

BOLETIM TÉCNICO

Predição de atributos de solos das Bacias Hidrográficas Paraná 3 e parte da Piquiri de maneira ágil, acurada, com baixo custo e sem geração de efluentes químicos, com apoio de fluorescência de raios-X portátil e de variáveis obtidas em campo¹

Sérgio Henrique Godinho Silva ^a

Renata Andrade ^a

Lucas Rodrigues Rosado ^a

Gustavo Ribas Curcio ^b

João Bosco Vasconcellos Gomes ^b

Marlon Antonio Debrino ^c

Mauricio Kacharouski ^c

Deniz Paulo Ferlin Júnior ^c

Luiz Roberto Guimarães Guilherme ^a

Nilton Curi ^a

¹ Trabalho desenvolvido com apoio da Embrapa Florestas, Pronasolos-PR, Itaipu Binacional, Parque Tecnológico Itaipu, e UFLA.

^a Departamento de Ciência do Solo, UFLA; ^b Embrapa Florestas; ^c FAPED.

1. Introdução e Justificativa

O planejamento de uso da terra (solo no contexto geográfico da região) e de ecossistemas de bacias hidrográficas necessita ser conduzido com uma visão holística, dada à multidisciplinariedade envolvida nos programas de gestão, visando garantir as necessidades de alimentos, fibras, energia, habitação e segurança hídrica. O desenvolvimento de estratégias de gestão de qualquer bacia hidrográfica envolve questões científicas, práticas e de políticas públicas bastante complexas, visto que cada bacia possui peculiaridades geológicas, geomorfológicas e pedológicas, as quais, submetidas a diferentes condições climáticas, determinam aspectos fitogeográficos e funcionalidades ecológicas distintas. Portanto, qualquer abordagem nesse contexto deve seguir premissas de mais longo prazo. Assim, na gestão de bacias e sub-bacias individuais deve-se, inclusive, antecipar o desenvolvimento futuro (criação de cenários), para dar sustentabilidade de utilização das mesmas e isso requer conhecimentos de várias áreas da ciência. Além disso, deve-se ter consenso sobre as metas a serem alcançadas, para que as técnicas de conservação e uso dos recursos terrestres e hídricos sejam apropriadamente desenvolvidas e colocadas em prática. Nesse contexto, é necessário selecionar, de forma adequada, metodologias e ferramentas envolvidas no estudo dos vários temas que permitem o planejamento dessas unidades territoriais, tais como aqueles relativos aos estudos de clima, solos, dinâmica da água e vegetação nativa.

De maneira pioneira, o Estado do Paraná tem estabelecido vários indicadores de desenvolvimento sustentável, os quais possibilitam a geração de modelos de referência que estimulam o debate sobre o desenvolvimento regional (IPARDES, 2013).

A Bacia Hidrográfica Paraná 3 (BP3) e parte da Bacia Hidrográfica Piquiri (BHP) apresentam o uso das terras predominantemente associado à agricultura intensiva. Na BP3, por exemplo, o uso da terra está assim distribuído: 5.807,35 km² de agricultura intensiva (72,23% da área total); 1.655,84 km² de uso misto (20,6%); 168,48 km² de pastagem artificial e campos (2,10%); 132,03 km² de cobertura florestal (1,64%); 213,27 km² de áreas urbanizadas (2,65%); e 62,95 km² de áreas de represas (0,78%) (Comitê da Bacia Hidrográfica 3, 2014).

A predominância da agricultura intensiva (industrial) nas referidas bacias aumenta a importância de levar em conta as especificidades de cada sítio na definição de usos e práticas de manejo do solo e da água, bem como conciliar com as atividades produtivas a preservação da vegetação nativa e, por muitas vezes, a recuperação de áreas degradadas, visando garantir a sustentabilidade ambiental.

Nesse sentido, o uso de sensores próximos em regiões tropicais vem ganhando muito espaço nos últimos anos. Dentre esses sensores, têm se destacado os equipamentos portáteis, como o espectrômetro de fluorescência de raios-X (pXRF), o qual gera resultados quase instantâneos, em campo ou em laboratório, na determinação de teores totais dos elementos químicos desde o magnésio até o urânio na Tabela Periódica (Weindorf et al., 2014). Essa ferramenta não gera resíduos químicos (*green tech*), possui baixíssimos custos de análise (Ribeiro et al., 2017; Silva et al., 2020; 2021a), é rápida (60 segundos) (Duda et al., 2017), e tem alta acurácia (Silva et al., 2021a), além de não destruir as amostras (Ibáñez-Asensio et al., 2013), as quais podem ser utilizadas também em outras análises (Stockmann et al., 2016).

O pXRF possui diversas aplicações: pedologia (Andrade et al., 2020b; Silva et al., 2018a; Stockmann et al., 2016; Weindorf et al., 2012; Chakraborty et al., 2017; Mancini et al., 2019; Silva et al., 2016), fertilidade do solo (Tavares et al., 2019; Andrade et al., 2020a; Pelegrino et al., 2022; Rawal et al., 2019; Teixeira et al., 2020), identificação de uso e manejo do solo (Chakraborty et al., 2019), biologia do solo (Teixeira et al., 2021), predição de macro e micronutrientes do solo (Andrade et al., 2021; 2020a), predição da textura do solo (Andrade et al., 2022; Silva et al., 2020), detalhamento do material de origem do solo (Mancini et al., 2020; 2019), auxílio no mapeamento de solos (Silva et al., 2021b), predição de macro e micronutrientes de folhas de culturas agrícolas (Borges et al., 2020; Ribeiro et al., 2021), análises de corretivos do solo (Benedet et al., 2023), análises de água (Pearson et al., 2017), etc.

O presente trabalho, alavancado por uma parceria estimulante entre a Universidade Federal de Lavras (UFLA), Embrapa Florestas e Parque Tecnológico de Itaipu, objetivou testar a aplicação do pXRF na geração de modelos de predição de atributos físicos e químicos dos solos da BP3 e de parte da BHP, com as devidas validações. O desenvolvimento dos modelos partiu da base de dados dos perfis de solos da BP3 e parte da BHP, descritos e amostrados pela equipe do PronaSolos-PR. A premissa básica do uso dessa metodologia está relacionada, principalmente, com a rapidez, acurácia, redução de custos e não geração de efluentes (poluentes) químicos. Os resultados obtidos (modelos de predição dos atributos físicos e químicos dos solos) pelo uso do pXRF serão úteis em diversas ações futuras que envolvem tomadas de decisão dos gestores regionais. A equipe do trabalho espera prosseguir com a aplicação dessa metodologia no restante do Estado do Paraná, com o fundamental apoio dos atores locais.

2. Material e Métodos

2.1. Região de estudo e amostras dos solos

A região de estudo inclui a BP3 e pequena parte da BHP (Figura 1). As amostras de solos utilizadas no estudo correspondem à terra fina seca ao ar (TFSA) dos horizontes genéticos e camadas coletados de 71 perfis de solos (328 amostras), descritos no mapeamento de solos da referida região (trabalho em processo de publicação na escala 1:50.000).

