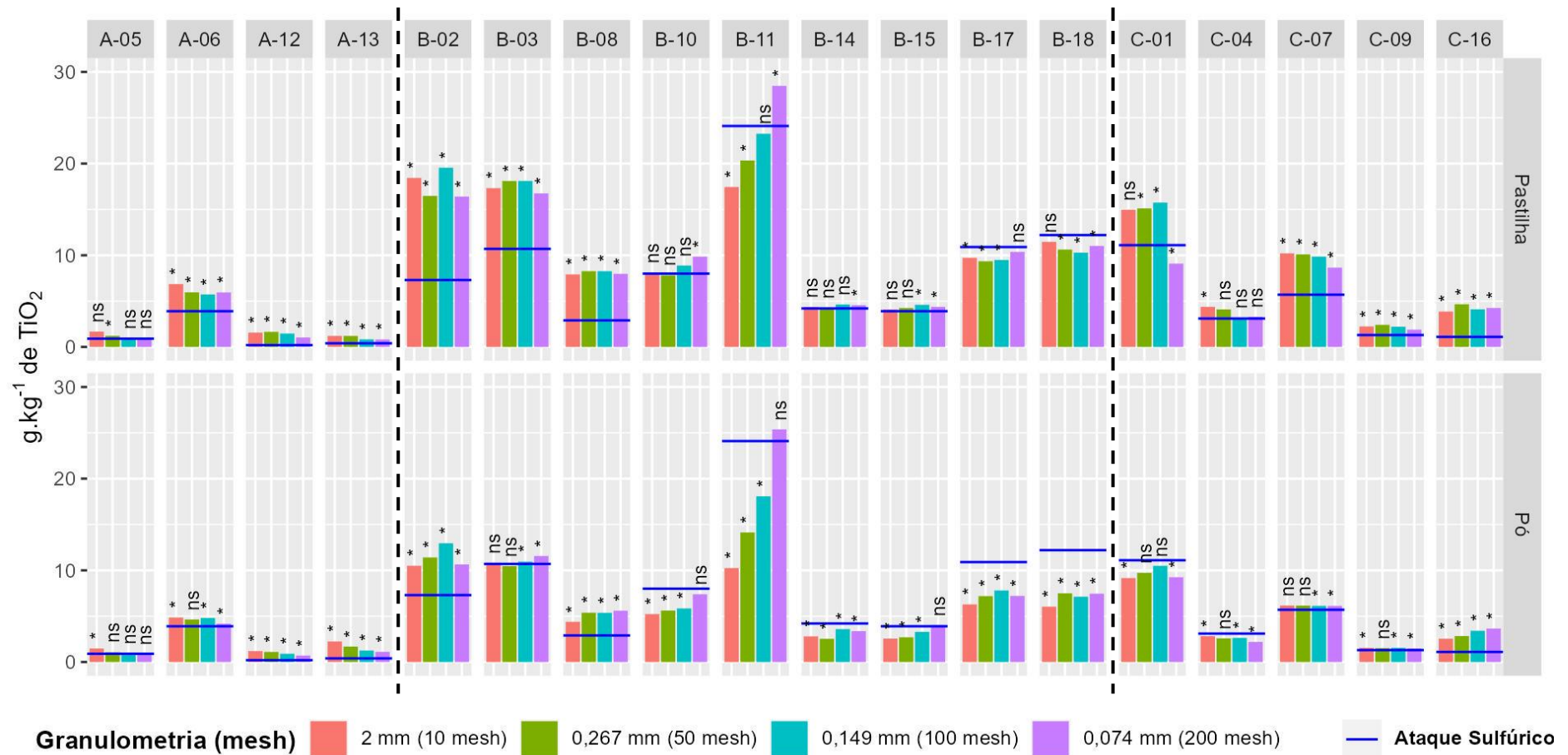
Na preparação da amostra de solo em pó, todas as amostras de solo do grupo C apresentaram as médias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtidas da  $\mu\text{ED-XRF}$  diferindo-se das médias obtidas do método de ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 3). Os valores das diferenças entre as médias dessas amostras de solo variaram de 3,93 a 24,91  $\text{g Kg}^{-1}$ .

Para teores de  $\text{TiO}_2$ , as amostras de solo do grupo A tiveram uma variação de 0,7 a  $6,85 \text{ g Kg}^{-1}$  em todas formas de preparo e tamanhos das partículas. Na preparação da amostra em pastilha, as médias de  $\text{TiO}_2$  obtidas por meio do  $\mu\text{ED-XRF}$  das amostras de solo 6, 12, e 13 diferiram das médias obtidas pelo método de ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Os valores dessas diferenças entre as médias de  $\mu\text{ED-XRF}$  das amostras de solo 6, 12, e 13 e das médias do ataque sulfúrico variaram de  $0,41$  a  $2,95 \text{ g Kg}^{-1}$  para os quatro tamanhos das partículas na preparação em forma de pastilha. Nessa preparação em pastilha, somente na amostra 5, no tamanho 50 mesh, as médias de  $\text{TiO}_2$  diferiram entre os resultados do ataque sulfúrico e da  $\mu\text{ED-XRF}$  (Figura 4), sendo que esse valor da diferença entre as médias dos resultados do ataque sulfúrico e da  $\mu\text{ED-XRF}$  foi de  $0,32 \text{ g Kg}^{-1}$ . Ao passo que, nos tamanhos das partículas de 10, 100 e 200 mesh, as médias de  $\text{TiO}_2$  não diferiram entre os resultados do ataque sulfúrico e da  $\mu\text{ED-XRF}$  (Figura 4).

Na preparação da amostra de solo em pó, as amostras de solo 12 e 13 do grupo A apresentaram as médias de  $\text{TiO}_2$  obtidas da  $\mu\text{ED-XRF}$  diferindo-se das médias obtidas do método de ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Os valores das diferenças entre as médias dessas amostras de solo variaram de  $0,70$  a  $1,84 \text{ g Kg}^{-1}$ . Para a amostra de solo 5, nos tamanhos das partículas de 50, 100 e 200 mesh, e para a amostra de solo 6, no tamanho da partícula de 50 mesh, as médias de  $\text{TiO}_2$  não diferiram entre os resultados dos métodos analíticos do ataque sulfúrico e  $\mu\text{ED-XRF}$  (Figura 4).

No grupo B, as médias de  $\text{TiO}_2$  variaram de  $2,53$  a  $28,48 \text{ g Kg}^{-1}$  considerando-se todas as amostras de solo e forma de preparo. No preparo de pastilhas, as amostras de solo 2, 3 e 8 do grupo B apresentaram as médias de  $\text{TiO}_2$  da  $\mu\text{ED-XRF}$  diferindo-se das médias obtidas pelo método de ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Os valores das diferenças entre as médias dessas amostras de solo variaram de  $5,01$  a  $12,25 \text{ g Kg}^{-1}$ .

Na preparação da amostra em pastilha, as médias de  $\text{TiO}_2$  obtidas por  $\mu\text{ED-XRF}$  das amostras 10 e 14 diferiram das médias obtidas por ataque sulfúrico no tamanho da partícula de 200 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Nos tamanhos das partículas de 10, 50 e 100 mesh as diferenças entre as médias dos resultados do ataque sulfúrico e  $\mu\text{ED-XRF}$  não foram significativas ( $p < 0,05$ ) (Figura 4), e variaram de  $0,10$  a  $0,88 \text{ g Kg}^{-1}$ .



**Figura 4:** Média dos valores de TiO<sub>2</sub> obtidos com fluorescência de raios -X por dispersão de energia com microfioxe ( $\mu$ ED-XRF) para as 18 amostras de solo nos grupos A (textura arenosa), B (textura argilosa) e C (textura média) em duas formas de preparo (pastilhas e pó). O teste de média compara as médias do ataque sulfúrico (linha azul) com as médias da  $\mu$ ED-XRF dentro de cada amostra de solo. ns: não significativo a 0,05 pelo teste *t*. \* significativo a 0,05 pelo teste *t*. Linha tracejada delimita os grupos.

As médias de  $\text{TiO}_2$  do ataque sulfúrico e  $\mu\text{ED-XRF}$  foram distintas entre si nas amostras de solo 11; 17; e 18 quando nos tamanhos das partículas de 10, 50, 200; 10, 50, 100; e 50, 100, 200; respectivamente; na forma de preparo de pastilhas (Figura 4). Já na amostra de solo 15, observou-se que as médias de  $\text{TiO}_2$  obtidas da  $\mu\text{ED-XRF}$  diferiram das médias obtidas do método de ataque sulfúrico apenas nos tamanhos das partículas de 100 e 200 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Os valores das diferenças das médias da amostra de solo 15 foi de 0,70 e 0,47  $\text{g Kg}^{-1}$  para os tamanhos das partículas de 100 e 200 mesh, respectivamente.

No preparo em pó, as amostras de solo 2, 8, 14, 17 e 18 do grupo B apresentaram as médias de  $\text{TiO}_2$  da  $\mu\text{ED-XRF}$  diferindo-se das médias obtidas pelo método de ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Na amostra de solo 3, observou-se que as médias de  $\text{TiO}_2$  obtidas da  $\mu\text{ED-XRF}$  diferiram das médias obtidas do método de ataque sulfúrico apenas nos tamanhos das partículas de 100 e 200 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Os valores das diferenças das médias da amostra de solo 3 foi de 0,25 e 0,86  $\text{g Kg}^{-1}$  para os tamanhos das partículas de 100 e 200 mesh, respectivamente.

As amostras de solo 10, 11 e 15 apresentaram as médias diferindo entre os resultados de  $\mu\text{ED-XRF}$  e ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas 10, 50 e 100 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Os valores das diferenças das médias dessas amostras de solo variaram de 0,60 e 13,85  $\text{g Kg}^{-1}$  para os tamanhos das partículas de 10, 50 e 100 mesh.

Os resultados de  $\text{TiO}_2$  para as amostras do grupo C as médias variaram de 1,47 a 15,74  $\text{g Kg}^{-1}$  considerando-se todas as amostras de solo e formas de preparo. Na forma de preparo em pastilhas, as amostras de solo 7, 9, e 16 do grupo C apresentaram as médias de  $\text{TiO}_2$  da  $\mu\text{ED-XRF}$  diferindo-se das médias obtidas pelo método de ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Os valores das diferenças entre as médias dessas amostras de solo variaram de 0,91 a 4,51  $\text{g Kg}^{-1}$ .

A amostra de solo 1 (Grupo C) apresentou as médias de  $\text{TiO}_2$  do  $\mu\text{ED-XRF}$  distintas das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 50, 100 e 200 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Os valores das diferenças foram de 4,01; 4,64; 2,01  $\text{g Kg}^{-1}$  para 50; 100; e 200 mesh, respectivamente. Nos tamanhos da partícula de 10 mesh, a média de  $\text{TiO}_2$  do

