

ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIO X DE CAMPO MELHORA A QUALIDADE DE MAPAS DE TEORES DE FERRO DO SOLO

Gustavo M. Vasques¹, Ronaldo P. Oliveira¹, Jesus F. M. Baca¹, Maurício R. Coelho¹, Hugo M. Rodrigues² (IC)

1 - Embrapa Solos, Rio de Janeiro – RJ, gustavo.vasques@embrapa.br 2 - Universidade Federal Fluminense – UFF, Niterói – RJ

Resumo: Buscando explorar o potencial de uso *in situ* de um espectrômetro de fluorescência de raio X portátil (pXRF) para mapear atributos do solo, o objetivo foi mapear os teores de Fe do solo medidos por métodos padrão de laboratório auxiliado pelo pXRF em uma área de 3,4 ha sob pastagem em Seropédica, RJ. Dois métodos de interpolação foram comparados: (a) krigagem direta dos teores medidos pelos métodos padrão de laboratório em 105 pontos; e (b) krigagem dos valores desses teores preditos em função dos teores medidos por pXRF em 351 pontos. Os mapas de Fe total (ICP-OES) e de Fe extraível por ácido sulfúrico tiveram melhores índices de erro (25 pontos de validação) quando feitos a partir dos 351 valores preditos por pXRF, pois os mesmos recobrem melhor a área, além de os modelos de predição do Fe em função via pXRF terem apresentado $R^2 > 0,7$. O pXRF permitiu aumentar, indiretamente, o número de observações para interpolação e, com isso, melhorar a acurácia dos mapas de Fe do solo.

Palavras-chave: Sensoriamento proximal do solo, Geofísica, Geoestatística.

In situ X-ray fluorescence spectrometry improves the quality of soil iron content maps

Abstract: Laboratory-measured soil Fe (105 sites; 0-10 cm) were predicted and then interpolated from *in situ* pXRF measurements (351 sites; soil surface) improving soil Fe maps.

Keywords: Proximal soil sensing, Geophysics, Geostatistics.

Introdução

O Fe é um dos principais constituintes das rochas e do solo, estando presente em minerais como a hematita e a goethita, que são muito comuns em solos tropicais intemperizados. O Fe é um importante elemento para o dignóstico dos processos de formação do solo, podendo indicar, por exemplo, quais solos são mais ou menos intemperizados, quais os materiais de origem de determinado solo, onde há (ou houve) oscilação do lençol freático dentro do perfil do solo, etc. Pode ainda, por meio do estudo dos seus teores extraíveis, ou seja, das suas frações, ou mesmo dos seus tipos minerais, indicar características interessantes do solo e dos seus materiais de origem, incluindo rochas e sedimentos. Por exemplo, os solos da região do Quadrilátero Ferrífero são riquíssimos em Fe e muitos apresentam propriedades magnéticas que são reflexo da alta concentração de minerais Fe-magnéticos, como a magnetita e a maghemita.

A medição do teor de Fe do solo feita segundo métodos padrão de laboratório requer a coleta, transporte, armazenamento, preparo e análise em laboratório de amostras de solo. Esse processo, além de demorado, é caro, pois envolve equipe treinada de laboratoristas e infraestrutura de laboratório com equipamentos sensíveis e de alto custo de manutenção, e gera resíduos ambientais, que precisam ser tratados e descartados corretamente. Por outro lado, o mapeamento de atributos do solo, principalmente em maior escala geográfica, requer muitas amostras e uma distribuição espacial adequada das mesmas. Isso aponta para a necessidade de se criar métodos eficientes, em termos de tempo, trabalho humano e investimento financeiro, para a coleta de dados de solo.

Para esse fim, o sensoriamento proximal do solo agrega métodos de coleta de dados por sensores, geralmente baseados em princípios geofísicos, que medem diversas propriedades do solo, sem a necessidade de destruir ou consumir a amostra, podendo oferecer ganho de eficiência na coleta de dados de solos. São chamados de sensores proximais porque a medição (leitura) é feita com o sensor próximo ao alvo ou em contato com o mesmo. Alguns exemplos de sensores proximais são os sensores de condutividade elétrica aparente por indução eletromagnética, os espectrômetros de infravermelho e sensores termais. No caso de sensores portáteis, as medições podem ser realizadas diretamente no campo, eliminando por completo os custos de coleta, transporte, armazenamento e análise em laboratório das amostras de solo. Além disso, o tempo de aquisição do dado é geralmente rápido, na ordem de poucos segundos ou minutos, o que reduz sobremaneira o custo de pessoal.