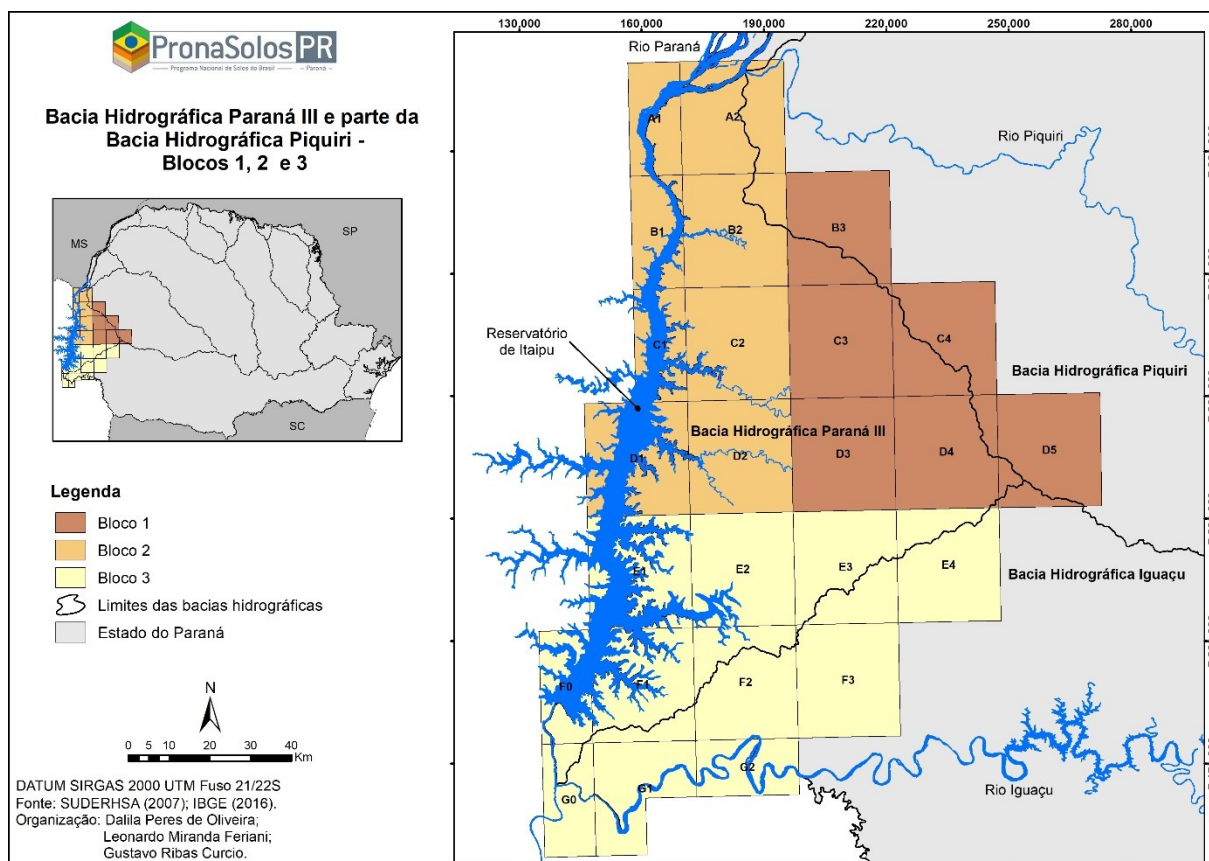


Figura 1. Mapa do Estado do Paraná (menor, à esquerda da figura) mostrando as cartas, a divisão das bacias hidrográficas e a divisão em Blocos da área do mapeamento de solos, escala 1:50.000, do Projeto Pronasolos-Paraná (resultados em processo de publicação); e mapa (maior, à direita da figura) detalhando o perímetro do estudo na Bacia Hidrográfica Paraná 3 e parte da Bacia Hidrográfica Piquiri, Estado do Paraná, incluindo divisão da área em cartas e folhas topográficas dos Blocos 1, 2 e 3.

A localização dos perfis de solos (Figura 2) seguiu critérios úteis ao mapeamento da região (9.376 km²), abrangendo as principais classes de solos do universo estudado, os diferentes níveis altimétricos regionais, os solos de encostas divididos pelas províncias convexada e patamarizada e os solos de planícies. As amostras oriundas dos perfis de solos do mapeamento e analisadas nesse trabalho incluem as seguintes classes de solos (ao nível de ordem), estando entre parênteses as quantidades de amostras por classe de solo: Latossolos

(215), Nitossolos (34), Luvisolos (22), Argissolos (14), Cambissolos (18), Neossolos (9), Plintossolos (9), Espodossolos (4), Gleissolos (2) e Antropossolos (1), em diferentes profundidades (horizontes, camadas e fácies), totalizando 328 amostras. A Figura 3 ilustra as diferentes classes de solo de ocorrência na região de estudo.

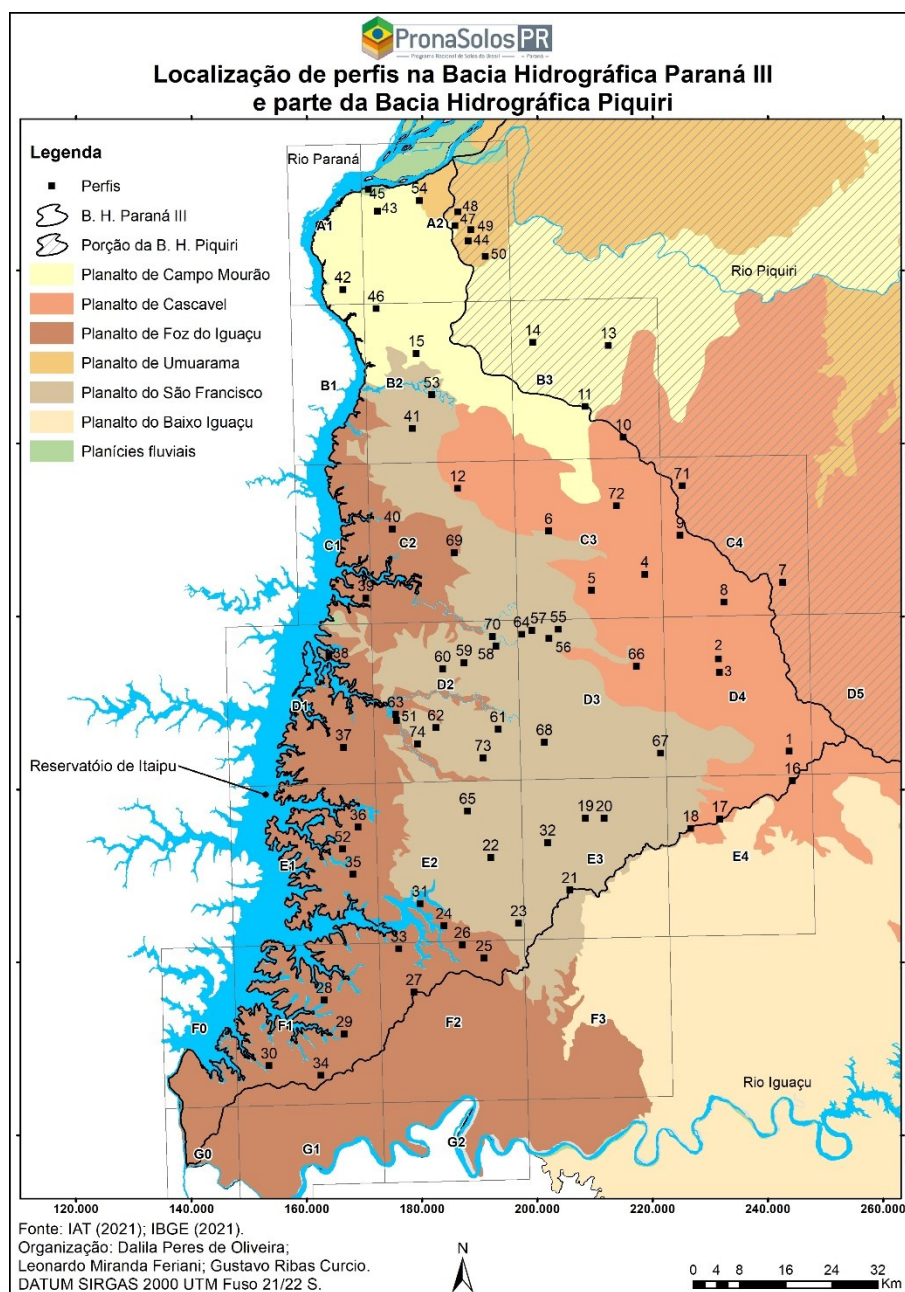


Figura 2. Localização dos perfis de solos representativos do mapeamento de solos da Bacia Hidrográfica Paraná 3 e parte da Bacia Hidrográfica Piquiri, Estado do Paraná, realçando também a divisão geomorfológica da região em Planaltos, o limite das duas bacias hidrográficas e as folhas cartográficas contidas no perímetro do estudo.