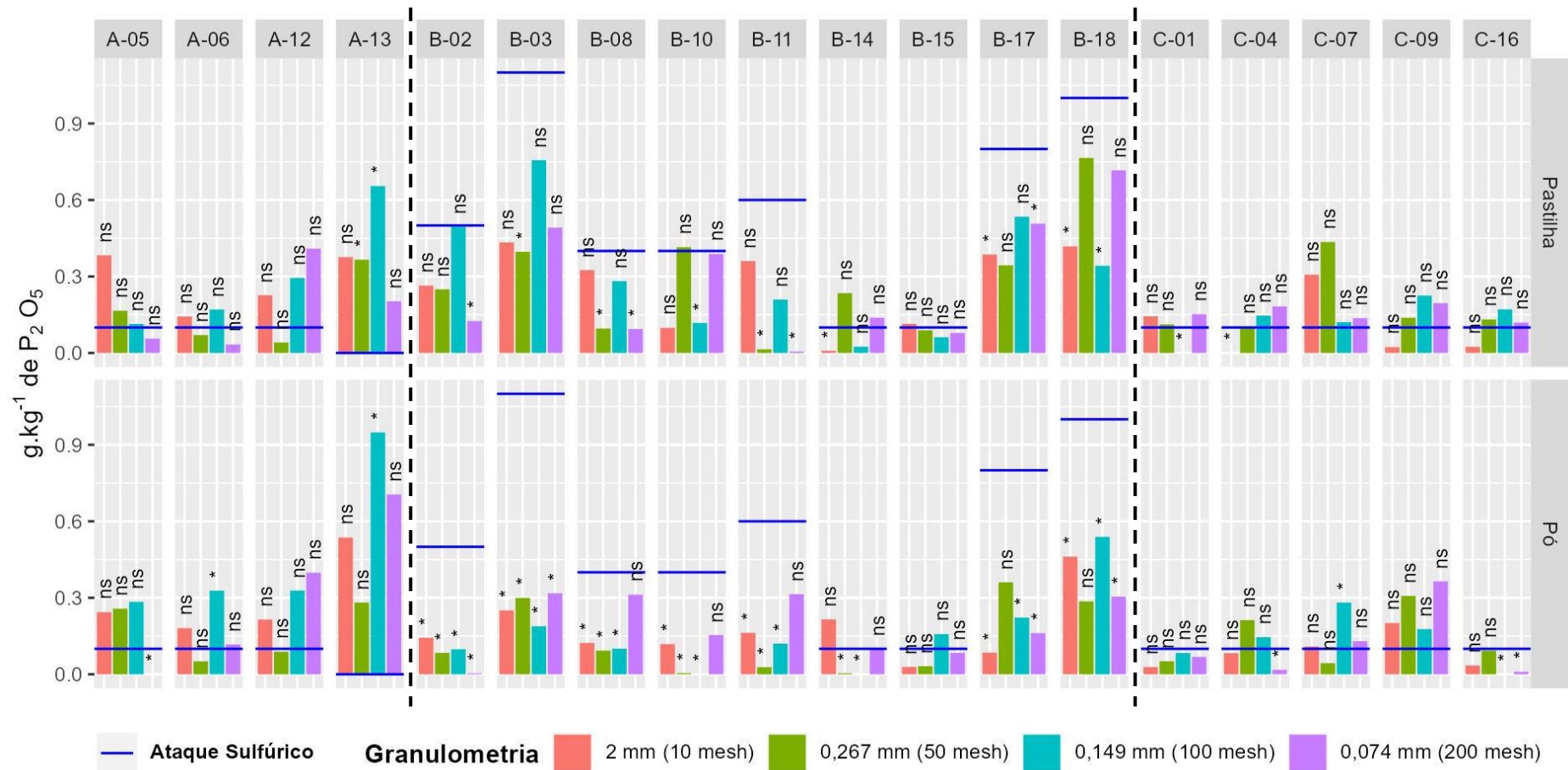
$\mu$ ED- XRF foi igual a média obtida pelo ataque sulfúrico na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 4).

Na amostra de solo 4 ocorreu o contrário do observado na amostra de solo 1, uma vez que, apenas no tamanho da partícula de 10 mesh a média de  $\text{TiO}_2$  do  $\mu$ ED- XRF foi distinta da média observada no ataque sulfúrico na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Ao mesmo tempo que, nos tamanhos das partículas de 50, 100 e 200 mesh as médias de  $\text{TiO}_2$  do  $\mu$ ED- XRF não foram distintas das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 50, 100 e 200 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 4).

Na forma de preparo em pó, apenas a amostra de solo 16 do grupo C apresentou as médias de  $\text{TiO}_2$  da  $\mu$ ED- XRF diferindo-se das médias obtidas pelo método de ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Os valores das diferenças das médias para a amostra de solo 16 variaram de 1,44 a 2,55  $\text{g Kg}^{-1}$ . Nas amostras de solo 4 e 9, observou-se que as médias de  $\text{TiO}_2$  obtidas da  $\mu$ ED- XRF diferiram das médias obtidas do método de ataque sulfúrico apenas nos tamanhos das partículas de 10, 100 e 200 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Os valores das diferenças das médias para essas amostras de solo variaram de 0,28 a 1,85  $\text{g Kg}^{-1}$ .

Na amostra de solo 1 (Grupo C) as médias de  $\text{TiO}_2$  do  $\mu$ ED- XRF foram distintas das médias obtidas pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 10 e 200 mesh na preparação de pó ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Os valores das diferenças foram de 1,94 e 1,85  $\text{g Kg}^{-1}$  para 10 e 200 mesh, respectivamente. Nos tamanhos das partículas de 50 e 100 mesh, as médias de  $\text{TiO}_2$  do  $\mu$ ED- XRF não foram distintas das médias do resultado do ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) (Figura 4).

A amostra de solo 7 (Grupo C) apresentou as médias de  $\text{TiO}_2$  do  $\mu$ ED- XRF diferentes das médias do ataque sulfúrico nos tamanhos 100 e 200 mesh na preparação de pó ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Os valores das diferenças foram de 0,42  $\text{g Kg}^{-1}$  para ambos os tamanhos das partículas citadas anteriormente. Enquanto, nos tamanhos 10 e 50 mesh, as médias de  $\text{TiO}_2$  do  $\mu$ ED- XRF não foram distintas das médias obtida pelo ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) (Figura 4). Para o grupo A, na característica de quantidade de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , as médias variaram de 0 a 0,94  $\text{g Kg}^{-1}$  considerando-se todas amostras de solo em todas as formas de preparo. Nos resultados de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , as médias da maioria das amostras de solo não diferiram entre o método do ataque sulfúrico e  $\mu$ ED- XRF em ambas as preparações de amostra (Figura 5).



**Figura 5:** Média dos valores de  $P_2O_5$  obtidos com fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfiche ( $\mu$ ED-XRF) para as 18 amostras de solo nos grupos A (textura arenosa), B (textura argilosa) e C (textura média) em duas formas de preparo (pastilhas e pó). O teste de média compara as médias do ataque sulfúrico (linha azul) com as médias da  $\mu$ ED-XRF dentro de cada amostra de solo. ns: não significativo a 0,05 pelo teste  $t$ . \* significativo a 0,05 pelo teste  $t$ . Linha tracejada delimita os grupos.

Na forma de preparo em pastilha no grupo A, apenas na amostra de solo 13, as médias de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF foram diferentes das médias do ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 50 e 100 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 5). Os valores das diferenças entre as médias foram de 0,37 e 0,65  $g\ Kg^{-1}$  para os tamanhos das partículas 50 e 100 mesh, respectivamente.

Na forma de preparo em pó dentro do grupo A, apenas a amostra de solo 5 no tamanho da partícula de 200 mesh, e as amostras de solo 6 e 13 no tamanho da partícula de 100 apresentaram médias de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF diferindo-se das médias do ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) (Figura 5). Os valores das diferenças entre as médias variaram de 0,10 e 0,95  $g\ Kg^{-1}$ .

No grupo B, as médias de  $P_2O_5$  variaram de 0 a 0,76  $g\ Kg^{-1}$  considerando-se todas as amostras de solo e forma de preparo. Na amostra de solo 2 (Grupo B) verificou-se que a média de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF foi distinta da média obtida pelo ataque sulfúrico quando no tamanho da partícula de 200 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 5), com valor de diferença entre as médias de 0,37  $g\ Kg^{-1}$ . Enquanto, na preparação em pó todas as médias de  $P_2O_5$  diferiram entre os resultados da  $\mu$ ED- XRF e do ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 5), com valores de diferença entre as médias variando entre 0,36 e 0,50  $g\ Kg^{-1}$ .

Na amostra de solo 3 (Grupo B) observou-se que a média de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF foi distinta da média obtida pelo ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 50 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 5), com valor de diferença entre as médias de 0,70  $g\ Kg^{-1}$ . Enquanto, na preparação em pó todas as médias de  $P_2O_5$  diferiram entre os resultados da  $\mu$ ED- XRF e ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 5), com valores de diferença entre as médias variando entre 0,78 e 0,91  $g\ Kg^{-1}$ .

As amostras de solo 8 e 11 (Grupo B) apresentaram as médias de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF diferindo-se das médias do ataque sulfúrico quando nos tamanhos das partículas de 50 e 200 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 5). Na preparação em pó, as médias de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF foram distintas das médias obtidas pelo ataque sulfúrico nos tamanhos das partículas de 10, 50 e 100 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 5).

A amostra de solo 10 (Grupo B) apresentou a média de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF diferindo-se da média do ataque sulfúrico apenas em 100 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 5). Na preparação em pó, as médias de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF

foram distintas das médias obtidas pelo ataque sulfúrico nos tamanhos das partículas de 10, 50 e 100 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 5).

Na amostra de solo 14 (Grupo B) observou-se que a média de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF foi distinta da média do ataque sulfúrico quando no tamanho da partícula de 10 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 5), com valor de diferença entre as médias de  $0,30 \text{ g Kg}^{-1}$ . Já na preparação em pó as médias de  $P_2O_5$  diferiram entre os resultados da  $\mu$ ED- XRF e ataque sulfúrico nos tamanhos das partículas de 50 e 100 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 5).

Na amostra de solo 15 (Grupo B) foi observado que as médias de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF não diferiram das médias do ataque sulfúrico nos quatro tamanhos das partículas analisadas na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 5). Os valores das diferenças entre as médias variaram de  $0,01$  a  $0,04 \text{ g Kg}^{-1}$ .

A amostra de solo 17 (Grupo B) apresentaram as médias de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF e do ataque sulfúrico diferindo-se quando nos tamanhos das partículas de 10 e 200 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 5). Na preparação em pó, as médias de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF foram distintas das médias obtidas pelo ataque sulfúrico nos tamanhos das partículas de 10, 100, e 200 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 5).

Em relação a amostra de solo 18 (Grupo B), as médias de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF e do ataque sulfúrico diferiram entre si nos tamanhos das partículas de 10 e 100 mesh na preparação de pastilha ( $p < 0,05$ ) (Figura 5). Na preparação em pó, as médias de  $P_2O_5$  do  $\mu$ ED- XRF foram distintas das médias obtidas pelo ataque sulfúrico nos tamanhos das partículas de 10, 100, e 200 mesh ( $p < 0,05$ ) (Figura 5).

Para as amostras do grupo C, as médias de  $P_2O_5$  variaram de 0 a  $0,43 \text{ g Kg}^{-1}$  considerando-se todas as amostras de solo e forma de preparo.

Na forma de preparo em pastilhas, as amostras de solo 1 e 4 apresentaram médias de  $P_2O_5$  diferindo entre os métodos de  $\mu$ ED- XRF e ataque sulfúrico nos tamanhos das partículas de 100 mesh para amostra de solo 1 e 10 mesh para a amostra de solo 4 ( $p < 0,05$ ) (Figura 5). Ao passo que as amostras de solo 7, 9 e 16 não apresentaram nenhuma média de  $P_2O_5$  diferindo entre os resultados de  $\mu$ ED- XRF e ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 5).

Na forma de preparo em pó, apenas as amostras de solo 4, 7 e 16 apresentaram pelo menos uma média de  $P_2O_5$  diferindo entre os métodos de  $\mu$ ED- XRF e ataque sulfúrico ( $p < 0,05$ ) (Figura 5). Na amostra de solo 4, foi a média de  $P_2O_5$  no tamanho da partícula de 200 mesh; na amostra de solo 7, foi a média de

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no tamanho da partícula de 100 mesh; e na amostra de solo 16, foram as médias de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos tamanhos das partículas de 100 e 200 mesh. Ao mesmo tempo que as amostras de solo 4 e 9 não apresentaram nenhuma média de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> diferindo entre os resultados de  $\mu$ ED- XRF e ataque sulfúrico em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 5).

Das análises descritas acima, verificou-se que dentro todas as características analisadas, as médias de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram menores valores quando comparadas com as demais médias, enquanto as médias de SiO<sub>2</sub> foram as que apresentaram maiores valores. Além disso, no gráfico das médias de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> observou-se maior número de diferenças não significativas entre as médias dos resultados de  $\mu$ ED- XRF e ataque sulfúrico (Figura 5).

### 3.2. Análise de correlação

Pela análise de correlação de Person, observou-se que as médias obtidas com a  $\mu$ ED- XRF para Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> no grupo A apresentaram correlações positivas e maiores que 0,94 em relação aos dados obtidos pelo ataque sulfúrico considerando-se todos os tamanhos das partículas e formas de preparo da amostra (Tabela 2). Para SiO<sub>2</sub> as correlações foram negativas e variaram entre - 0,79 e - 0,88 quando no preparo da amostra em pó. Em pastilha, apenas em 50 mesh a correlação foi negativa e de 0,90 e em 10, 100 e 200 mesh as correlações foram respectivamente de 0,80, - 0,69 e -0,43. Para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as correlações foram positivas e variaram de 0,52 (preparo em pó a 10 mesh) a 0,93 (preparo em pó a 100 mesh e em pastilha a 200 mesh).

As correlações em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram-se negativas em todos os tamanhos das partículas e formas de preparo da amostra. Destacando-se que na forma de preparo em pastilha, no tamanho da partícula de 10 mesh a correlação foi de -0,20, e tamanho da partícula de 200 mesh a correlação foi praticamente nula (-0,07). Na forma de preparo em pó, as correlações variaram de -0,39 a -0,79.

