



**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DOUTORADO EM AGRONOMIA**

BRUNA COELHO DE LIMA

**ESPECTROSCOPIA VIS-NIR-SWIR, MIR E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X NA
DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E FRAÇÕES
HÚMICAS EM LATOSSOLO**

Presidente Prudente - SP
2023



**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DOUTORADO EM AGRONOMIA**

BRUNA COELHO DE LIMA

**ESPECTROSCOPIA VIS-NIR-SWIR, MIR E FLUORESCÊNCIA DE RAIO-X NA
DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E FRAÇÕES
HÚMICAS EM LATOSSOLO**

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade do Oeste Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor - Área de concentração: Produção Vegetal.

Orientador: Dr. Carlos Sérgio Tiritan

Coorientador: Dr. José A. M. Demattê
Dep. de Ciência do Solo – ESALQ/USP

631.4
L732e

Lima, Bruna Coelho de.
Espectroscopia Vis-NIR-SWIR, MIR e Fluorescência de raio-X na determinação de nitrogênio e carbono orgânico total em Latossolo / Bruna Coelho de Lima. – Presidente Prudente, 2023.
147 f.: il.

Tese (Doutorado em Agronomia) - Universidade do Oeste Paulista – Unoeste, Presidente Prudente, SP, 2023.
Bibliografia.
Orientador: Carlos Sérgio Tiritan.

1.Geotecnologias. 2.Aprendizado de máquina.
3.Hiperespectral. 4.Solo arenoso. 5.Saúde do solo.
I.Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: "ESPECTROSCOPIA VIS-NIR-SWIR, MIR E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X NA DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO E CARBONO ORGÂNICO TOTAL EM LATOSSOLO"

AUTOR(A): BRUNA COELHO DE LIMA

ORIENTADOR(A): Dr. CARLOS SÉRGIO TIRITAN

Aprovado(a) como parte das exigências para obtenção do título de DOUTOR(A) em AGRONOMIA

Área de Concentração PRODUÇÃO VEGETAL, pela Comissão Examinadora:

CARLOS SÉRGIO TIRITAN (Orientador)

UNOESTE – Universidade do Oeste Paulista / Presidente Prudente (SP)

HENRIQUE BELLINASSO

CATI Regional – Coordenadoria de Assistência Técnica Integral - Piracicaba (SP)

HÉLIO GRASSI FILHO

UNESP – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho / Botucatu (SP)

JOSÉ EDUARDO CRESTE

UNOESTE – Universidade do Oeste Paulista / Presidente Prudente (SP)

MARCELO RODRIGO ALVES

UNOESTE – Universidade do Oeste Paulista / Presidente Prudente (SP)

Data da realização: Presidente Prudente, 20 de Dezembro de 2023.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, **José e Telma** que sempre com muito incentivo, compreensão e carinho, não mediram esforços para que eu concluísse mais essa etapa da minha vida.

Aos meus avôs, **Antônio Lima** e **Antônio Coelho** (*in memoriam*), pelo exemplo de dignidade e perseverança em suas histórias de vida como Homens do campo.

Ao meu querido amigo **Everton Cavaliere Francisquini** (*in memoriam*), pela valiosa amizade e imensa alegria em viver a vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tamanha bondade em me conceder essa oportunidade desejada por muitos, e por nunca desistir de mim. Agradeço por sua voz que não me deixou desistir. Por me permitir errar, aprender e crescer, e principalmente, por ter me dado família e amigos de grande valor.

Ao professor Carlos Henrique dos Santos, pelo total incentivo e apoio para que eu ingressasse no doutorado. Agradeço pelos inúmeros conselhos, ensinamentos, e pela compreensão nos momentos de dificuldade. Sempre disponível e disposto a me ajudar. Agradeço sua confiança e amizade.

Ao professor, Carlos Sérgio Tiritan, por ter aceito me orientar nessa nova jornada. Pelos ensinamentos, pela compreensão e pela amizade durante esse longo período de aprendizado.

Ao professor José Alexandre Melo Demattê, pela coorientação. Pelo apoio e receptividade no Departamento de Solo – Esalq durante minhas atividades. Agradeço por ter me incluído em seu grupo de estudos, como se eu fosse uma de suas alunas. Agradeço seus ensinamentos e a confiança à mim atribuída.

Aos alunos do Grupo de Geotecnologias em Ciência do Solo – GeoCiS, de forma geral, agradeço a receptibilidade e ajuda durante minhas “idas e vindas” ao laboratório.