Figura 3. Perfis de solo da Bacia Hidrográfica Paraná 3 e parte da Bacia Hidrográfica Piquiri e pertencentes ao perímetro da área de estudo. Classes de solos: A – Latossolo Vermelho Eutroférico típico; B – Nitossolo Vermelho Eutroférico típico; C – Luvisolo Ebânico Paliférico típico; D – Neossolo Litólico Eutrófico típico; e E – Cambissolo Háptico Tb Eutroférico típico. Continua...



Continuação da Figura 3. Perfis de solo da Bacia Hidrográfica Paraná 3 e parte da Bacia Hidrográfica Piquiri e pertencentes ao perímetro da área de estudo. Classes de solos: F – Plintossolo Argilúvico Distrófico gleissólico; G – Argissolo Vermelho Distrófico típico; H – Espodossolo Humilúvico Ta Hidromórfico gleissólico; I – Gleissolo Háptico Ta Distrófico típico; e J – Antropossolo (sugestão de classificação).

O clima da região de estudo (classificação de Köppen) é predominantemente da classe Cfa, com a classe Cfb presente no extremo leste da região, nas suas porções de maior altitude (IAT, 2008). O tipo climático Cfa se caracteriza como clima subtropical com verões quentes, geadas pouco frequentes, concentração de chuvas no verão, mas sem estação seca definida. Possui temperatura média no mês mais frio abaixo de 18°C e temperatura no mês mais quente acima de 22°C.

A simbologia Cfb tem correspondência com clima temperado, com verões frescos e sem estação seca definida. A média de temperatura para o mês mais frio é inferior a 18°C e para o mês mais quente é inferior a 22°C (Caviglione et al., 2000).

A geologia é dominada amplamente por rochas eruptivas básicas da Formação Serra Geral, com sua porção norte apresentando uma cobertura de rochas areníticas do Arenito Caiuá (MINEROPAR, 2001).

A coleta de amostras de solos representativos abrangeu todos os Planaltos da região de estudo: Campo Mourão, Cascavel, Foz do Iguaçu, Planícies Fluviais, São Francisco e Umuarama (Figura 2). Os pisos altitudinais variam de 220 (Planalto Foz do Iguaçu) a 770 m (Planalto Cascavel).

As paisagens da província convexada se caracterizam por encostas com rampas longas sem ruptura de declive, com predomínio de interflúvios com conformação convexa e solos muito profundos, com topos de relevo plano (0-3%), terço médio com relevo suave ondulado (4-8%), e terço inferior com relevo ondulado (9-13%) (Figura 4A). As paisagens da província patamarizada são formadas por encostas com rampas seccionadas por rupturas de declive, conformação em patamares e predomínio de solos rasos e pedregosos (Figura 4B). Também foram incluídas no estudo as planícies fluviais que finalizam as encostas de ambas províncias.

2.2. Análises de laboratório

As 328 amostras de solos coletadas foram secas ao ar e peneiradas (2mm) para se obter a fração terra fina seca ao ar (TFSA). As análises de laboratório, conforme Donagema (2011), envolveram a determinação dos seguintes atributos físicos e químicos dos solos: areia, silte, argila, pH em CaCl₂, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Al³⁺, H+Al, P disponível e C orgânico. Por cálculo foram definidas: soma de bases (Valor S), capacidade de troca catiônica a pH 7 (CTC), saturação por bases (Valor V), saturação por Al (Valor m) e atividade da fração argila. Dessa forma, foram 16 atributos disponíveis para as modelagens.

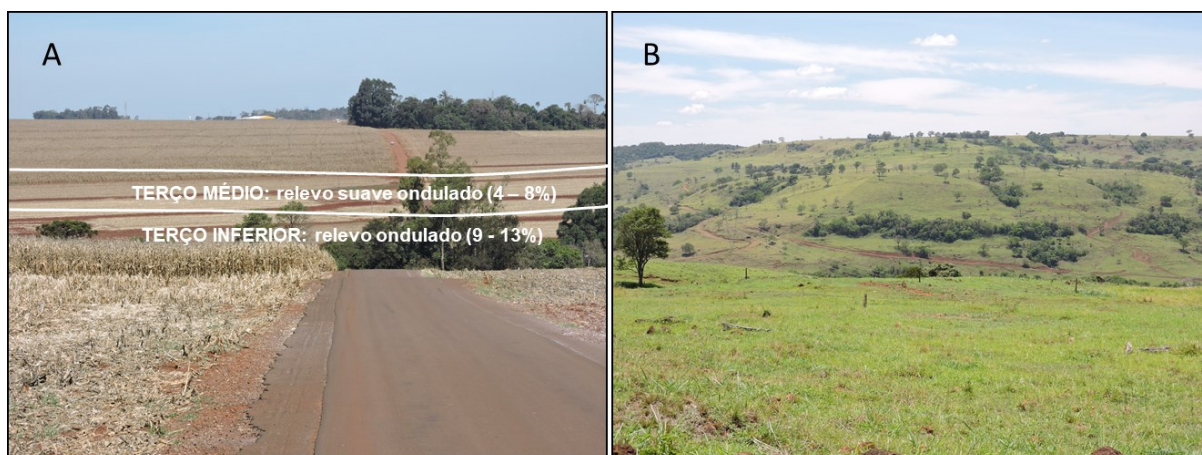


Figura 4. Exemplos de províncias da área de estudo: A - Província convexada com predomínio de solos profundos; e B - Província patamarizada com predomínio de solos rasos e pedregosos. Fonte: Curcio (2022).

2.3. Análises de pXRF

As leituras das amostras para obtenção dos teores totais dos elementos nos solos foram feitas com duração de 60s, utilizando o modo “Trace” (*dual soil*) no *software* integrado Geochem, em um espectrômetro portátil de fluorescência de raios-X (modelo S1 Titan, *Bruker Analytical Instrumentation*, Billerica, MA, USA) (Figura 5). Essa metodologia é abordada em Silva et al. (2021). O equipamento possui tubos de 50 KeV e 100 μ A, o que possibilitou a detecção e quantificação dos seguintes elementos: Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Si, Sr, Th, Ti, Y, Zn, e Zr.



Figura 5. Espectrômetro portátil de fluorescência de raios-X utilizado no trabalho.

Para garantir a acurácia das análises, foram utilizadas duas amostras de referência (2710a e 2711a) certificadas pelo *National Institute of Standards and Technology (NIST)* e uma amostra de verificação fornecida pelo fabricante. Essas amostras também foram lidas pelo sensor e os resultados foram utilizados para mensurar a taxa de recuperação dos elementos pelo equipamento. Com isso, fica assegurada a qualidade das análises obtidas pelo pXRF (Peinado et al., 2010; Weindorf et al., 2014).