Para o grupo B, todas as médias obtidas com a  $\mu$ ED- XRF para SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub> apresentaram correlações positivas e variando de 0,59 e 0,96 em relação aos dados obtidos do ataque sulfúrico. As correlações entre as médias de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em pastilha, apresentaram valores negativos e próximos de nulo (variaram de 0,23 a 0,0); em pó, as correlações variaram entre -0,12 e 0,29. As correlações entre as médias de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dos dois métodos de análise utilizados variaram entre 0,36 a 0,70.

**Tabela 2:** Coeficiente de correlação de Pearson entre os valores obtidos com o ataque sulfúrico e com a com fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu$ ED-XRF) para as 18 amostras de solo nos grupos A (textura arenosa), B (textura argilosa) e C (textura média) para as variáveis: formas de preparo (pastilhas e pó); tamanhos das partículas (granulometria (2 mm - 10 mesh; 0,297 mm - 50 mesh; 0,149 mm - 100 mesh e 0,074 mm -200 mesh)) e óxidos ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).

Método de preparo	Mesh	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$
Grupo A						
Pó	10	-0,88	0,52	0,97	0,94	-0,56
Pó	50	-0,80	0,83	0,98	0,96	-0,39
Pó	100	-0,79	0,93	0,99	0,98	-0,79
Pó	200	-0,79	0,92	0,99	0,98	-0,55
Pastilha	10	0,80	0,77	0,97	0,98	-0,20
Pastilha	50	-0,90	0,89	0,97	0,96	-0,78
Pastilha	100	-0,69	0,91	0,98	0,96	-0,58
Pastilha	200	-0,43	0,93	0,98	0,98	-0,07
Grupo B						
Pó	10	0,75	-0,05	0,94	0,63	0,45
Pó	50	0,62	-0,12	0,90	0,79	0,54
Pó	100	0,75	0,29	0,93	0,83	0,57
Pó	200	0,62	0,12	0,96	0,91	0,36
Pastilha	10	0,63	-0,23	0,95	0,64	0,60
Pastilha	50	0,59	-0,11	0,94	0,74	0,47
Pastilha	100	0,60	-0,02	0,85	0,74	0,70
Pastilha	200	0,61	0,00	0,93	0,88	0,58
Grupo C						
Pó	10	-0,65	0,82	0,63	0,98	0,00
Pó	50	0,04	0,87	0,92	0,97	0,00
Pó	100	0,18	0,85	0,98	0,96	0,00
Pó	200	-0,51	0,51	0,99	0,93	0,00
Pastilha	10	-0,87	0,87	0,78	0,97	0,00
Pastilha	50	-0,73	0,80	0,95	0,95	0,00
Pastilha	100	-0,67	0,82	0,93	0,96	0,00
Pastilha	200	-0,17	0,48	0,81	0,86	0,00

No grupo C, as médias da  $\mu$ ED- XRF para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  apresentaram correlação positiva com os dados obtidos pelo ataque sulfúrico em todas formas de preparo e tamanho da partícula, sendo que as correlações variaram de 0,48 a 0,99 (Tabela 2).

As correlações entre as médias de  $\text{SiO}_2$ , em pastilha, apresentaram valores negativos e variaram de 0,17 (200 mesh) a 0,87 (10 mesh); em pó, as correlações foram praticamente nulas para condições de 50 e 100 mesh, e foram de -0,65 (10 mesh) e -0,51 (200 mesh). As correlações entre as médias de  $\text{P}_2\text{O}_5$  dos dois métodos de análise utilizados foram nulas para todos os tamanhos das partículas e formas de preparo da amostra.

### 3.3. Análise de variância

De acordo com a análise de variância (Tabela 3), no grupo A, houveram diferenças ( $p < 0,05$ ) entre as fontes de variação, preparo e tamanho da partícula, somente para as características  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . No grupo B, observou-se que o efeito do preparo das amostras (pó e pastilhas) foi significativo ( $p < 0,05$ ) para todas as características avaliadas, e o efeito do tamanho da partícula foi significativo ( $p < 0,05$ ) somente para a característica quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Para o grupo C observou-se que houveram diferenças ( $p < 0,05$ ) para o efeito do preparo das amostras (pó e pastilhas) nas características de quantidade de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ . Para o efeito tamanho da partícula, no grupo C, somente para  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as diferenças entre as médias foram significativas ( $p < 0,05$ ).

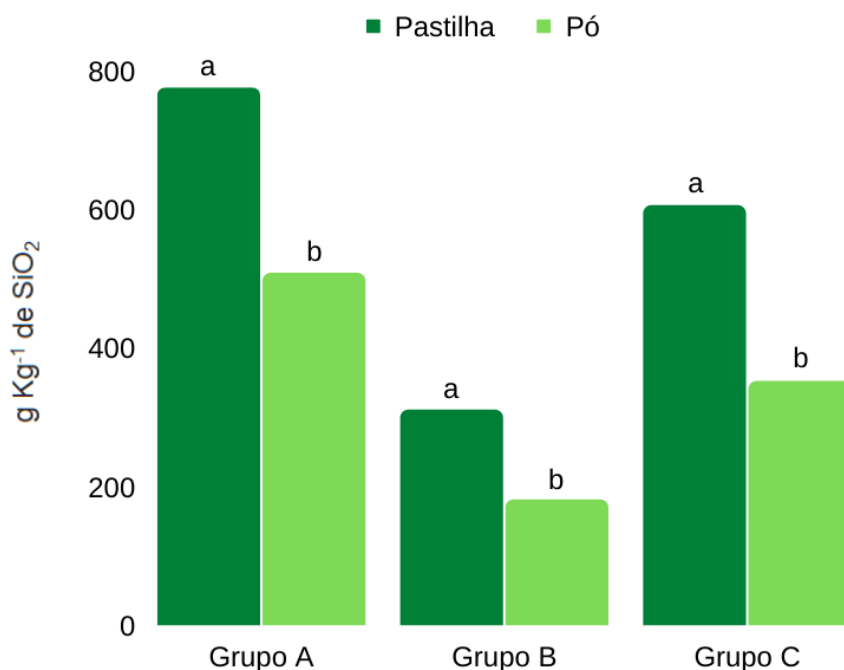
**Tabela 3.** Resumo das análises de variância para a quantidade de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> referente as amostras dos grupos A (textura arenosa), B (textura argilosa) e C (textura média) para as fontes de variação preparo (preparo da forma pastilhas e pó) e tamanhos das partículas (granulometria).

Grupo	Fontes de variação	Graus de liberdade	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
			Quadrados médios				
A	Preparo	1	1,71E+06*	5.909*	55 <sup>ns</sup>	33,61 <sup>ns</sup>	0,1486 <sup>ns</sup>
	Granulometria	3	159728*	2.463*	0,363 <sup>ns</sup>	20,79 <sup>ns</sup>	0,2135 <sup>ns</sup>
	Preparo x granulometria	3	4059 <sup>ns</sup>	0,11 <sup>ns</sup>	0,426 <sup>ns</sup>	0,05 <sup>ns</sup>	0,0384 <sup>ns</sup>
	Resíduos	88	2685	683,02	30	37,56	0,0887
B	Preparo	1	901709*	608304*	72935*	723,01*	0,81532*
	Granulometria	3	9024 <sup>ns</sup>	1625 <sup>ns</sup>	2251*	40,34 <sup>ns</sup>	0,00908 <sup>ns</sup>
	Preparo x granulometria	3	5422 <sup>ns</sup>	3861 <sup>ns</sup>	861 <sup>ns</sup>	4,66 <sup>ns</sup>	0,01983 <sup>ns</sup>
	Resíduos	208	5170	1948	710	30,29	0,05526
C	Preparo	1	1.92e+6*	110540*	1796,6*	134,51*	0,01359 <sup>ns</sup>
	Granulometria	3	45375*	3999*	20,8 <sup>ns</sup>	6,07 <sup>ns</sup>	0,02327 <sup>ns</sup>
	Preparo x granulometria	3	5637 <sup>ns</sup>	2404 <sup>ns</sup>	59,7 <sup>ns</sup>	5,45 <sup>ns</sup>	0,00404 <sup>ns</sup>
	Resíduos	112	3415	910	52,7	15,53	0,02753

ns: não significativo. \* significativo a 0,05 de significância pelo teste F.

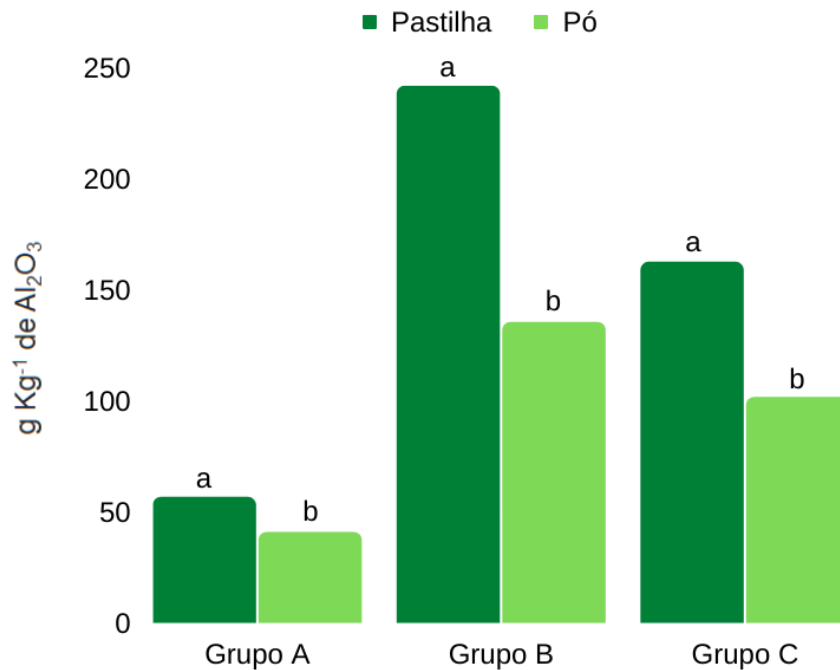
### 3.4. Teste de médias

A partir dos resultados obtidos pela análise de variância foram realizados os testes de médias de Tukey a 0,05 de significância para as médias que apresentaram efeito significativo. Os grupos A, B e C apresentaram as médias de SiO<sub>2</sub> diferindo-se entre as formas de preparo da amostra em pastilhas e pó (Figura 6). As médias de SiO<sub>2</sub> quando as amostras foram preparadas em pastilha foram maiores se comparadas com as amostras preparadas em pó.



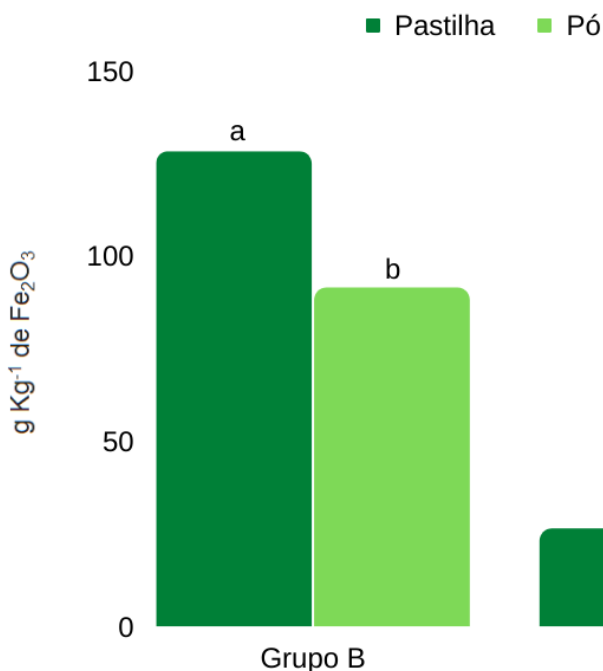
**Figura 6.** Média dos valores de SiO<sub>2</sub> para amostras de solo dos grupos A (textura arenosa), B (textura argilosa) e C (textura média) obtidos por meio da fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu$ ED-XRF). Amostras de solos em duas formas de preparo (pastilhas e pó). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada grupo não diferem entre si (teste de Tukey a 0,05).

Os grupos A, B e C apresentaram as médias de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diferindo-se entre as formas de preparo da amostra em pastilhas e pó (Figura 7). As médias de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, da mesma forma como foi observado em SiO<sub>2</sub>, foram maiores quando as amostras foram preparadas em pastilha em relação ao preparo em pó.