Pesquisas recentes mostram que o uso no campo de sensores proximais tem gerado bons resultados para o mapeamento de diversos atributos do solo. No entanto, entre os sensores usados, o pXRF ainda é um dos menos comuns, apesar de ele poder ser usado para medir diretamente o teor de diversos elementos químicos simultaneamente, como metais pesados (Wu et al. 2012), ou para inferir, a partir dos teores de elementos medidos, outros atributos do solo, como frações granulométricas (Zhu, Weindorf e Zhang 2011) e pH (Sharma et al. 2014).

O objetivo do trabalho foi explorar o potencial de uso *in situ* de um sensor pXRF para aumentar o número e o recobrimento espacial das observações de teores de Fe do solo, via modelo de predição, visando a melhorar a qualidade dos mapas desses teores obtidos por krigagem.

Experimental

A área de estudo possui 3,4 ha e se localiza em Seropédica, RJ (Fig. 1). Ela se encontra sob pastagem (*Panicum maximum* Jacq.) e está situada sobre uma vertente de solos representativa da região, com uma topossequência de Argissolos a Planossolos do topo para a baixada. A área situase na região do Complexo do Litoral Fluminense (gnaisses e intrusões de rochas basálticas e rochas alcalinas) e da Formação Piranema (sedimentos flúvio-lacustres do Quaternário).

Estabeleceu-se 377 pontos amostrais dispostos em uma malha uniforme de 10 x 10 m, contendo 13 linhas ao longo da topossequência com 29 pontos equidistantes 10 m em cada uma (Fig. 1). Em 376 pontos (todos os 377 pontos menos um ponto que foi omitido) o teor de Fe (e de outros elementos químicos) foi medido na superfície descoberta do solo usando o espectrômetro de fluorescência de raio X portátil (pXRF) Innov-X DP-6000 Delta Premium Handheld XRF Analyzer (Olympus Scientific Solutions Americas Inc., Waltham, EUA). As leituras foram realizadas no modo "Soil" usando três feixes de radiação, tomando medições de 30 segundos em cada feixe.

Sobre a malha amostral, se estabeleceu uma submalha de 20 x 20 m, totalizando 105 pontos, à qual foram acrescidos 25 pontos amostrais alocados por hipercubo latino condicionado (Minasny e McBratney, 2006) para validação independente dos mapas (Fig. 1). Nesses 130 pontos amostrais, foram abertas minitrincheiras de 20 cm de profundidade e coletadas amostras de solo em 0-10 cm, sendo os seguintes teores de Fe medidos em laboratório por dois métodos padrão: (a) Fe_ICP, medido usando o espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*; ICP-OES) Optima 8300 (PerkinElmer, Inc., Waltham, EUA) após a digestão das amostras em solução de HCl + HNO₃ em forno de micro-ondas (US EPA 2007); e (b) Fe_AS, medido após extração usando solução de $H_2SO_4 + HCl + HNO_3$, sendo esta a fração do Fe que mais se aproxima do seu teor total.

Após o cálculo das estatísticas descritivas das variáveis, modelos foram ajustados para predizer os teores de Fe do solo medidos em 0-10 cm em 105 pontos por métodos padrão de laboratório (Fe_ICP e Fe_AS) em função dos teores de Fe medidos *in situ* nos mesmos 105 pontos, na superfície do solo, usando pXRF (Fe_XRF). Foram comparados três modelos de predição (Tabela 1), cujos parâmetros foram ajustados por mínimos quadrados ordinário, ou mínimos quadrados amortecido (Levenberg, 1944; Marquardt, 1963) no caso do modelo sigmoidal. Para cada

fração do Fe, foi selecionado o modelo que obteve os melhores índices de qualidade de ajuste e de predição (Tabela 1).



Figura 1 – Mapa de localização da área de estudo e delineamento amostral. Projeção UTM 23 Sul.

Usando os modelos selecionados, foram geradas predições do Fe_ICP e Fe_AS, respectivamente, em função do Fe_XRF, nos 351 pontos de treinamento da malha de 10 x 10 m (376 pontos menos 25 pontos de validação). Então, esses valores preditos nos 351 pontos foram interpolados na área de estudo usando krigagem ordinária. Para comparação, foram gerados mapas via krigagem direta dos teores medidos em laboratório nos 105 pontos amostrais. A qualidade dos mapas foi avaliada calculando-se os índices de erro de predição (Tabela 1) nos 25 pontos de validação, reservados exclusivamente para esse fim.