2.4. Análises estatísticas e modelagem

Correlações de Pearson foram realizadas para os 16 atributos físicos e químicos dos solos e os teores totais dos elementos obtidos pelo pXRF.

No processo de modelagem para predição dos atributos dos solos, o conjunto de dados foi separado aleatoriamente em um subconjunto de modelagem (70%) e outro de validação (30%).

Três métodos foram aplicados para os ajustes dos modelos de predição: os algoritmos *extreme gradient boosting (XGB)*, *random forest (RF)* e *Cubist*. O processo de predição dos atributos, com a utilização dos algoritmos, foi realizado pelo *software R* (versão 3.4.4) (R Development Core Team, 2018) por meio do pacote “*caret*” (Kuhn, 2008).

Nos modelos preditivos, para cada atributo estudado, foram utilizados os teores totais dos elementos obtidos pelo pXRF em associação às variáveis explanatórias obtidas no campo para cada perfil de solo: altitude, classes de solo definidas segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos et al., 2018) nos três primeiros níveis categóricos (Ordem, Subordem e Grande Grupo, respectivamente CS1, CS2 e CS3), planalto, tipo de paisagem (encosta da província convexada, encosta da província patamarizada, planície fluvial) e posição na paisagem geral (encosta, planície). Portanto, para cada um dos 16 atributos, foi gerado um total de 192 modelos de predição, englobando desde modelos com apenas as variáveis do pXRF até sua combinação com as variáveis explanatórias obtidas no campo. No total, foram gerados 3072 modelos.

Para avaliação e seleção dos melhores modelos na predição dos atributos dos solos foram utilizados: raiz quadrada do erro médio (RMSE) (Eq. 1), coeficiente de determinação (R^2), erro médio absoluto (MAE) (Eq. 2) e desvio do resíduo da predição (RPD) (Eq.3).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - m_i)^2} \quad \text{Eq.1}$$

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - m_i| \quad \text{Eq.2}$$

$$RPD = SD/RMSE \quad \text{Eq.3}$$

Onde, n: número de observações; y_i : valor estimado pelo modelo; m_i : valor medido pela análise de laboratório; e SD: desvio padrão dos valores observados.

Os modelos com melhor poder de predição para cada atributo estudado são aqueles que apresentam os menores valores de RMSE e MAE e os maiores valores de R^2 e RPD. De acordo com Chang et al. (2001), o RPD pode ser enquadrado em três classes: $RPD > 2$, modelos de predição precisos; $1,4 \leq RPD \leq 2$, modelos de predição moderadamente precisos; e $RPD < 1,4$, modelos de predição pouco precisos.

Para se comparar a performance relativa (PR) na melhoria do desempenho dos modelos ao se acrescentarem as variáveis explanatórias em diferentes combinações com os dados de pXRF, a percentagem média de aumento de RMSE foi calculada utilizando-se o melhor desempenho entre os três algoritmos testados, tendo-se o pXRF como referência (Eq. 4).

$$PR\% = \frac{RMSE_{Comparado} - RMSE_{pXRF}}{RMSE_{pXRF}} \quad \text{Eq.4}$$

3. Principais Resultados e Discussão Sintética

3.1. Análise descritiva dos atributos dos solos

A análise descritiva dos atributos dos solos para a região estudada indica uma alta variabilidade dos dados (Tabela 1), revelada pelos coeficientes de variação (CV). Entre os atributos de textura, a fração areia foi a que apresentou a maior variabilidade, com CV de 105%. No tocante aos macronutrientes, os teores de P disponível apresentaram a maior dispersão, com CV de 247%. O Al^{3+} também se destacou com CV de 230%. Essas variabilidades encontradas são devidas à grande amplitude amostral, abrangendo dez classes de solos (ao nível de ordem), diferentes texturas, diferentes profundidades de coleta de amostras, diferentes relações solo-paisagem, diferentes posições na paisagem geral, drenagem variável, etc., o que é altamente positivo no tocante à confiabilidade dos resultados obtidos. Os solos sob cultivos agrícolas, com constantes adubações e calagens, também influenciam sobremaneira as variações dos atributos químicos, principalmente das amostras superficiais.

Tabela 1. Análise descritiva dos atributos físicos e químicos dos solos da região de estudo (n = 328).

Atributo	Unidade	----- Valores -----			Coeficiente de variação %
		Média	Mínimo	Máximo	
Areia	g kg ⁻¹	172	4	943	105
Argila	g kg ⁻¹	711	42	933	26
Silte	g kg ⁻¹	117	14	320	45
pH CaCl ₂		5,14	3,80	6,40	12
Ca ²⁺	cmol _c kg ⁻¹	5,58	0,05	18,35	72
Mg ²⁺	cmol _c kg ⁻¹	1,71	0,02	11,19	108
K ⁺	cmol _c kg ⁻¹	0,21	0,03	1,79	133
Al ³⁺	cmol _c kg ⁻¹	0,32	0,00	5,11	230
H + Al	cmol _c kg ⁻¹	4,95	2,19	17,60	43
P disponível	mg kg ⁻¹	8,12	0,27	226,80	247
C orgânico	dag kg ⁻¹	8,14	0,78	35,06	92
Soma de bases	cmol _c kg ⁻¹	7,51	0,12	29,65	76
Capacidade de troca catiônica	cmol _c kg ⁻¹	12,48	3,06	43,37	48
Saturação por bases	%	54	1	88	39
Saturação por Al	%	9	0	96	219
Atividade da argila	cmol _c kg ⁻¹	20,39	5,06	130,20	76

A Figura 6 realça a distribuição granulométrica de todas as amostras, designadas por sua classe de solo no primeiro nível categórico (Ordem). Fica fácil de observar a não ocorrência das classes de textura que envolvem a fração silte em maior evidência, relativamente às frações areia e argila, fato consoante às geologias e ao grau de intemperismo-lixiviação dos solos da região de estudo, aspecto positivo e importante para o uso e o manejo dos solos regionais. O amplo domínio da classe textural muito argilosa (teor de argila > 60%) é um reflexo da influência das rochas eruptivas básicas (pouco ou nenhum quartzo na sua composição mineralógica) e do elevado grau de intemperismo-lixiviação dos solos dominantes (Latosolos) na maior parte da região.

Para se entender a relação entre as variáveis preditoras e os atributos preditos é apresentado um correlograma entre os elementos determinados pelo pXRF e os atributos físicos e químicos dos solos estudados (Figura 7). Vários valores de correlação merecem destaque. Entre as correlações positivas pode-se destacar: aquelas maiores que 0,70 (argila vs. Al_pXRF, argila vs. Ga_pXRF, Ca vs. Rb_pXRF, e Ca vs. Sr_pXRF); e aquelas maiores que 0,65 (atividade da argila vs. K_pXRF). A correlação negativa mais forte ocorre para atividade da argila vs. Al_pXRF (r = -0,66).