Às auxiliares de docência, Luma Freitas, Luciana Muchiutti e Caroline Mayume, hoje, consideradas por mim como amigas queridas. Sempre solícitas e dispostas a me ajudar. Obrigado pela paciência e dedicação, do início ao fim desta etapa. Por terem contribuído para a conclusão deste sonho!

Às minhas melhores amigas, Giovana Ferraresi Guimarães e Caroline Honorato Rocha por compartilharem comigo momentos alegres e difíceis. Pelas risadas e pelo incentivo. Enfim, por terem tornado essa caminhada mais leve e alegre.

À minha amiga irmã, Ana Paula Verginassi Pocaia, que acompanhou minha trajetória e sempre esteve comigo, mesmo estando longe, torcendo por mim. Carinho e palavras de apoio nunca me faltaram. Obrigada por sua sincera amizade.

Ao meu querido irmão, Rafael Ap. Coelho de Lima, pelo incentivo e parceria de toda uma vida!

À minha mãe e meu pai, Telma Coelho M. Lima e José Ap. da Silva Lima, deixo um agradecimento especial. Por todas as lições de amor, carinho e compreensão. Por

nunca deixarem de acreditar em minha capacidade de conquista. Pelas inúmeras palavras de consolo e incentivo quando o desânimo tentou me fragilizar. Obrigado por serem minha base e por terem me conduzido a ser essa pessoa que me tornei hoje.

Ao meu amado noivo, Lucas K. Martins Roncaselli, pelo seu carinho, companheirismo e paciência, que fizeram e fazem dos meus dias, os melhores a serem vividos. Por me incentivar e acreditar que sou capaz. Por permanecer ao meu lado mesmo sem a devida atenção. Obrigada por me fazer feliz.

Agradeço a instituição de ensino Universidade do Oeste Paulista - Unoeste, instituição onde me graduei, me tornei Mestre e hoje sou Doutora em Agronomia. Enfim, por inúmeras lembranças felizes.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código 001, por possibilitar o desenvolvimento e realização dessa pesquisa.

Por fim, a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para que eu concluísse essa tese, meus sinceros agradecimentos.

EPÍGRAFE

Renda-se! Renda-se como eu me rendi. Mergulhe no que você não conhece, como eu mergulhei. Não se preocupe em entender, viver ultrapassa qualquer entendimento.

- **Clarice Lispector.**

RESUMO

Espectroscopia Vis-NIR-SWIR, MIR e fluorescência de raio-X na determinação de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas em Latossolo

O crescimento significativo na demanda futura por alimentos, evidencia a importância do aumento da produtividade nas safras agrícolas e o planejamento sustentável para preservar o meio ambiente e produzir de forma a mitigar as variações ambientais. A vitalidade de um solo em um sistema agrícola depende das transformações do carbono, da ciclagem de nutrientes e de uma boa estrutura. O sistema de consórcio entre culturas apresenta destaque como uma prática sustentável para a produção agrícola, ofertando a diversificação de culturas e a reestruturação da fertilidade do solo. Atualmente o conceito de saúde do solo preza pela redução na aplicação de produtos químicos, conservação da biodiversidade microbiana, manutenção da matéria orgânica, entre outros princípios. Dessa forma, com o avanço da tecnologia e com a disseminação do conhecimento prático e preciso na agricultura, a avaliação da fertilidade dos solos tem se adaptado a novas ferramentas, capazes de complementar ou até mesmo substituir os métodos de análises já existentes voltadas à predição de nutrientes no solo. Em virtude de sua elevada eficiência, o sensoriamento hiperespectral em conjunto com o aprendizado de máquina, conseguem avaliar as propriedades do solo, como matéria orgânica, argila, pH, CTC e os nutrientes presentes no solo. As técnicas espectroscópicas que abrangem o comprimento de onda Vis-NIR-SWIR, MIR e Fluorescência de raio-X podem proporcionar rapidamente estimativas sobre os teores de nutrientes do solo, à um custo reduzido. O objetivo geral desta pesquisa agrônômica foi estudar métodos de calibração e de validação de modelos para a quantificação de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas em Latossolo de textura média arenosa via espectroscopia. Capítulo 1: O solo utilizado foi coletado em uma área experimental localizada na fazenda experimental da Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE) coordenadas geográficas, latitude sul 22°17'13" e longitude oeste 51°40'34". Em seguida o experimento foi conduzido em casa de vegetação climatizada na Universidade. O delineamento experimental foi inteiramente casualizado com quatro doses do composto nitrato de amônio (0, 100, 200 e 400 kg ha⁻¹) e duas profundidades de coleta 0-20 e 80-100cm, contendo dez repetições. Foram realizadas análises espectrais, com as técnicas espectroscópicas Vis-NIR-SWIR, MIR e XRF, e a aplicação de algoritmos de aprendizado de máquina Cubist, PLSR, Random Forest e Support Vector Machine para o desenvolvimento dos modelos preditivos. Capítulo 2: O solo utilizado foi coletado em uma área experimental localizada na fazenda experimental da Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE). O experimento possui delineamento em blocos casualizados com quatro tratamentos sendo, 1) Mombaça (*Megathyrsus maximus* cv. Mombaça) com adubação nitrogenada, 2) Mombaça consorciada com Feijão Guandu (*Cajanus cajan*), 3) Mombaça consorciada com *Macrotyloma axillare* cv. Java, 4) Mombaça sem adubação nitrogenada. Foram validados os modelos que apresentaram o melhor desempenho preditivo.