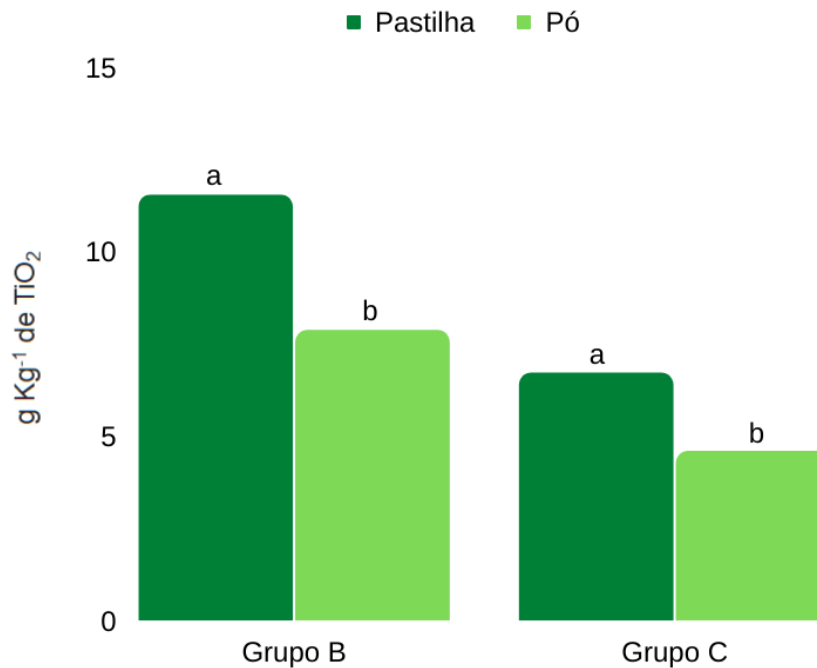
**Figura 7.** Média dos valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para amostras de solo dos grupos A (textura arenosa), B (textura argilosa) e C (textura média) obtidos por meio da fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfioxe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). Amostras de solos em duas formas de preparo (pastilhas e pó). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada grupo não diferem entre si (teste de Tukey a 0,05).

Os grupos B e C apresentaram as médias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  diferindo-se entre as formas de preparo da amostra em pastilhas e pó (Figura 8). As médias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , da mesma forma como foi observado em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foram maiores quando as amostras foram preparadas em pastilha em relação ao preparo em pó.



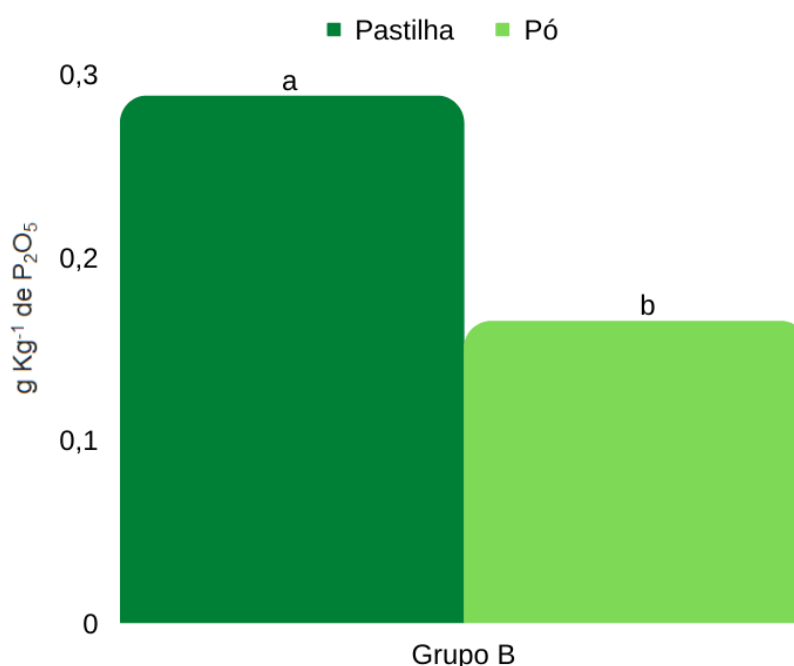
**Figura 8.** Média dos valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para amostras de solo dos grupos B (textura argilosa) e C (textura média) obtidos por meio da fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). Amostras de solos em duas formas de preparo (pastilhas e pó). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada grupo não diferem entre si (teste de Tukey a 0,05).

Os grupos B e C apresentaram as médias de  $\text{TiO}_2$  diferindo-se entre as formas de preparo da amostra em pastilhas e pó (Figura 9). As médias de  $\text{TiO}_2$  foram maiores quando as amostras foram preparadas em pastilha em relação ao preparo em pó como observado nas características anteriormente citadas.



**Figura 9.** Média dos valores  $\text{TiO}_2$  para amostras de solo dos grupos B (textura argilosa) e C (textura média) obtidos por meio da fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). Amostras de solos em duas formas de preparo (pastilhas e pó). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada grupo não diferem entre si (teste de Tukey a 0,05).

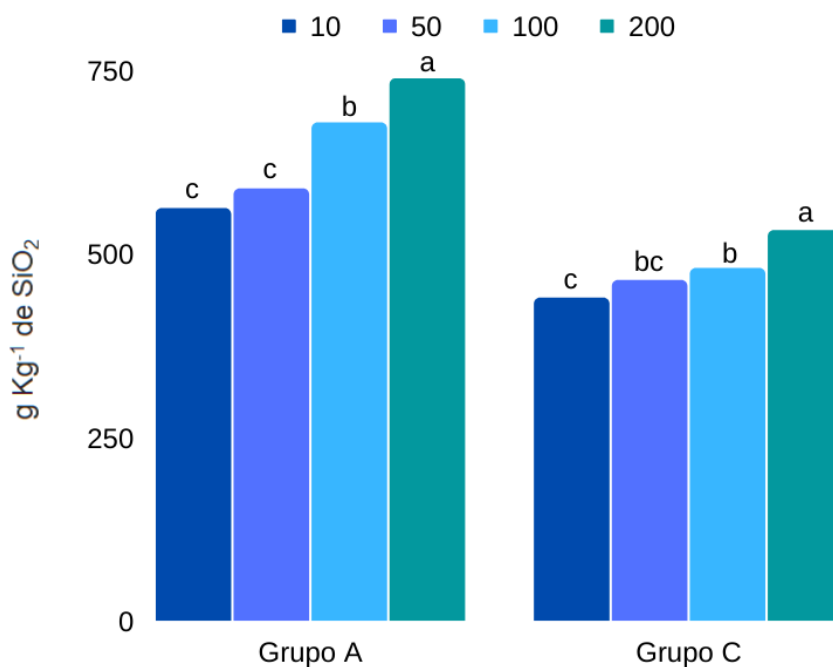
Para as médias de  $\text{P}_2\text{O}_5$  obtidas com  $\mu\text{ED-XRF}$  os resultados diferiram somente nas amostras de solo do grupo B, sendo que o preparo da amostra em pastilhas apresentou as maiores médias (Figura 10).



**Figura 10.** Média dos valores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para amostras de solo do grupo B (textura argilosa) obtido por meio da fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu$ ED-XRF). Amostras de solos em duas formas de preparo (pastilhas e pó). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si (teste de Tukey a 0,05).

O grupo A apresentou médias de SiO<sub>2</sub> diferindo entre os tamanhos das partículas analisadas, e assim formaram três agrupamentos: (a) 200 mesh, (b) 100 mesh, e (c) agrupou-se os tamanhos das partículas de 10 e 50 mesh (Figura 11). Isto é, as médias de SiO<sub>2</sub> nos tamanhos das partículas de 10 e 50 mesh não diferiram entre si.

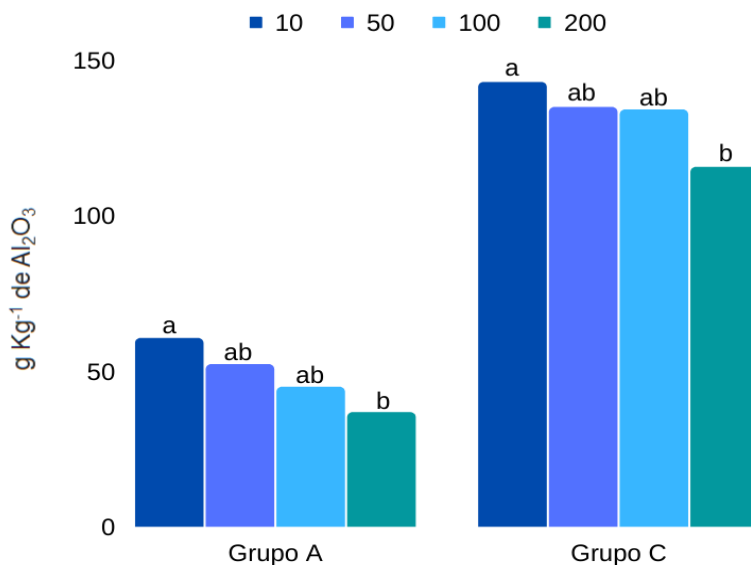
O grupo C também apresentou médias de SiO<sub>2</sub> diferindo entre os tamanhos das partículas analisadas, e nesse caso formaram dois agrupamentos: (a) 200 mesh e (b) agrupou-se os tamanhos das partículas de 10, 50 e 100 mesh (Figura 11). Ou seja, as médias de SiO<sub>2</sub> nos tamanhos das partículas de 10, 50 e 100 mesh não diferiram entre si. Para SiO<sub>2</sub> observou-se um certo aumento das médias com a diminuição dos tamanhos das partículas.



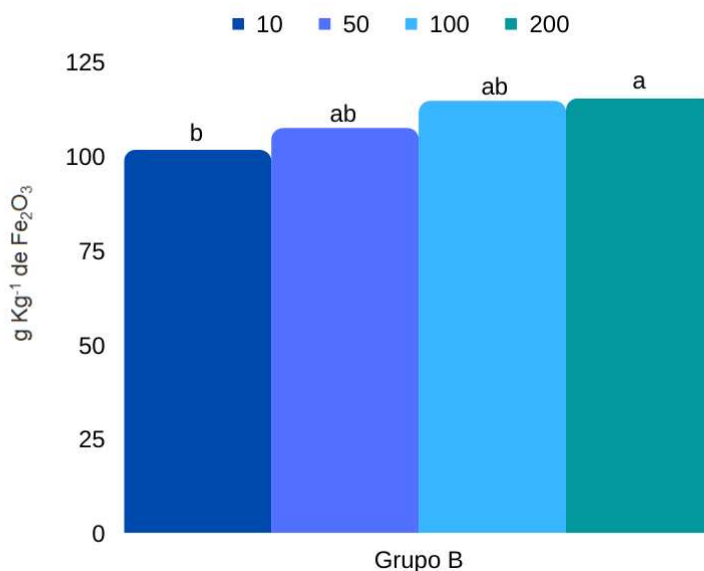
**Figura 11.** Média dos valores de  $\text{SiO}_2$  para as amostras de solo dos grupos A (textura arenosa) e C (textura média) obtidos por meio da fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfioxe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). Amostras de solos em quatro tamanhos das partículas (granulometrias de 2 mm (10 mesh), 0,297 mm (50 mesh), 0,149 mm (100 mesh) e 0,074 mm (200 mesh)). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada grupo não diferem entre si (teste de Tukey a 0,05).

Os grupos A e C não apresentaram as médias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  distintas entre os tamanhos das partículas analisadas, não foram formados grupos entre os tamanhos das partículas (Figura 12).

No grupo B, as médias de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em todos os tamanhos das partículas não diferiram entre si (Figura 13).



**Figura 12.** Média dos valores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para as amostras de solo dos grupos A (textura arenosa) e C (textura média) obtidos por meio da fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). Amostras de solos em quatro tamanhos das partículas (granulometrias de 2 mm (10 mesh), 0,297 mm (50 mesh), 0,149 mm (100 mesh) e 0,074 mm (200 mesh)). Médias seguidas pela mesma letra dentro de cada grupo não diferem entre si (teste de Tukey a 0,05).



**Figura 13.** Média dos valores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para as amostras de solo do grupo B (textura argilosa) obtidos por meio da análise de fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). Amostras de solos em quatro tamanhos das partículas (granulometrias de 2 mm (10 mesh), 0,297 mm (50 mesh), 0,149 mm (100 mesh) e 0,074 mm (200 mesh)). Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si (teste de Tukey a 0,05).