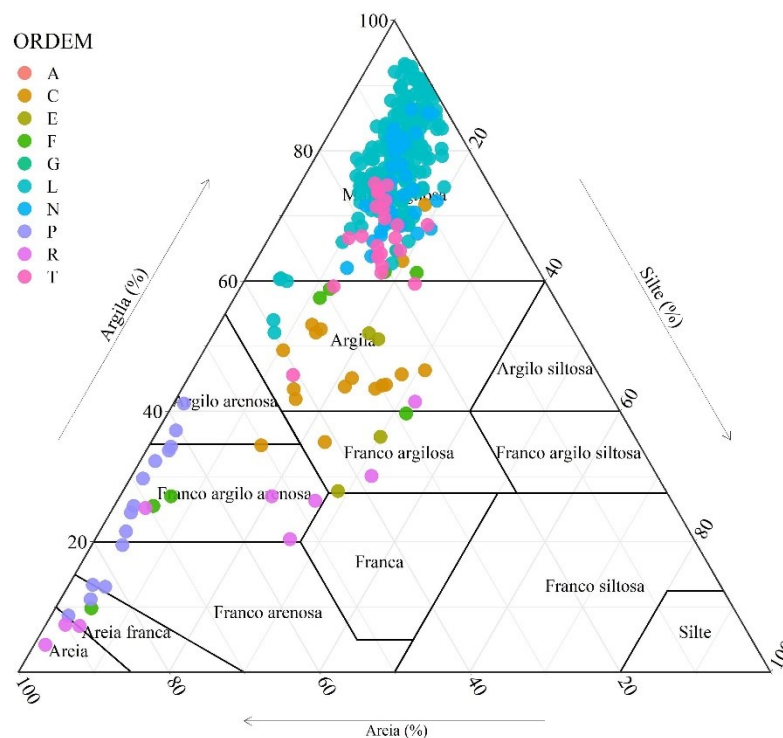


Figura 6. Classe textural das amostras coletadas e plotadas por classe de solo ao nível de ordem. A: Antropossolos (sugestão de classificação); C: Cambissolos; E: Espodosolos; F: Plintossolos; G: Gleissolos; L: Latossolos; N: Nitossolos; P: Argissolos; R: Neossolos; e T: Luvisolos.

3.2. Modelagem e predição dos atributos físicos e químicos dos solos da área de estudo com apoio do pXRF e das variáveis explanatórias obtidas no campo

Na Tabela 2 podem ser observados os melhores modelos de predição para cada atributo analisado. Para a maioria das variáveis preditas, os modelos envolvendo variáveis explanatórias obtidas no campo em diferentes combinações com os dados do pXRF obtiveram desempenho melhor do que os modelos que utilizaram apenas dados do pXRF. As exceções são os modelos de predição dos valores de Ca^{2+} e Al^{3+} . Isso demonstra que a inclusão das variáveis explanatórias, para a grande maioria dos casos, melhora substancialmente o poder preditivo dos modelos, enfatizando, neste contexto, o quanto o trabalho de campo é insubstituível (Resende et al., 2014; 2021).

De maneira geral, menores valores de RMSE e maiores valores de R^2 foram encontrados com a adição dos dados de classificação dos solos nos modelos gerados, principalmente a classe de solo referente ao primeiro nível categórico (Ordem) associada à altitude do local de sua ocorrência.

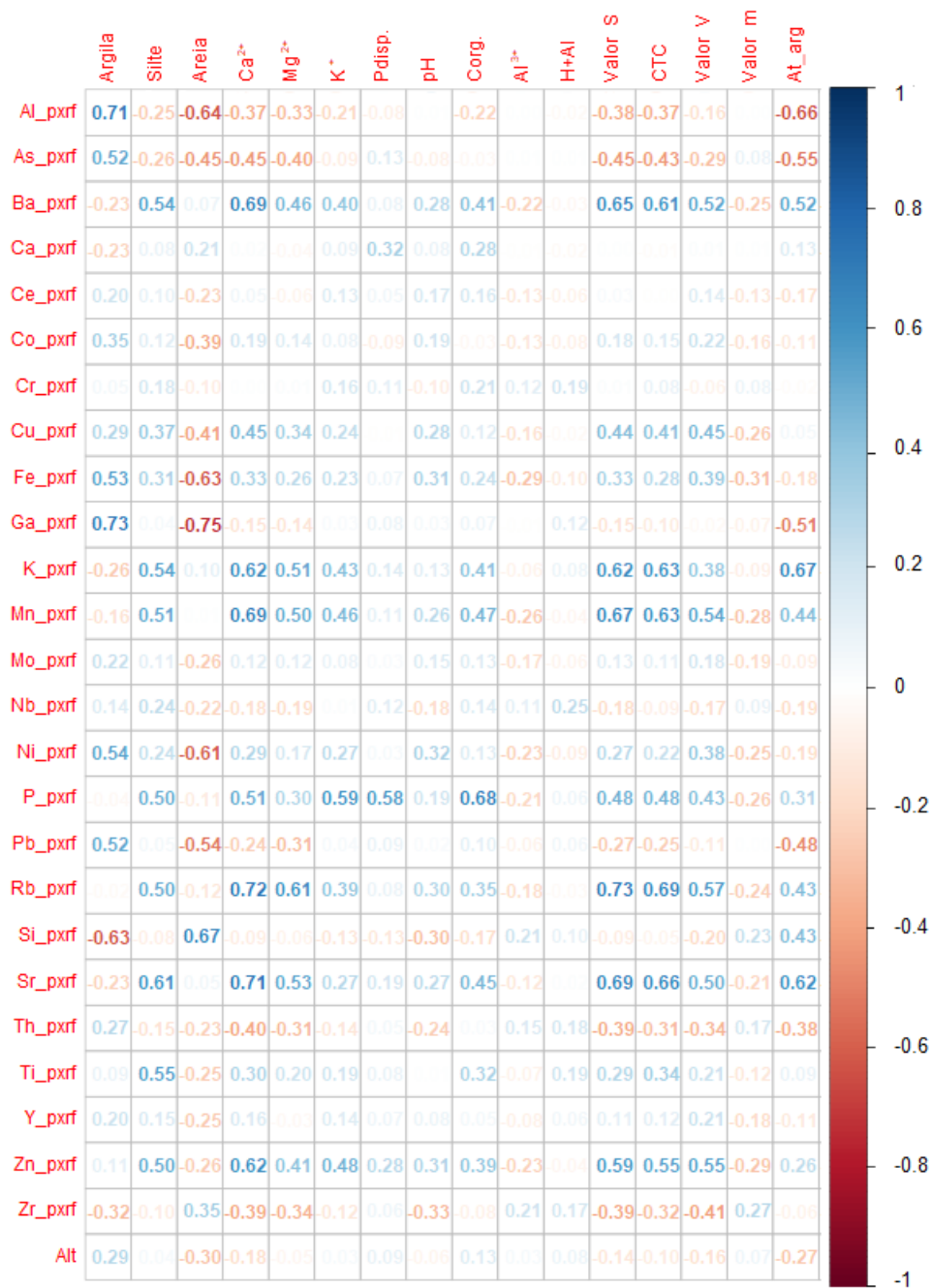


Figura 7. Matriz de correlação entre dados obtidos pela espectrometria de fluorescência de raios-X portátil (elemento_pXRF), Alt (altitude), e atributos físicos e químicos dos solos (Valor S: soma de bases; CTC: capacidade de troca de cátions a pH 7; Valor V: saturação por bases; Valor m: saturação por Al³⁺; e At_argila: atividade da fração argila).

Tabela 2. Resultados dos melhores modelos usando 71 perfis de solos para predição de atributos físicos e químicos dos solos da região de estudo, com base nos dados de espectrometria de fluorescência de raios-X portátil (pXRF - leituras realizadas na TFSA) e nas variáveis explanatórias obtidas no campo. XGB: Extreme Gradient Boosting; RF: Random Forest; e CS1, CS2, CS3: classificação dos solos no primeiro, segundo e terceiro níveis categóricos, respectivamente.