Modelos de predição	Índices de ajuste do modelo e de erro de predição
Linear: $y = a_1 + a_2 x$	Coeficiente de determinação: $R^2 = \sum (\hat{y} - \overline{y})^2 / \sum (y - \overline{y})^2$
Quadrático: $y = a_1 + a_2 \cdot x + a_3 \cdot x^2$	Erro médio: $EM = \sum (y - \hat{y})/n$
Sigmoidal: $y = \frac{a_1}{1 + e^{-a_2 \cdot (x - a_3)}}$	Raiz do erro quadrático médio: $REQM = \sqrt{\sum (y - \hat{y})^2/n}$

Tabela 1 – Modelos de predição e índices de ajuste do modelo e de erro de predição.

y e x, valores observados das variáveis dependente e independente, respectivamente; $a_1...a_3$, parâmetros de ajuste, ou coeficientes, dos modelos; \hat{y} , valores preditos; \overline{y} , valor médio de y; n, número de observações.

Resultados e Discussão

Os maiores teores de Fe, em média, foram encontrados na fração Fe_AS, seguida pelo Fe_XRF, sendo que o Fe_ICP apresentou os menores valores (Tabela 2). Essas diferenças derivam dos diferentes métodos de medição usados. Para esse trabalho, o importante é a correlação existente entre os teores de Fe medidos em laboratório e o Fe_XRF, já que este será usado para predizer aqueles. Quanto mais forte a relação, melhores são as predições e, consequentemente, maiores as chances de melhoria dos mapas de Fe do solo usando pXRF.

Tabela 2 – Estatísticas descritivas dos teores de Fe do solo.

Atributo	n_t/n_v	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria
Fe_ICP (mg kg ⁻¹)	105/24	1307	21.190	8539	8359	4795	0,24
$Fe_AS (mg kg^{-1})$	105/24	6993	55.944	19.754	18.182	9492	1,16
Fe_XRF (mg kg ⁻¹)	351/25	2794	53.946	14.014	12.251	8193	1,48

_ICP, medido por ICP-OES; _AS, extraível por ácido sulfúrico; _DCB, extraível por ditionito-citratobicarbonato de sódio; _XRF, medido por pXRF; n_t , número de observações de treinamento; n_v , número de observações de validação. Para predição do Fe_ICP e do Fe_AS, os melhores modelos encontrados (Tabela 3) foram o quadrático ($R^2 = 0.76$) e o linear ($R^2 = 0.80$), respectivamente, os quais foram usados para predizer o Fe_ICP e o Fe_AS nos 351 pontos de treinamento na malha de 10 x 10 m. Não obstante, os índices de erro encontrados foram similares entre os modelos de predição testados, se observando que o modelo sigmoidal, em média, superestimou os teores de Fe nas predições (EM < 0).

Tabela 3 – Índices de ajuste e de erro dos modelos, usando as 105 observações de treinamento dos modelos, com o melhor modelo de predição para cada atributo indicado em negrito e itálico.

Atributo	Modelo	\mathbf{R}^2	EM	REQM	Atributo	Modelo	\mathbf{R}^2	EM	REQM
Fe_ICP	Linear	0,72	0	2482	Fe_AS	Linear	0,80	0	3992
$(mg kg^{-1})$	Quadrático	0,76	0	<i>2298</i>	$(mg kg^{-1})$	Quadrático	0,80	0	3992
	Sigmoidal	0,74	-52	2383		Sigmoidal	0,80	-29	4051
\mathbf{x}									

_ICP, medido por ICP-OES; _AS, extraível por ácido sulfúrico; _XRF, medido por pXRF; R², coeficiente de determinação; EM, erro médio; REQM, raiz do erro quadrático médio.

Os parâmetros dos semivariogramas diferiram quando ajustados usando 105 observações de laboratório *versus* 351 predições por pXRF para cada fração do Fe, respectivamente (Tabela 4). Quando ajustados às predições na maior malha amostral (351 pontos em 10 x 10 m), os teores de Fe tiveram o seu efeito pepita aumentado e seu alcance diminuído. O primeiro deve-se tanto à incorporação das incertezas dos modelos de predição aos valores preditos, quanto ao aumento do número de observações para 351, as quais variaram mais do que as 105 observações. A redução do alcance de autocorrelação espacial deve-se à incorporação de novas observações, diminuindo as distâncias entre os pontos amostrais, o que possibilitou o ajuste fino do alcance em função dos novos valores de semivariância, ou seja, dos novos padrões de distribuição espacial, encontrados.