### 3.5 Modelos de predição

Com o que foi exposto anteriormente, verificou-se que não houve uma relação direta dos dados obtidos do ataque sulfúrico e  $\mu$ ED-XRF, desse modo, com intuito de encontrar uma relação entre esses dados foi-se elaborado modelos de predição. Foram gerados modelos de regressões lineares entre os dados do ataque sulfúrico e  $\mu$ ED-XRF para a predição das variáveis teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Tabela 4). As covariáveis utilizadas no modelo foram estabelecidas conforme o nível de importância. Foram utilizadas covariáveis: grupamento textural (grupo A, B e C); tamanhos das partículas (10, 50, 100 e 200 mesh); teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  obtidos com a  $\mu$ ED-XRF ( $\text{SiO}_2$  ( $\mu$ ED-XRF),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\mu$ ED-XRF),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\mu$ ED-XRF),  $\text{TiO}_2$  ( $\mu$ ED-XRF) e  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\mu$ ED-XRF)); dados texturais (areia fina, areia grossa, silte e argila).

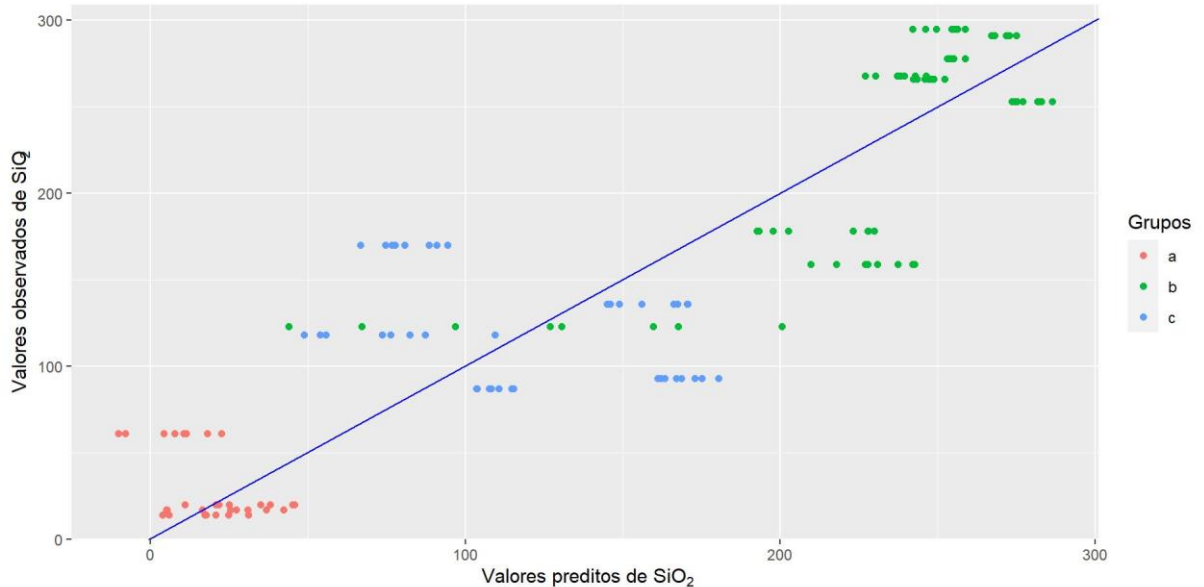
As covariáveis (grupo B) e (grupo C) referem-se a classe textural a qual a amostra pertence, recebendo valor 0 ou 1. Se a amostra pertence ao grupo textural B, na equação a covariável (grupo B) é substituída pelo valor 1 como multiplicador e zero para a covariável (grupo C). Se a amostra pertencer ao grupo C, recebe valor 1 para a covariável (grupo C) e zero para a covariável (grupo B). Se a amostra for do grupo A as duas covariáveis grupo são multiplicadas por zero.

Na covariável tamanho da partícula, os multiplicadores utilizados são referentes ao tamanho das partículas em mesh (10, 50, 100 e 200 mesh), e os dados texturais são aqueles obtidos da análise textural (areia fina, areia grossa, silte e argila).

**Tabela 4:** Equações, coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e raiz do erro médio quadrático (RMSE) para predição dos teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  a partir dos dados obtidos por meio da análise de fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). Valores de RMSE apresentados estão nas mesmas unidades da variável analisada ( $\text{g Kg}^{-1}$ ). Valores de  $R^2$  variam entre 0 e 1, indicam o quanto a equação de predição consegue explicar os valores observados no conjunto de teste.

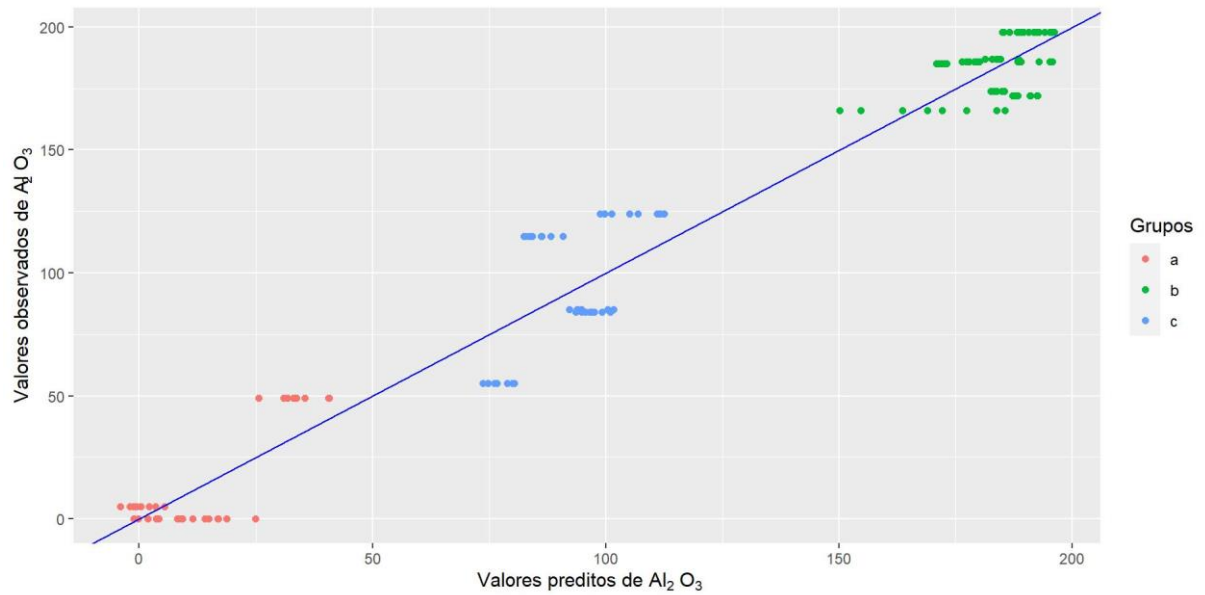
Variável	RMSE	$R^2$	Equação
$\text{SiO}_2$	43,80	0,80	$\text{SiO}_2 \text{ (predito)} = 76,82 + 209,27 \times \text{grupo B} + 68,35 \times \text{grupo C} + 0,05 \times \text{SiO}_2 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)} + 0,16 \times \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)} - 8,50 \times \text{TiO}_2 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)} + 0,14 \times \text{Areia grossa}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,17	0,96	$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (predito)} = - 0,42 + 172,28 \times \text{grupo B} + 67,77 \times \text{grupo C} - 0,0399 \times \text{SiO}_2 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)} + 0,17 \times \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)} - 1,84 \times \text{TiO}_2 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)} + 0,09 \times \text{Areia fina}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	11,99	0,97	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (predito)} = 36,23 + 58,37 \times \text{grupo B} + 14,81 \times \text{grupo C} - 0,033 \times \text{granulometria} - 0,023 \times \text{SiO}_2 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)} - 0,22 \times \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)} + 0,99 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)} + 0,48 \times \text{TiO}_2 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)} - 18,43 \times \text{P}_2\text{O}_5 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)}$
$\text{TiO}_2$	3,99	0,56	$\text{TiO}_2 \text{ (predito)} = - 34,03 + 24,69 \times \text{grupo B} + 7,85 \times \text{grupo C} + 0,65 \times \text{TiO}_2 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)} + 0,032 \times \text{Areia grossa} + 0,045 \times \text{Areia fina} + 0,022 \times \text{Silte}$
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,24	0,52	$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ (predito)} = - 0,13 + 0,54 \times \text{grupo B} - 0,10 \times \text{grupo C} + 0,00068 \times \text{Silte} - 0,004 \times \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)} + 0,03 \times \text{TiO}_2 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)} + 0,45 \times \text{P}_2\text{O}_5 \text{ (}\mu\text{ED-XRF)}$

Para o ajuste do modelo de predição de  $\text{SiO}_2$  (Figura 14) foram importantes as covariáveis grupo B, grupo C,  $\text{SiO}_2$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ) e Areia grossa. O valor de RMSE foi  $43,80 \text{ g Kg}^{-1}$  e  $R^2$  de  $0,80$  (Tabela 4).



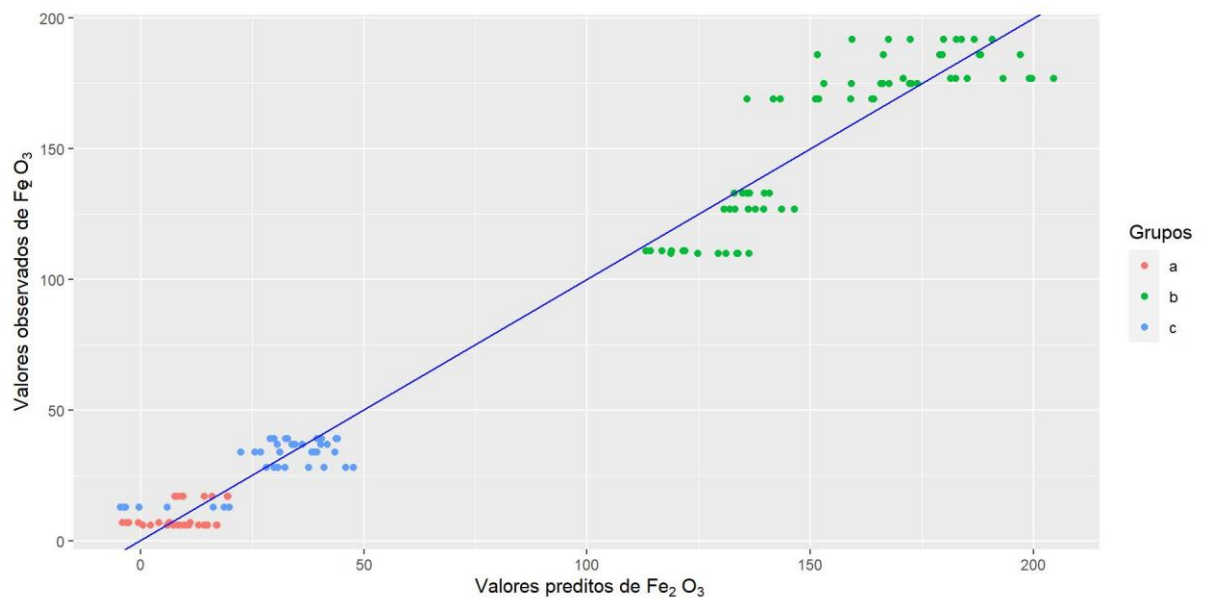
**Figura 14:** Modelo de regressão linear para predição do teor de  $\text{SiO}_2$  ( $\text{g Kg}^{-1}$ ) a partir dos dados obtidos por meio da análise de fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) =  $0,80$ . Raiz do erro médio quadrático (RMSE) =  $43,80 \text{ g Kg}^{-1}$ .

Para o ajuste do modelo de predição de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 15) foram utilizadas as covariáveis grupo B, grupo C,  $\text{SiO}_2$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ) e Areia fina e obteve-se um RMSE de  $14,17 \text{ g Kg}^{-1}$  e  $R^2$  de  $0,96$  (Tabela 4).