Atributo	Combinação	Algoritmo	RMSE	R ²	MAE	RPD
Areia	pXRF + subplanalto + CS2 + altitude	Cubist	55.44	0.93	38.95	3.63
Argila	pXRF + província + subplanalto + posição na paisagem geral + CS1 + altitude	Cubist	61.15	0.91	45.00	3.31
Silte	pXRF + província + CS1	XGB	38.58	0.68	27.08	1.65
pH CaCl ₂	pXRF + província + CS2 + altitude	XGB	0.46	0.37	0.38	1.26
Ca ²⁺	pXRF	Cubist	2.02	0.81	1.46	2.28
Mg ²⁺	pXRF + subplanalto + CS1 + altitude	XGB	1.26	0.67	0.87	1.75
K ⁺	pXRF + província + CS1	Cubist	0.21	0.67	0.13	1.69
Al ³⁺	pXRF	XGB	0.59	0.20	0.28	1.11
H + Al	pXRF + subplanalto + posição na paisagem geral + CS3 + altitude	RF	1.35	0.19	1.03	1.11
P disponível	pXRF + província + posição na paisagem geral + CS3 + altitude	XGB	10.17	0.42	6.01	0.91
C orgânico	pXRF + subplanalto + posição na paisagem geral + CS3 + altitude	Cubist	4.32	0.69	3.13	1.74
Soma de bases	pXRF + posição na paisagem geral + CS1	Cubist	3.04	0.79	1.87	2.15
Capacidade de troca catiônica	pXRF + província + CS2 + altitude	XGB	3.97	0.70	2.48	1.82
Saturação por Al ³⁺	pXRF + província + subplanalto + posição na paisagem geral + CS1 + altitude	XGB	9.01	0.64	5.71	1.67
Saturação por bases	pXRF + subplanalto + posição na paisagem geral + CS3	XGB	10.02	0.77	7.90	2.06
Atividade da argila	pXRF + subplanalto + CS1 + altitude	Cubist	5.92	0.89	4.06	2.91

Os modelos desenvolvidos para as frações areia e argila se mostraram muito eficientes, com valores de RMSE de, respectivamente, 55,44 e 61,15 e valores de $R^2 > 0,91$. Para essas mesmas variáveis os valores de RPD foram superiores a 2, indicando modelos precisos de predição (Chang et al., 2001). Nos modelos desenvolvidos para os macronutrientes, o modelo de predição do Ca^{2+} também foi preciso, com destaque para o alto valor de R^2 (0,81) e o baixo valor de RMSE (2,02), além de registrar um valor de RPD de 2,28. O melhor modelo para predição da atividade da argila revelou valores de RPD > 2 , RMSE de 5,92 e R^2 de 0,89, enquadrando-se como preciso (Chang et al., 2001). A importância da atividade da argila, por indicar a reatividade das partículas minerais no solo, se faz presente em diversas questões da pedologia, do mapeamento de solos, do complexo sortivo do solo, nas inferências sobre a retenção de água do solo, entre outros, influenciando sobremaneira as decisões associadas ao uso e manejo dos solos.

As predições de pH em $CaCl_2$, Al^{3+} , H + Al e P disponível não foram satisfatórias, mesmo utilizando-se variáveis explanatórias obtidas no campo em adição aos dados do pXRF. Os valores de R^2 foram menores que 0,5 e os de RPD foram menores que 1,4, indicando modelos de predição pouco precisos para esses atributos químicos dos solos (Chang et al., 2001). Futuros trabalhos envolvendo esses quatro atributos químicos em áreas mais abrangentes do Estado do Paraná são incentivados, visando melhorar tais predições, além da inclusão de outras variáveis explanatórias que possam se relacionar melhor aos mesmos.

Tendo-se em conta que os resultados obtidos foram muito promissores para a predição da grande maioria dos atributos físicos e químicos dos solos da região de estudo, as equações geradas para os melhores modelos preditivos (Tabela 2) podem ser utilizadas por usuários potenciais diversos, incluindo entre eles instituições, gestores e técnicos que atuam na região.

As equações para predição de textura (areia, silte e argila), Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , P disponível, Al^{3+} , carbono orgânico, atividade da argila, H+Al, soma de bases (Valor S), saturação por alumínio (Valor m), pH, capacidade de troca de cátions (CTC) e saturação por bases (Valor V) foram testadas, sendo que todos os coeficientes de todos os modelos foram selecionados com significância de 95%.

As equações da Tabela 3 foram treinadas apenas com variáveis explanatórias numéricas (pXRF e altitude) e escolhidas para cada atributo de acordo com a maior acurácia e menor erro. Dos dezesseis atributos, areia, argila, Ca^{2+} , soma de bases, e atividade da argila obtiveram valores de $R^2 > 0,70$ na validação externa, enquanto a CTC obteve valor de R^2 igual a 0,69. Essas equações podem ser usadas por diferentes usuários para predição acurada destes atributos

de solos nestas duas bacias hidrográficas.

As equações da Tabela 4 foram treinadas com variáveis explanatórias numéricas (pXRF e altitude) e categóricas (classe de solo no primeiro, segundo e terceiro níveis categóricos, subplanalto, província e paisagem) e também escolhidas para cada atributo de acordo com a maior acurácia e menor erro. Argila, Ca^{2+} , e atividade de argila obtiveram valores de $R^2 > 0,70$ na validação externa, enquanto a soma de bases obteve valor de R^2 igual a 0,62. Assim, essas equações podem também ser usadas por variados usuários potenciais para predição acurada destes atributos nestas bacias hidrográficas.

Tabela 3. Equações de regressão linear múltipla e validação externa dos dados para predição de atributos físicos e químicos dos solos da Bacia do Paraná 3 e parte da Piquiri com base nos dados de **pXRF e das altitudes (ALT)** obtidas no campo.

Atributo	Equação	Validação externa			
		R ²	RMSE	MAE	RPD
Areia	364.61 -25194.83As - 2805.02Co + 398.26K + 544.46Mn + 9448.19Mo - 60081.20Nb - 14778.61Ni -13335.26Pb - 59147.38Rb - 25833.78Y + 6930.41Zn + 4221.31Zr	0.71	111.03	84.55	1.81
Argila	671.45 + 10.11Al + 30459.82As + 2478.53Co + 1489.74Cr - 498.81K - 419.03Mn - 6171.02Mo + 37239.63Nb + 11544.59Ni + 18351.97Pb + 57827.50Rb - 8.43Si + 21528.19Y - 3697.58Zr - 0.15ALT	0.72	157.73	123.37	1.28
Ca ²⁺	-490.25As + 0.85Ca - 76.82Cu - 13.45K - 142.49Mo + 26.52P - 1049.96Pb + 1729.08Rb + 1310.87Sr - 430.74Th + 0.83Ti - 35.39Zr - 0.0023ALT	0.76	6.53	6.13	0.71
Soma de bases	-739.61As - 130.80Cu -21.48K + 31.27P - 1563.87Pb + 3310.74Rb + 1766.62Sr - 452.25Th + 1.25Ti - 51.49Zr	0.75	7.54	6.80	0.86

Atividade da argila	$-2.46Al - 1451.30As + 96.63K - 1499.55Pb - 3472.91Rb + 1.41Si + 3722.07Sr$	0.78	18.28	16.56	0.90
CTC	$14.79 - 890.39As - 0.48Fe + 1187.89Nb + 43.87P - 1225.96Pb + 2547.49Rb + 1491.43Sr + 2.2Ti + 418.29Y - 109.61Zr$	0.69	5.85	5.20	1.11

Tabela 4. Equações de regressão linear múltipla e validação dos dados para predição de atributos físicos e químicos dos solos da Bacia do Paraná 3 e parte da Piquiri com base nos dados de **pXRF** e de **todas as variáveis explanatórias** obtidas no campo.