Palavras-chave: Geotecnologias; aprendizado de máquina; hiperespectral; solo arenoso; saúde do solo.

ABSTRACT

Vis-NIR-SWIR, MIR and X-ray fluorescence spectroscopy in the determination of nitrogen, total organic carbon and humic fraction in Oxisol

The significant growth in future demand for food highlights the importance of increasing productivity in agricultural crops and sustainable planning to preserve the environment and produce in a way that mitigates environmental variations. The vitality of a soil in an agricultural system depends on carbon transformations, nutrient cycling and good structure. The crop intercropping system stands out as a sustainable practice for agricultural production, offering crop diversification and restructuring soil fertility. Currently, the concept of soil health values the reduction in the application of chemical products, conservation of microbial biodiversity, maintenance of organic matter, among other principles. Thus, with the advancement of technology and the dissemination of practical and precise knowledge in agriculture, the assessment of soil fertility has adapted to new tools, capable of complementing or even replacing existing analysis methods aimed at predicting nutrients in the soil. Due to its high efficiency, hyperspectral sensing in conjunction with machine learning can evaluate soil properties, such as organic matter, clay, pH, CEC and nutrients present in the soil. Spectroscopic techniques covering the Vis-NIR-SWIR, MIR and X-ray Fluorescence wavelengths can quickly provide estimates of soil nutrient content at a reduced cost. The general objective of this agronomic research was to study calibration and model validation methods for quantifying nitrogen, total organic carbon and humic fraction in a medium sandy Oxisol via spectroscopy. Chapter 1: The soil used was collected in an experimental area located on the experimental farm of the Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE) geographic coordinates, South latitude 22°17'13" and West longitude 51°40'34". The experiment was then conducted in an air-conditioned greenhouse at the University. The experimental design was completely randomized with four doses of the ammonium nitrate compound (0, 100, 200 and 400 kg ha⁻¹) and two collection depths 0-20 and 80-100cm, containing ten replications. Spectral analyzes were carried out using Vis-NIR-SWIR, MIR and XRF spectroscopic techniques, and the application of machine learning algorithms Cubist, PLSR, Random Forest and Support Vector Machine for the development of predictive models. Chapter 2: The soil used was collected in an experimental area located on the experimental farm of the Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE). The experiment has a randomized block design with four treatments: 1) Mombasa (*Megathyrsus maximus* cv. Mombasa) with nitrogen fertilization, 2) Mombasa intercropped with Guandu Beans (*Cajanus cajan*), 3) Mombasa intercropped with *Macrotyloma axillare* cv. Java, 4) Mombasa without nitrogen fertilizer. The models that presented the best predictive performance were validated.

Keywords: Geotechnologies; machine learning; hyperspectral; sandy soil; soil health.