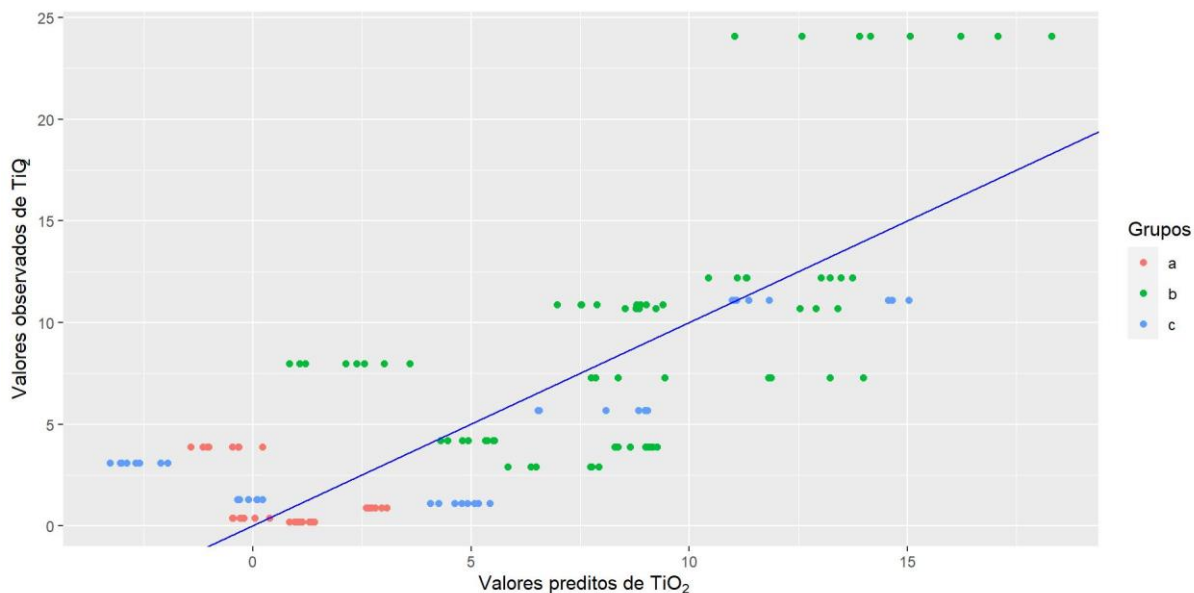
**Figura 15:** Modelo de regressão linear para predição do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{g Kg}^{-1}$ ) a partir dos dados obtidos por meio da análise de fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,96. Raiz do erro médio quadrático (RMSE) = 14,17  $\text{g Kg}^{-1}$ .

O modelo de para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentou um RMSE no valor de 11,99  $\text{g Kg}^{-1}$  e um  $R^2$  de 0,97. As covariáveis utilizadas foram: grupo B, grupo C, tamanho da partícula (granulometria),  $\text{SiO}_2$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ) e  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ) (Tabela 4, Figura 16).



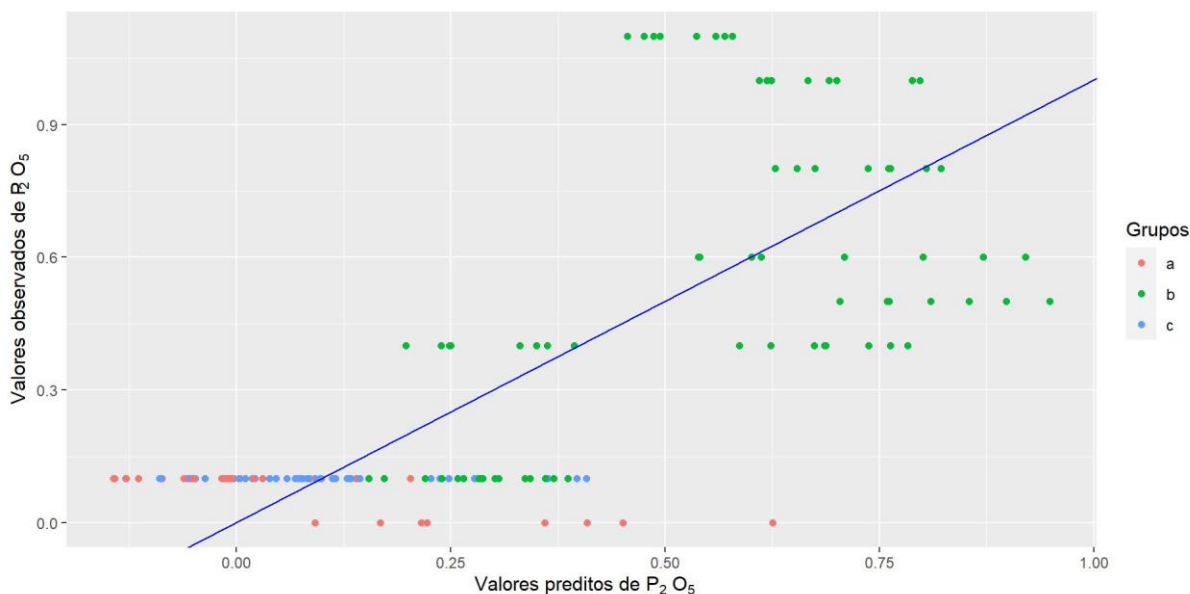
**Figura 16:** Modelo de regressão linear para predição do teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{g Kg}^{-1}$ ) a partir dos dados obtidos por meio da análise de fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,97. Raiz do erro médio quadrático (RMSE) = 11,98  $\text{g Kg}^{-1}$ .

Para o ajuste do modelo de predição de  $\text{TiO}_2$  (Figura 17), com RMSE de  $3,99 \text{ g Kg}^{-1}$  e  $R^2$  de 0,56, as covariáveis utilizadas no modelo foram o grupo B, grupo C,  $\text{TiO}_2$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ), Areia grossa, Areia fina e Silte (Tabela 4).



**Figura 17:** Modelo de regressão linear para predição do teor de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{g Kg}^{-1}$ ) a partir dos dados obtidos por meio da análise de fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,56. Raiz do erro médio quadrático (RMSE) =  $3,99 \text{ g Kg}^{-1}$ .

Para o ajuste do modelo de predição de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Figura 18), as covariáveis utilizadas foram o grupo B, grupo C, Silte,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ),  $\text{TiO}_2$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ) e  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\mu\text{ED-XRF}$ ). Os valores de RMSE e  $R^2$  foram  $0,24 \text{ g Kg}^{-1}$  e 0,52, respectivamente (Tabela 4).

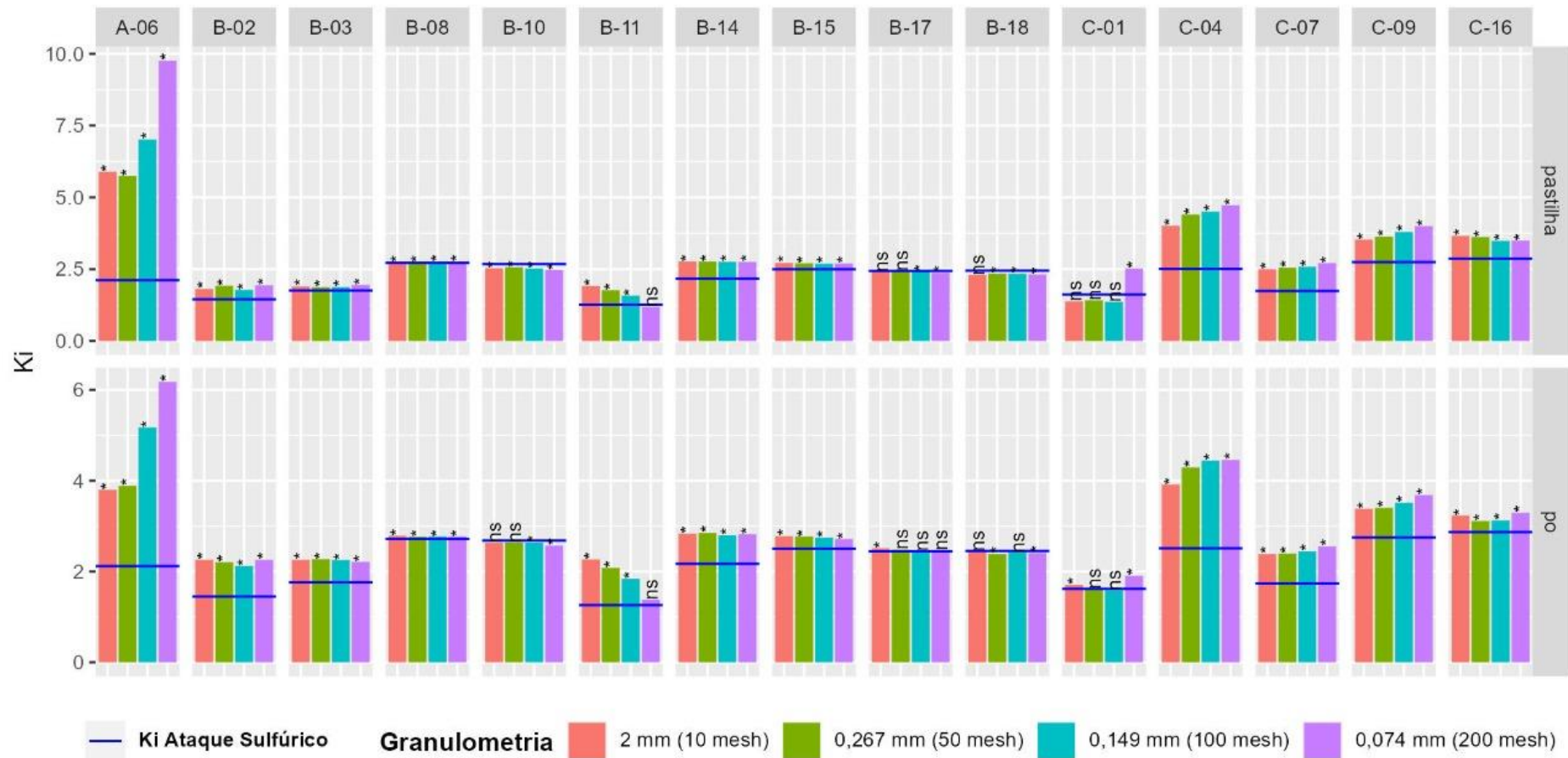


**Figura 18:** Modelo de regressão linear para predição do teor de  $P_2O_5$  ( $g\ Kg^{-1}$ ) a partir dos dados obtidos por meio da análise de fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu ED-XRF$ ). Coeficiente de determinação ( $R^2$ ) = 0,52. Raiz do erro médio quadrático (RMSE) = 0,24  $g\ Kg^{-1}$ .

Os índices  $K_i$  e  $K_r$  foram calculados a partir dos modelos de predição dos valores de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$  com intuito de comparar esses índices com os obtidos pelo método do ataque sulfúrico. As amostras de solo 5, 12, e 13 não foi possível calcular os índices  $K_i$  e  $K_r$ , uma vez que essas amostras apresentam valor zero para  $Al_2O_3$ .

Quando na preparação em forma de pastilha, observou-se que para o índice  $K_i$  os valores obtidos pelo ataque sulfúrico diferiram dos índices  $K_i$  calculados a partir dos modelos de predição para a maioria das amostras de solo e em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 19). As exceções foram as amostras de solo 1, 11, 17 e 18, em que a amostra de solo 1 nos tamanhos das partículas 10, 50 e 100 mesh; a amostra de solo 11 no tamanho da partícula de 200 mesh; a amostra de solo 17 nos tamanhos das partículas 10 e 50 mesh; e a amostra de solo 18 no tamanho da partícula de 10 mesh apresentaram índices de  $K_i$  similares.