Atributo	Equação	Validação externa			
		R ²	RMSE	MAE	RPD
Argila	$1176 + 9.71Al + 7158.65As + 835.73Co - 1858.01Cu - 13.68Fe - 210.91Mn + 19599.49Nb + 4681.66Ni - 804.08P + 4444.78Pb - 17.67Si + 35.96Ti - 3543.72Zr - 373.13CS1C - 162.95CS1E - 195.35CS1F - 335.87CS1P - 421.55CS1R - 153.96CS1T + 77.73Subplanalto Foz do Iguaçu + 82.72Subplanalto São Francisco - 49.09Subplanalto Umuarama + 32.62Província Patamarizada$	0.88	98.38	82.62	2.06
Ca ²⁺	$-524.03As + 0.95Ca - 99.75Cu - 14.16K - 137.18Mo + 564.11Nb + 24.54P - 1040.73Pb + 1787.81Rb + 1329.32Sr - 454.43Th + 0.89Ti + 209.51Y - 40.79Zr$	0.76	4.07	3.45	1.13
Soma de bases	$25.73 + 0.44Al - 635As + 1.72Ca - 151.69Cu - 0.53Fe - 21.95K + 44.15P - 978.18Pb + 2547.07Rb - 0.28Si + 1259.39Sr - 429.58Th + 2.14Ti - 51.45Zr - 18.01CS1F - 13.53CS1L - 12.36CS1N - 19.86CS1P - 8.48CS1R - 7.84CS1T - 12.47Paisagem planície$	0.62	4.22	2.85	1.54
Atividade da argila	$- 2.25Al + 50.31K + 67.71P - 1666.23Pb + 1.07Si + 2593.3Sr + 15.84CS1C + 33.47CS1R + 12.86CS1T + 5.16Subplanalto Umuarama$	0.92	13.51	12.70	1.08

CS1: classe de solo no primeiro nível categórico (C: Cambissolos; E: Espodossolos; F: Plintossolos; P: Argissolos; R: Neossolos; T: Luvisolos; L: Latossolos; e N: Nitossolos).

Devido aos vários cenários testados, diferentes usuários potenciais deste trabalho podem utilizar diferentes modelos, dependendo do interesse e das informações disponíveis. Consultas ao Pronasolos-PR também podem ser feitas e serão muito bem-vindas.

4. Considerações Finais

Os resultados encontrados confirmaram a robustez e a eficácia da fluorescência de raios-X portátil na predição acurada e validada da grande maioria (75%) dos atributos físicos e químicos dos solos da região de estudo, com destaque para a predição da textura do solo, atividade da argila e teor de Ca^{2+} (trocável).

As variáveis explanatórias, obtidas no campo durante o mapeamento de solos, se mostraram essenciais na melhoria da acurácia dos modelos preditivos, reforçando a importância fundamental e insubstituível dos trabalhos de campo.

A contribuição prática deste trabalho está relacionada à agilidade, acurácia, economia de recursos financeiros e não-geração de efluentes (poluentes) químicos para predição de vários atributos físicos e químicos de solos, configurando-se, neste contexto, como uma metodologia eco-amigável.

A melhoria dos modelos gerados deverá ser feita a partir da ampliação do banco de dados atual, decorrente de novas ações na mesma região, e em regiões ambientalmente similares no Estado do Paraná.

5. Principais Referências

Andrade, R., Faria, W.M., Silva, S.H.G., Chakraborty, S., Weindorf, D.C., Mesquita, L.F., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2020a. Prediction of soil fertility via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry and soil texture in the Brazilian Coastal Plains. *Geoderma*, 357, 113960. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.113960>

Andrade, R., Mancini, M., Teixeira, A.F. dos S., Silva, S.H.G., Weindorf, D.C., Chakraborty, S., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2022. Proximal sensor data fusion and auxiliary information for tropical soil property prediction: Soil texture. *Geoderma*, 422, 115936. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2022.115936>

Andrade, R., Silva, S.H.G., Weindorf, D.C., Chakraborty, S., Faria, W.M., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2021. Micronutrients prediction via pXRF spectrometry in Brazil: Influence of weathering degree. *Geoderma Regional* 27, e00431. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2021.e00431>

Andrade, R., Silva, S.H.G., Weindorf, D.C., Chakraborty, S., Faria, W.M., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2020b. Tropical soil order and suborder prediction combining optical and X-ray approaches. *Geoderma Regional* 23, e00331. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2020.e00331>

Benedet, L., Silva, S.H.G., Mancini, M., Andrade, R., Amaral, H.C., Lima, G.J., Carneiro, M.A.C., Curi, N., 2023. Clean quality control of agricultural and non-agricultural lime by rapid and accurate assessment of calcium and magnesium contents via proximal sensors. *Environmental Research*, 221, 115300. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115300>

Borges, C.S., Weindorf, D.C., Carvalho, G.S., Guilherme, L.R.G., Takayama, T., Curi, N., Lima, G.J.E.O., Ribeiro, B.T., 2020. Foliar Elemental Analysis of Brazilian crops via portable X-ray fluorescence spectrometry. *Sensors*, 20, 2509. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s20092509>

Cavaglione J.H., Kiihl, L.R.B., Caramori, P.H., Oliveira, D., Galdino, J., Borrozino, E., Giacomini, C.C., Sonomura, M.G.Y., Pugsley, L., 2000. *Cartas Climáticas do Estado do Paraná* [CD-ROM]. Londrina: Instituto Agrônômico do Paraná; 2000.

Chang, C.W., Laird, D.A., Mausbach, M.J., Hurburgh, C.R., 2001. Near-infrared reflectance spectroscopy: principal components regression analyses of soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 65(2), 480-490. Disponível em: <https://doi.org/10.2136/sssaj2001.652480x>

Chakraborty, S., Weindorf, D.C., Weindorf, C.A., Das, B.S., Li, B., Duda, B., Pennington, S., Ortiz, R., 2017. Semi-quantitative evaluation of secondary carbonates via portable X-ray fluorescence spectrometry. *Soil Science Society of America Journal*, 81(4), 844-852.

Disponível em: <https://doi.org/10.2136/sssaj2017.01.0019>

Chakraborty, S., Li, B., Weindorf, D.C., Deb, S., Acree, A., DE, P., Panda, P., 2019. Use of portable X-ray fluorescence spectrometry for classifying soils from different land use-land cover systems in India. *Geoderma*, 338, 5-13, mar. 2019. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.11.043>

Comitê da Bacia Hidrográfica 3. 2014. Uso e ocupação do solo. In: Plano da Bacia Hidrográfica do Paraná 3. Cascavel, PR., 73p. Disponível em: <https://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Comite-da-Bacia-do-Parana-3>

Curcio, G. R. Levantamento interativo de solos e vegetação no Estado do Paraná. 2022. Curitiba, EMBRAPA Florestas/PRONASOLOS-PR, 2022. Apresentação online: 71 slides.

Donagema, G. K. Manual de métodos de análise de solo. 2ª. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230p. (Documentos / Embrapa Solos, 132).

Duda, B.M., Weindorf, D.C., Chakraborty, S., Li, B., Man, T., Paulette, L., Deb, S., 2017. Soil characterization across catenas via advanced proximal sensors. *Geoderma*, 298, 78-91. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.03.017>

Ibáñez-Asensio, S., Marqués-Mateu, A., Moreno-Ramón, H., Balasch, S., 2013. Statistical relationships between soil color and soil attributes in semiarid areas. *Biosystems Engineering*, 116, (2): 120-129. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2013.07.013>

IPARDES (Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social). 2013. Indicadores de Desenvolvimento Sustentável por bacias hidrográficas do Estado do Paraná. Curitiba. IPARDES. 255p.