Tabela 4 – Parâmetro	os dos semivariogramas	ajustados e índices de	e erro de predição	nas 25 observações de
validação, com o melh	or mapa de cada atribut	o indicado em negrito	e itálico.	

Atributo	Método	Efeito pepita (C ₀)	Patamar (C)	Alcance	C ₀ /C	EM	REQM
Fe_ICP	Krigagem (105 pontos)	2.200.000	36.200.000	245	6,1	6	3217
$(mg kg^{-1})$	Regressão quadrática-	2.663.114	26.180.741	172	10,2	10	3143
	Krigagem (351 pontos)						
Fe_AS	Krigagem (105 pontos)	13.262.141	114.650.668	205	11,6	12	7358
$(mg kg^{-1})$	Regressão linear-	15.145.204	115.366.579	188	13,1	13	6404
	Krigagem (351 pontos)						

Os mapas de Fe do solo obtidos pela krigagem direta dos valores observados de laboratório (105 pontos) mostraram padrões de distribuição espacial similares àqueles obtidos pela krigagem das predições em função dos teores medidos por pXRF (351 pontos), respectivamente (Fig. 2). No entanto, os mapas gerados a partir das 351 predições mostraram maior riqueza de detalhe no desenho das manchas, ou seja, mostraram diferenças locais na distribuição espacial do Fe do solo.

Em relação à acurácia dos mapas, aqueles produzidos a partir das 351 predições por pXRF atingiram valores de raiz do erro quadrático médio (REQM) de validação um pouco menores do que os mapas obtidos diretamente a partir das 105 observações de laboratório (Tabela 4). Isso se deve, provavelmente, ao melhor recobrimento da área de estudo pelas 351 predições na malha de 10 x 10 m em relação às 105 observações na submalha de 20 x 20 m, que compensou os erros dos modelos de predição propagados para os mapas. Sob outra ótica, isso mostra que a qualidade das predições foi suficientemente boa para que os erros de interpolação via krigagem compensassem os erros de predição dos modelos, gerando, ao final, mapas melhores do que aqueles obtidos diretamente a partir das 105 observações.



Figura 2 – Mapas dos teores de Fe do solo em 0-10 cm (mg kg⁻¹), krigados a partir das: (A) 105 observações de Fe medido por ICP-OES (Fe_ICP), (B) 351 predições de Fe_ICP em função dos teores de Fe medido *in situ* na superfície do solo por pXRF (Fe_XRF), (C) 105 observações de Fe extraível por ácido sulfúrico (Fe_AS), e (D) 351 predições de Fe_AS em função do Fe_XRF.

Conclusões

O pXRF pode ser usado para aumentar o número de observações de Fe do solo, complementando as observações realizadas por métodos de medição padrão de laboratório, para a geração de mapas mais acurados desse atributo, atendendo a diversas aplicações geoambientais. Isso implica na potencial redução dos custos de coleta, transporte, armazenamento, preparo e análise em laboratório de novas amostras de solo, sem com isso perder a qualidade dos mapas derivados.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Embrapa (Projeto MP3 03.12.10.002.00.00) e do CNPq (Projeto Universal 479077/2013-4). À Embrapa Agrobiologia e à PESAGRO pelo suporte logístico.

Referências Bibliográficas

- Levenberg, Kenneth. 1944. "A method for the solution of certain non-linear problems in least squares." *Quarterly of Applied Mathematics* 2: 164-168.
- Marquardt, Donald W. 1963. "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters." *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11: 431-441.
- Minasny, Budiman, e Alex B. McBratney. 2006. "A conditioned Latin hypercube method for sampling in the presence of ancillary information." *Computers & Geosciences* 32: 1378-1388.
- Sharma, Aakriti, David C. Weindorf, Titus Man, Abdalsamad A. A. Aldabaa, e Somsubhra Chakraborty. 2014. "Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH)." *Geoderma* 232-234: 141-147.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency). 2007. SW-846 Test Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. rev 1. Washington: US EPA.
- Wu, Cheng-Mau, Hung-Teh Tsai, Kai-Hsing Yang, e Jet-Chau Wen. 2012. "How reliable is X-ray fluorescence (XRF) measurement for different metals in soil contamination?" *Environmental Forensics* 13: 110-121.