Na preparação da amostra em forma de pó, também foi verificado que para a maioria das amostras de solo e considerando-se todas os tamanhos das partículas o índice  $K_i$  obtidos pelo ataque sulfúrico diferiram dos índices  $K_i$  calculados a partir dos modelos de predição ( $p < 0,05$ ) (Figura 19)

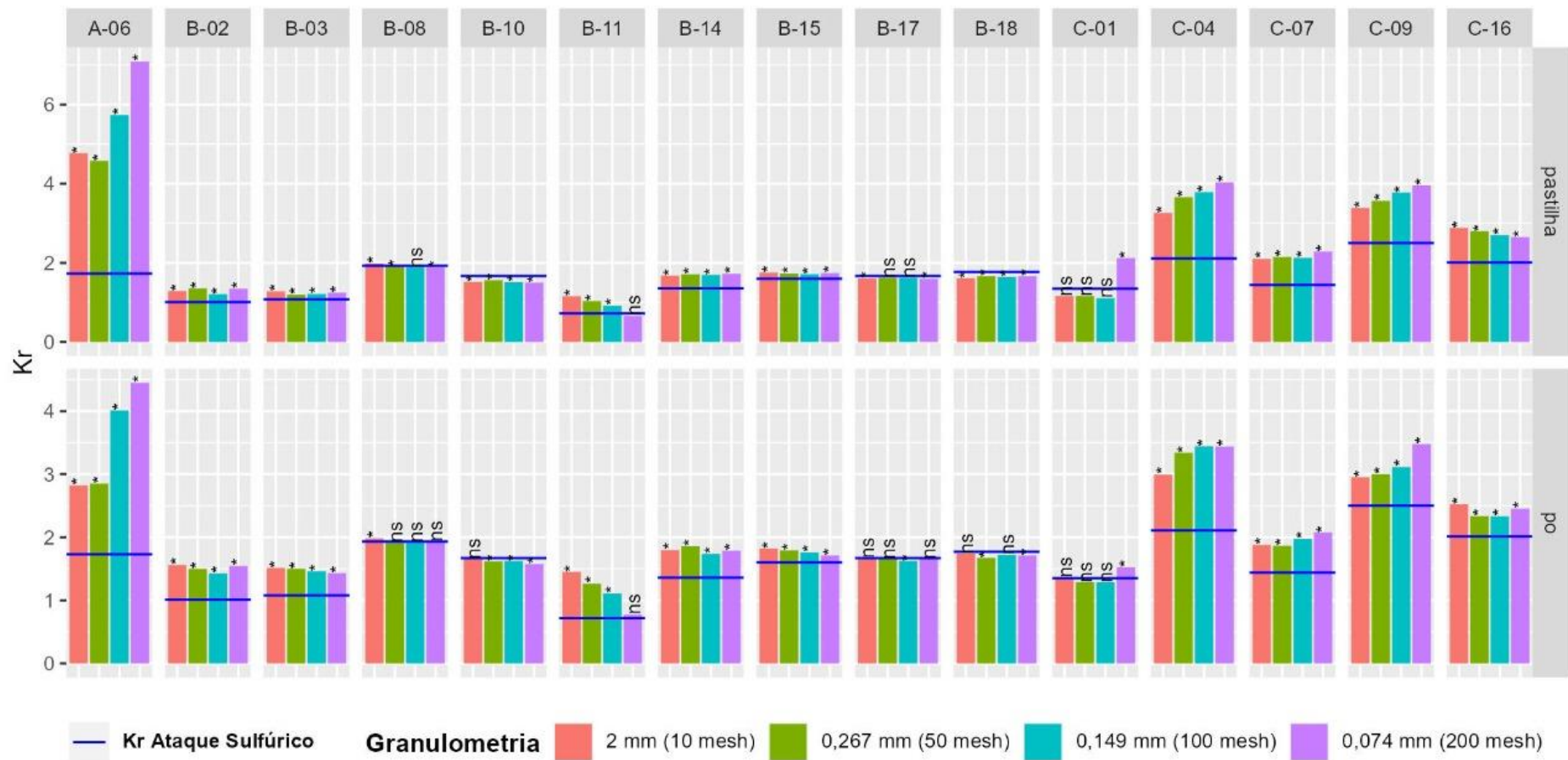


**Figura 19:** Índices Ki para 15 amostras de solo em duas formas de preparo (pastilhas e pó) e em quatro tamanhos das partículas (granulometria 10, 50, 100 e 200 mesh). O teste de média compara as médias do índice Ki do ataque sulfúrico (linha azul) com as médias do índice Ki da  $\mu$ ED-XRF dentro de cada amostra de solo. ns: não significativo a 0,05 pelo teste *t*. \* significativo a 0,05 pelo teste *t*.

Com exceção das amostras de solo 1, 10, 11, 17 e 18, em que a amostra de solo 1 nos tamanhos das partículas de 50 e 100 mesh; a amostra de solo 10 nos tamanhos das partículas 10 e 50 mesh; a amostra de solo 11 no tamanho da partícula de 200 mesh; a amostra de solo 17 nos tamanhos das partículas de 50, 100 e 200 mesh; e a amostra de solo 18 nos tamanhos das partículas de 10 e 100 mesh apresentaram índices de  $K_i$  similares.

Os índices  $K_r$ , na preparação da amostra em pastilha, apresentaram os valores obtidos pelo ataque sulfúrico distintos dos valores calculados a partir dos modelos de predição para a maioria das amostras de solo e em todos os tamanhos das partículas ( $p < 0,05$ ) (Figura 20). As exceções foram as amostras de solo 1, 8, 11, e 17, em que a amostra de solo 1 nos tamanhos das partículas 10, 50 e 100 mesh; a amostra de solo 8 no tamanho da partícula de 100 mesh; a amostra de solo 11 no tamanho da partícula de 200 mesh; e a amostra de solo 17 nos tamanhos das partículas de 50 e 100 mesh apresentaram índices de  $K_r$  similares.

Na preparação da amostra em pó, também foi verificado que para a maioria das amostras de solo e considerando-se todos os tamanhos das partículas o índice  $K_r$  obtidos pelo ataque sulfúrico diferiram dos índices  $K_r$  calculados a partir dos modelos de predição ( $p < 0,05$ ) (Figura 20). As exceções foram as amostras de solo 1, 8, 10, 11, 17, e 18, em que a amostra de solo 1 nos tamanhos das partículas 10, 50 e 100 mesh; a amostra de solo 8 nos tamanhos das partículas de 50, 100, 200 mesh; a amostra de solo 10 no tamanho da partícula 10 mesh; a amostra de solo 11 no tamanho da partícula de 200 mesh; a amostra de solo 17 em 10, 50 e 200 mesh; e a amostra de solo 18 em de 10 e 100 mesh apresentaram índices de  $K_r$  similares.



**Figura 20:** Índices Kr para 15 amostras de solo em duas formas de preparo (pastilhas e pó) e em quatro tamanhos das partículas (granulometrias de 10, 50, 100 e 200 mesh). O teste de média compara as médias do índice Kr do ataque sulfúrico (linha azul) com as médias do índice Kr da  $\mu$ ED-XRF dentro de cada amostra de solo. ns: não significativo a 0,05 pelo teste *t*. \* significativo a 0,05 pelo teste *t*.

## 5. DISCUSSÃO

A textura é uma das características do solo mais estáveis e apresenta grande importância tanto na identificação quanto na classificação, uso e manejo dos solos (KER et al., 2012). Refere-se à proporção das partículas inorgânicas que compõem o solo: argila, silte e areias. Essa subdivisão em frações foi proposta de forma a relacioná-las com o comportamento físico-químico que as partículas apresentam. A textura pode indicar o grau de intemperismo do solo visto que os minerais mais resistentes ao intemperismo permanecem na forma de areia, por exemplo (LIER, 2016). Estabelecer grupamentos texturais para as amostras desse estudo permitiu observar padrões de comportamento entre os dados. Os solos do grupo A foram classificados como textura arenosa por compreenderem a classe textural areia e areia franca (Tabela 1). As amostras de solos do grupo B pertencem a classe de textural argilosa, com composição granulométrica de 35 a 60% de argila (Tabela 1). Já as amostras do grupo C compreendem os solos de textura média, com composição granulométrica com menos de 35% de argila e mais de 15% de areia (Tabela 1) (SANTOS, R. D. dos et al., 2015).

Pela análise descritiva (Figuras 1, 2, 3, 4 e 5) foi observado que não houve uma relação direta entre as médias dos teores de óxidos analisados pelo ataque sulfúrico e pelo  $\mu$ ED- XRF. As médias obtidas de  $\mu$ ED- XRF foram maiores que as obtidas do ataque sulfúrico. Esta diferença foi discrepante e significativa pelo teste *t* na maioria dos resultados, exceto para  $P_2O_5$  em que houveram maior número de diferenças não significativas. Outro estudo realizou essa mesma comparação entre os resultados obtidos no ataque sulfúrico e na  $\mu$ ED- XRF para teores de  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  e  $Fe_2O_3$  em perfis de Cambissolos e Latossolos e também foi observado essa tendência entre os resultados (CAMPBELL, 2017).

Os solos do grupo A apresentaram os maiores teores de  $SiO_2$  entre os três grupos, sendo que estes valores foram maiores pelo método da  $\mu$ ED- XRF em comparação com o ataque sulfúrico (Figura 1). Essa variação pode estar relacionada a diferença entre os processos analíticos, visto que a  $\mu$ ED- XRF analisa a composição elementar total da amostra e o método do ataque sulfúrico envolve o ataque da terra fina por ácido sulfúrico e a quantificação dos teores de óxidos na fração argila. Pressupõem-se que no ataque sulfúrico o  $SiO_2$  dos grãos de quartzo da fração areia

não são liberados para a solução pois somente os minerais secundários são dissolvidos pelo ácido sulfúrico e a quantificação do  $\text{SiO}_2$  é determinada a partir do resíduo da digestão, predominantemente composto por areia (MELO; ALLEONI, 2009; TEIXEIRA et al., 2017).

Os resultados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  foram menores pelo método da  $\mu\text{ED}$ - XRF em comparação com os resultados de ataque sulfúrico independentemente da forma de preparo e tamanho da partícula utilizadas, este fato é evidente nas amostras do grupo B (Figuras 2; 3).

Foi observado por outros autores utilizando análises quantitativas de materiais geológicos certificados por meio de XRF, que os teores de alumínio e de silício apresentaram erros altos e baixa exatidão quando comparados com os valores certificados (CARNEIRO; NASCIMENTO FILHO, 1996)

Os valores de  $\text{TiO}_2$  obtidos por  $\mu\text{ED}$ - XRF não apresentaram nenhum padrão de comportamento independentemente do tamanho da partícula e forma de preparo (Figura 4). Geralmente os óxidos de titânio estão presentes no solo em baixo teor, e ocorrerem em diversas frações granulométricas e apresentarem cristalinidade variável (MELO; ALLEONI, 2009).

As médias de  $\text{P}_2\text{O}_5$  foram as que apresentaram maior similaridade e não diferiram entre os métodos de análise  $\mu\text{ED}$ - XRF e ataque sulfúrico, contudo as médias foram menores que as obtidas no ataque sulfúrico para a maioria das amostras de solo do grupo B (Figuras 5). Contudo, a amplitude dos dados de  $\text{P}_2\text{O}_5$  das 18 amostras em estudo é pequena, então qualquer alteração, mesmo que não seja significativa, implica em mudanças na magnitude dos dados. Estima-se que o teor total de fósforo no solo está entre 0,2 e 5,0 g  $\text{Kg}^{-1}$  (FERNANDES; SOUZA; SANTOS, 2018). Analisar uma base de dados de amostras de solos com maior amplitude dos valores de  $\text{P}_2\text{O}_5$  pode ser uma estratégia para análises de  $\text{P}_2\text{O}_5$  a partir de dados de  $\mu\text{ED}$ - XRF.

Há registros na literatura indicando que XRF proporciona resultados analíticos multielementar comparáveis aos obtidos com as análises laboratoriais padronizadas para a maioria dos elementos, e que esses valores de XRF podem ser usados diretamente para determinar parâmetros do solo, como teores de metais pesados (RADU; DIAMOND, 2009) e na predição de diversos atributos do solo (SHARMA et al., 2015). Entretanto, no presente trabalho, pelo teste  $t$  observou-se que existe diferença entre as médias de  $\mu\text{ED}$ - XRF e ataque sulfúrico para a maioria das

amostras de solo analisadas em diferentes condições de preparo da amostra e tamanho da partícula, o que indicou que os valores obtidos por  $\mu$ ED- XRF não podem ser considerados similares aos obtidos pelo ataque sulfúrico. Além disso, por meio da correlação de Pearson entre as médias de  $\mu$ ED- XRF e ataque sulfúrico observadas neste estudo verificou-se que não houve um padrão de correlação entre os métodos, uma vez que as correlações variaram de nula a 0,99 (Tabela 2).

A precisão dos resultados de XRF, principalmente nas análises quantitativas depende dos métodos de coleta e preparação de amostras (incluindo secagem e trituração) e calibração de instrumentos, pois é necessário estabelecer relação entre a intensidade da linha característica, os valores obtidos pela fluorescência, e a concentração do elemento. Contudo, a relação entre concentração e intensidade sofre influência do efeito matriz, preparo, forma e espessura da amostra. A diferença entre os fatores preparo e tamanho da partícula foi significativa pela análise de variância (Tabela 3). Em todas as variáveis o preparo em pastilha apresentou maiores médias, sendo que para  $\text{SiO}_2$  os maiores valores foram observados no grupo A (Figura 6),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no grupo B (Figura 7 e 8).