IAT, 2008. Informações Climatológicas do Estado do Paraná. Instituto Água e Terra. Disponível online em: <https://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Dados-e-Informacoes-Geoespaciais-Tematicos>

Kuhn, M., 2008. Building predictive models in R using the caret package. *Journal of statistical software*, 28, 1-26. Disponível em: <https://doi.org/10.18637/jss.v028.i05>

Mancini, M., Silva, S.H.G., Teixeira, A.F.S., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2020. Soil parent material prediction for Brazil via proximal soil sensing. *Geoderma Regional* 22, e00310. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2020.e00310>

Mancini, M., Weindorf, D.C., Chakraborty, S., Silva, S.H.G., Teixeira, A.F.S., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2019. Tracing tropical soil parent material analysis via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry in Brazilian Cerrado. *Geoderma*, 337, 718–728. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.10.026>

MINEROPAR. Atlas geológico do Estado do Paraná, 2001. 116p.

Pearson, D., Chakraborty, S., Duda, B., Li, B., Weindorf, D.C., Deb, S., Brevik, E., Ray, D.P., 2017. Water analysis via portable X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Hydrology*, 544, 172–179. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.11.018>

Peinado, F.M., Ruano, S.M., González, M.G.B., Molina, C.E., 2010. A rapid field procedure for screening trace elements in polluted soil using portable X-ray fluorescence (pXRF). *Geoderma*, 159, 76–82. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.06.019>

Pelegriño, M.H.P., Silva, S.H.G., Faria, A.J.G., Mancini, M., Teixeira, A.F.S., Chakraborty, S., Weindorf, D.C., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2022. Prediction of soil nutrient content via pXRF spectrometry and its spatial variation in a highly variable tropical area. *Precision Agriculture*, 23(1), 18-34. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11119-021-09825-8>

Rawal, A., Chakraborty, S., Li, B., Lewis, K., Godoy, M., Paulette, L., Weindorf, D.C., 2019. Determination of base saturation percentage in agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometer. *Geoderma*, 338, 375–382. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.12.032>

R Development Core Team, 2018. R: A language and environmental for statistical computing. R Found. Stat. Comput.

Resende, M., Curi, N., Poggere, G.C., Barbosa, J.Z., Pozza, A.A.A., Teixeira, A.F.S. 2021. Pedologia, Fertilidade, Água e Planta: Inter-relações e aplicações. 263p. 2ª. ed. Lavras: Editora UFLA.

Resende, M., Curi, N., Rezende, S. B., Corrêa, G. F., Ker, J. C. 2014. Pedologia: Base para distinção de ambientes. 404p. 6ª. ed. Lavras: Editora UFLA.

Ribeiro, B.T., Silva, S.H.G., Silva, E.A., Guilherme, L.R.G., 2017. Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. *Ciência e Agrotecnologia*, Lavras, 41, 3, 245-254. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1413-70542017413000117>

Ribeiro, B.T., Weindorf, D.C., Borges, C.S., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2021. Foliar analysis via portable X-ray fluorescence spectrometry: Experimental considerations. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 186, 106320. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106320>

Santos, H.G. dos, Jacomine, P.K.T., Anjos, L.H.C. dos, Oliveira, V.A. de, Lumbreras, J.F., Coelho, M.R., Almeida, J.A. de, Araujo Filho, J.C. de, Oliveira, J. B. de, Cunha, T. J. F. 2018. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 5. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa.

Silva, S.H.G., Hartemink, A.E., Teixeira, A.F.S., Inda, A.V., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2018. Soil weathering analysis using a portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometer in an Inceptisol from the Brazilian Cerrado. *Applied Clay Science*, 162, 27–37. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.028>

Silva, S.H.G., Poggere, G.C., Menezes, M.D., Carvalho, G.S., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2016. Proximal sensing and digital terrain models applied to digital soil mapping and modeling of Brazilian Latosols (Oxisols). *Remote Sens.* 8, 614–635. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/rs8080614>

Silva, S.H.G., Ribeiro, B.T., Guerra, M.B.B., de Carvalho, H.W.P., Lopes, G., Carvalho, G. S., Guilherme, L.R.G., Resende, M., Mancini, M., Curi, N., Rafael, R.B.A., Cardelli, V., Cocco, S., Corti, G., Chakraborty, S., Li, B., Weindorf, D.C., 2021a. PXRF in tropical soils: methodology, applications, achievements and challenges. *Advances in Agronomy*, 167, 1-62. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/bs.agron.2020.12.001>

Silva, S.H.G., Silva, E.A., Poggere, G.C., Pádua Junior, A.L., Gonçalves, M.G.M., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2020. Modeling and prediction of sulfuric acid digestion analyses data from pXRF spectrometry in tropical soils. *Scientia Agricola*, 77, 4: 1-12. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1678-992x-20180132>

Silva, S.H.G., Weindorf, D.C., Faria, W.M., Pinto, L.C., Menezes, M.D., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2021b. Proximal sensor-enhanced soil mapping in complex soil-landscape areas of Brazil. *Pedosphere*, 31, 615–626. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(21\)60007-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(21)60007-3)

Silva, S.H.G., Weindorf, D.C., Pinto, L.C., Faria, W.M., Acerbi Junior, F.W., Gomide, L.R., Mello, J.M., Pádua Junior, A.L., Souza, I.A., Teixeira, A.F.S., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2020. Soil texture prediction in tropical soils: A portable X-ray fluorescence spectrometry approach. *Geoderma*, 362. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114136>

Stockmann, U., Cattle, S.R., Minasny, B., Mcbratney, A.B., 2016. Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis. *Catena*, 139: 220-231. Elsevier BV. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catena.2016.01.007>

Tavares, T.R., Nunes, L.C., Alves, E.E.N., Almeida, E., Maldaner, L.F., Krug, F.J., Carvalho, H.W.P., Molin, J.P., 2019. Simplifying sample preparation for soil fertility analysis by X-ray fluorescence spectrometry. *Sensors*, 19, 5066. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/s19235066>

Teixeira, A.F.S., Pelegriano, M.H.P., Faria, W.M., Silva, S.H.G., Marcolino Gonçalves, M. G., Junior, F.W.A., Gomide, L.R., Junior, A.L.P., Souza, I.A., Chakraborty, S., Weindorf, D.C., Guilherme, L.R.G., Curi, N., 2020. Tropical soil pH and sorption complex prediction via

portable X-ray fluorescence spectrometry. *Geoderma*, 361, 114132. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.114132>

Teixeira, A.F.S., Silva, S.H.G., Weindorf, D.C., Chakraborty, S., Carvalho, T.S. de, Silva, A.O., Guimarães, A.A., Moreira, F.M. de S., 2021. Microbiological indicators of soil quality predicted via proximal and remote sensing. *European Journal of Soil Biology*, 104, 103315. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejsobi.2021.103315>

Weindorf, D.C., Bakr, N., Zhu, Y., 2014. Advances in portable X-ray fluorescence (pXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. *Advances in Agronomy*, 128, 1-45. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-802139-2.00001-9>

Weindorf, D.C., Zhu, Y., Haggard, B., Lofton, J., Chakraborty, S., Bakr, N., Zhang, W., Weindorf, W.C., Legoria, M., 2012. Enhanced pedon horizonation using portable X-ray fluorescence spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 76(2), 522-531. 76 (2), 522–531. Disponível em: <https://doi.org/10.2136/sssaj2011.0174>

Agradecimentos

Os autores desse trabalho agradecem à ITAIPU BINACIONAL e ao PARQUE TECNOLÓGICO ITAIPU pela concessão da bolsa de DTI-II para Lucas Rodrigues Rosado. SHGS, RA, LRGG, e NC agradecem também ao CNPq, CAPES e FAPEMIG.