Com o objetivo de reconhecer e minimizar erros sistemáticos relacionados à homogeneidade e efeitos matriciais da amostra, um estudo avaliou métodos de preparação de amostras para análise em XRF em solos contaminados por metais pesados. Os autores concluíram que a umidade do solo e o tamanho das partículas das amostras foram os dois fatores que mais afetaram a veracidade dos resultados (LAIHO; PERÄMÄKI, 2005). Uma amostra com tamanho de partículas menores pode obter maiores concentrações de elementos quando comparada com aquela com partícula mais grosseira (MARUYAMA et al., 2008). Este efeito é mais pronunciado para elementos com menores números atômicos como potássio, vanádio, cromo, manganês e cálcio (LAIHO; PERÄMÄKI, 2005).

O efeito do tamanho da partícula na XRF deve ser considerado e corrigido para análises elementares quantitativas, pois há uma clara diminuição nas intensidades do XRF quando observadas em um tamanho de partícula maior e em um ângulo de incidência maior (MARUYAMA et al., 2008). Portanto, esperar-se uma concentração elementar mais alta quando as análises são realizadas em partículas finas do solo, o que justifica o que foi observado nos resultados de  $\text{SiO}_2$  no teste de Tukey (0,05) (Figura 11).

Além disso, minerais de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e outros flossilicatos ricos em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$  são frequentes na fração areia dos solos brasileiros (KER et al., 2012; MELO; ALLEONI, 2009). Usando modelagem para prever o conteúdo de óxidos determinados via ataque sulfúrico SILVA et al. (2020) concluiu que a incorporação de variáveis texturais do solo melhoraram o desempenho preditivo dos modelos, principalmente porque a análise de XRF fornece resultados da composição química total da amostra. Resultados similares foram observados no presente estudo. Logo, inserir os valores de areia foi importante para aprimorar o ajuste dos modelos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  (Tabela 4).

Uma metodologia para a quantificação de silício, potássio, cálcio, manganês e ferro em amostras de solo *in natura* com XRF foi desenvolvida para solos brasileiros, utilizando para calibração sete materiais de referência certificados e métodos estatísticos de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Os resultados foram considerados satisfatórios ( $R^2 > 0,90$ ), porém, os autores destacam que se matrizes de amostras semelhantes fossem utilizadas para calibração, a quantificação dos teores poderia ser alcançada de forma mais eficiente (TERRA et al., 2014).

Os modelos lineares são simples e permitem replicar a equação gerada de forma prática sem a necessidade de grande demanda computacional, dependendo do número de variáveis utilizadas (GOLDBURD et al., 2019). Conforme visto nos resultados, foi possível gerar modelos lineares para predição dos teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , e  $\text{P}_2\text{O}_5$  a partir dos resultados obtidos pelo  $\mu\text{ED-XRF}$  (Tabela 4). De modo similar, ao utilizar XRF e por meio de regressões lineares simples e *Random Forest*, os resultados de análises de digestão com ácido sulfúrico foram preditos com precisão a partir de XRF ( $R^2 = 0,89$  para  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $R^2 = 0,96$  para  $\text{TiO}_2$  e  $R^2 = 0,89$  para  $\text{P}_2\text{O}_5$ , por exemplo) (SILVA et al., 2020).

A XRF é uma ferramenta muito eficaz e pode ser aplicada com sucesso e facilidade para estudar o histórico de intemperismo do solo, identificar processos de formação de solo, e a composição elementar (MARUYAMA et al., 2008; RIBEIRO et al., 2017; SILVA et al., 2020).

Os índices Ki e Kr são utilizados como indicador de intemperismo. O Ki é obtido pelo quociente da divisão entre um elemento de grande mobilidade por um de muito baixa mobilidade no processo de intemperismo (IBGE, 2007; MELO; ALLEONI, 2009). Quanto maior a quantidade de  $\text{SiO}_2$  nas argilas menos intemperizado é o solo, já que o silício é mais móvel que o alumínio e o ferro. Solos com mais  $\text{SiO}_2$  foram menos

intemperizados e o  $\text{SiO}_2$  está presente na estrutura das argilas silicatadas do tipo 2:1. O  $K_i$  da caulinita é igual a 2,0. Valores de  $K_i$  maior que 2,0 indicam ocorrência de argilas do tipo 2:1, como a vermiculita e montmorilonita, e valores de  $K_i$  abaixo de 2,0 indicam que parte do alumínio do solo está na forma de óxidos, como a gibbsita por exemplo. Por essa razão o parâmetro  $K_i$  permite inferir sobre a mineralogia da fração coloidal do solo. (IBGE, 2007; LEPSCH, 2011; MELO; ALLEONI, 2009).

Como as médias de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figuras 1; 2; 3) apresentaram diferenças entre os métodos analíticos, estabelecer as relações de  $K_i$  e  $K_r$  usando somente os dados obtidos com a  $\mu\text{ED-XRF}$  implica em erros de cálculo. Em um estudo similar a autora concluiu que, apesar das divergências entre os valores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre os métodos de  $\mu\text{ED-XRF}$  e ataque sulfúrico, o índice  $K_r$  foi semelhante entre os métodos e  $K_i$  apresentou discrepâncias (CAMPBELL, 2017).

As equações de predição para teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a partir dos dados da  $\mu\text{ED-XRF}$  apresentaram ajuste do modelo maior que 0,9 ( $R^2 > 0,9$ ) (Figuras 14; 15; 16), contudo os dados de  $K_i$  obtidos pela modelagem apresentaram resultados diferentes quando comparados aos valores de  $K_i$  calculados a partir dos dados do ataque sulfúrico, principalmente para a amostra de solo 6, de textura arenosa (grupo A) (Figura 19).

Os valores de  $K_r$  representam o quociente da divisão entre  $\text{SiO}_2$  elemento de grande mobilidade, e o somatório de elementos de baixa mobilidade ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Por estabelecer uma relação entre os teores de ferro, alumínio e silício, esse índice pode ser utilizado na distinção de solos cauliniticos ( $K_r > 0,75$ ) de solos oxídicos ( $K_r < 0,75$ ) (IBGE, 2007; MELO; ALLEONI, 2009). Solos cauliniticos tem predominância de argilominerais do grupo da caulinita, e solos oxídicos predominam óxidos de ferro e alumínio, hematíticos e goetíticos respectivamente (SANTOS, H. G. dos et al., 2018). Os dados de  $K_r$  obtidos pela modelagem somente apresentaram similaridade com parte das amostras de solo de textura argilosa (grupo B) e em todas as demais amostras a diferença foi significativa. Os resultados de  $K_r$  pelo método do ataque foram inferiores aos obtidos com modelagem (Figura 20). Resultados similares foram observados em um estudo que avaliou a correlação entre os teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{FeO}_3$  obtidos por ataque sulfúrico e XRF (CAMPBELL, 2017).

## 6. CONCLUSÕES

A fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu$ ED - XRF) tem potencial para otimizar operacionalmente as determinações do teor total de óxidos do solo.

A forma de preparo e tamanho da partícula influenciam diretamente nas médias de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Não há uma relação direta entre os valores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  obtidos com  $\mu$ ED-XRF e ataque sulfúrico.

Modelos de predição para valores do ataque sulfúrico elaborados com valores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  obtidos na  $\mu$ ED-XRF apresentaram desempenho satisfatório ( $R^2 > 0,9$ ). O índice Ki calculado com os dados de modelagem difere dos resultados obtidos por ataque sulfúrico. O índice Kr foi similar somente para amostras argilosas.

## REFERÊNCIAS

ALVES, E. E. N. et al. Amostra infinitamente espessa de solo e de planta para análise por espectrometria de fluorescência de raios x. [S.l: s.n.], 2018. .

CAMPBELL, P. M. da M. Mapeamento digital de solos e predição de atributos utilizando Machine Learning e lógica fuzzy na bacia do Ribeirão Inhaúma, Iconha/ES. p. 282, 2017.

CARNEIRO, A. E. V; NASCIMENTO FILHO, V. F. ANÁLISE QUANTITATIVA DE AMOSTRAS GEOLÓGICAS UTILIZANDO A TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA. **Scientia Agricola**, v. 53, n. 1, p. 94–104, jan. 1996.

FERNANDES, M. S.; SOUZA, S. R. de; SANTOS, L. A. (Org.). **Nutrição mineral de plantas**. [S.l: s.n.], 2018.

GOLDBURD, M. et al. **Casualty Actuarial Society CAS MONOGRAPH SERIES**

**NUMBER 5 Second Edition GENERALIZED LINEAR MODELS FOR INSURANCE RATING Second Edition.** [S.l: s.n.], 2019.

IBGE. **Manual Técnico de Pedologia 2ª edição.** [S.l: s.n.], 2007.

JAMOVI. **The jamovi project.** . [S.l: s.n.], 2022

KER, J. C. et al. (Org.). **Pedologia: fundamentos.** [S.l: s.n.], 2012.

KUHN, M; JOHNSON, K. **Applied predictive modeling.** Springer ed. New York: [s.n.], 2013.

KUHN, M. caret Package. **Journal Of Statistical Software**, v. 28, n. 5, p. 1–26, 2008.

LAIHO, J. V.-P.; PERÄMÄKI, P. EvAluATIOn OF PORTAbIE X-RAY FluORESCENCE (PXRF) SAMPIE PREPARATIOn METHOdS. **Geol. Surv. Finl.** [S.l: s.n.], 2005. p. 73–82.

LEPSCH, I. F. **19 Lições e Pedologia.** São Paulo: Oficina de Textos, 2011.

LIER, Q. de J. van (Org.). **Física do solo.** [S.l: s.n.], 2016.

MARUYAMA, Y. et al. Laboratory experiments of particle size effect in X-ray fluorescence and implications to remote X-ray spectrometry of lunar regolith surface. **Earth, Planets and Space**, v. 60, n. 4, p. 293–297, 9 abr. 2008.

MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. (Org.). **Química e mineralogia do solo.** 1º edição ed. [S.l: s.n.], 2009.

**R Core Team.** . Vienna, Austria: R: A language and environment for statistical computing. , 2021

RADU, T.; DIAMOND, D. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 1168–1171, nov. 2009.

RIBEIRO, B. T. et al. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 41, n. 3, p. 245–254, jun. 2017.

SANTOS, H. G. dos et al. **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos.** 5. ed. rev ed. Brasília, DF: Embrapa, 2018., 2018.

SANTOS, R. D. dos et al. **Manual de descrição e coleta de solos no campo.** 7ª ed.

Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2015.

SANTOS, E. S. et al. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X NA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES QUÍMICAS. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 58, n. 12, p. 7250–7257, dez. 2014.

SHARMA, A. et al. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC). **Geoderma**, v. 239, p. 130–134, 2015.

SILVA, S. H. G. et al. Modeling and prediction of sulfuric acid digestion analyses data from pxf spectrometry. **Scientia Agricola**, v. 77, n. 4, 2020.

SLOWIKOWSKI, K. et al. **Package ‘ggrepel’: Automatically Position Non-Overlapping Text Labels with “ggplot2”**. . [S.l: s.n.]. , 2021

STOCKMANN, U. et al. Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis. **Catena**, v. 139, p. 220–231, 2016.

SUN, F. et al. Enhanced soil profile visualization using portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry. **Geoderma**, v. 358, n. September 2019, p. 113997, 2020.

TEIXEIRA, P. C. et al. **Manual De Metodos de Análise de Solo**. 3ª edição ed. Brasilia, DF: Embrapa, 2017.

TERRA, J. et al. Análise Multielementar de solos: uma proposta envolvendo equipamento portátil de fluorescência de raios X. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 35, n. 2, p. 207, 30 out. 2014.

WEINDORF, D. C. et al. Direct soil gypsum quantification via portable x-ray fluorescence spectrometry. **Soil Science Society of America Journal**, v. 77, n. 6, p. 2071–2077, 2013.

WICKHAM, H. et al. Package ‘dplyr’. 2021.

\_\_\_\_\_. **Package ‘ggplot2’: Create Elegant Data Visualisations Using the Grammar of Graphics**. . [S.l: s.n.]. , 2020

WICKHAM, H.; BRYAN, J. **readxl: Read Excel Files**. . [S.l: s.n.]. , 2019

WICKHAM, H.; HESTER, J.; FRANCOIS, R. **Package ‘readr’: Read Rectangular Text Data**. . [S.l: s.n.]. , 2020

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização de sensores proximais na ciência do solo tem se mostrado uma alternativa para a geração de informações sobre diversas características do solo.

A fluorescência de raios - X por dispersão de energia com microfeixe ( $\mu$ ED - XRF) e o sensor de cores Nix <sup>TM</sup> Pro 2 demonstraram ter potencial para otimizar as determinações do teor de óxidos do solo e cor do solo, respectivamente.