LISTA DE SIGLAS

N: Nitrogênio

N₂: Molécula de nitrogênio

NT: Nitrogênio Total

NH₄⁺: Amônio

NO₃⁻: Nitrato

NH₄NO₃: Nitrato de Amônio

MOS: Matéria Orgânica do Solo

C: Carbono

COT: Carbono orgânico total

COS: Carbono Orgânico do Solo

Vis-NIR-SWIR: Visível, Infravermelho Próximo, Infravermelho de Ondas Curtas

MIR: Infravermelho Médio

XRF: Fluorescência de Raio-X

PLSR: Regressão de Mínimos Quadrados Parciais

SVM: Support Vector Machine

RF: Randon Forest

P: Fósforo

K: Potássio

H: Hidrogênio

Li: Lítio

Fe: Ferro

Al: Alumínio

Ti: Titânio

Mn: Manganês

Pb: Chumbo

Si: Silício

Zn: Zinco

Ba: Bário

Cu: Cobre

Co: Cobalto

Y: Ítrio

Zr: Zircônio

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1. Vista da área experimental.....	53
Figura 2. a) Leitura de amostra em Vis-NIR-SWIR; b) Leitura de amostra em MIR; c) Leitura de amostra em XRF; d) Execução dos algoritmos no software RStudio.....	63
Figura 3. Gráficos de regressão polinomial em função de doses crescentes de nitrato de amônio (NH_4NO_3) em solo da camada de 0-20 cm.	64
Figura 4. Gráficos de regressão polinomial em função de doses crescentes de nitrato de amônio (NH_4NO_3) em solo da camada de 80-100 cm.....	65
Figura 5. Espectro Vis-NIR-SWIR, a) camada 0-20 cm; b) camada 80-100 cm de solo	77
Figura 6. Espectro MIR, a) camada 0-20 cm; b) camada 80-100 cm de solo	80
Figura 7. Espectro XRF, a) camada 0-20 cm; b) camada 80-100 cm de solo.....	82
Figura 8. Coeficiente de correlação de Pearson entre o comprimento de onda Vis-NIR - SWIR e os atributos Amônio, Nitrato, Nitrogênio Total, Carbono orgânico total, Ácidos Fúlvico, Húmico e Humina para as camadas de a) 0-20 cm; b) 80-100 cm de solo.	85
Figura 9. Coeficiente de correlação de Pearson entre o comprimento de onda MIR e os atributos Amônio, Nitrato, Nitrogênio Total, Carbono orgânico total, Ácidos Fúlvico, Húmico e Humina para as camadas de a) 0-20 cm; b) 80-100 cm de solo.....	88
Figura 10. Coeficiente de correlação de Pearson entre o comprimento de onda XRF e os atributos Amônio, Nitrato, Nitrogênio Total, Carbono orgânico total, Ácidos Fúlvico, Húmico e Humina para as camadas de a) 0-20 cm; b) 80-100 cm de solo.....	91

CAPÍTULO 2

Figura 11. Vista da área experimental	109
Figura 12. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça + Feijão Guandu na camada de 0-20 cm de solo.....	119
Figura 13. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça + Feijão Guandu na camada de 80-100 cm de solo.	121
Figura 14. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça + Java na camada de 0-20 cm de solo.....	125
Figura 15. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça + Java na camada de 80-100 cm de solo.	127
Figura 16. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça com adubação nitrogenada na camada de 0-20 cm de solo.....	131

Figura 17. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça com adubação nitrogenada na camada de 80-100 cm de solo. 133

Figura 18. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça sem adubação nitrogenada na camada de 0-20 cm de solo..... 137

Figura 19. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça sem adubação nitrogenada na camada de 80-100 cm de solo. 139

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1. Análise química e granulométrica do solo área experimental..... 54

Tabela 2. Modelos de calibração para a quantificação de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas, em amostras de solo na camada de 0-20, aplicando os algoritmos de aprendizado de máquina Cubist, PLSR, Random Forest e Support Vector Machine..... 68

Tabela 3. Modelos de calibração para a quantificação de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas, em amostras de solo na camada de 80-100 cm, aplicando os algoritmos de aprendizado de máquina Cubist, PLSR, Random Forest e Support Vector Machine..... 69

Tabela 4. Modelos de calibração para a quantificação de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas, em amostras de solo nas camadas de 0-20 e 80-100 cm, aplicando os algoritmos de aprendizado de máquina Cubist, PLSR, Random Forest e Support Vector Machine..... 71

CAPÍTULO 2

Tabela 5. Análise granulométrica da área experimental 109

Sumário

LISTA DE SIGLAS.....	11
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABELAS.....	15
1. INTRODUÇÃO GERAL	19
2. OBJETIVO GERAL	22
3. REVISÃO DE LITERATURA	23
3.1. Nutrição mineral para a agricultura.....	23
3.1.1. A importância dos macronutrientes e micronutrientes para as plantas.....	23
3.2. Manejo da fertilidade do solo: a importância da matéria orgânica.....	25
3.2.1. Relação da mineralização da matéria orgânica e a entrada de nitrogênio mineral no solo.....	25
3.3. Sistemas de manejo em culturas consorciadas: importância das plantas de cobertura do solo no manejo da matéria orgânica	27
3.3.1. Feijão Guandu (<i>Cajanus cajan</i>) e sua função na agricultura	28
3.3.2. <i>Macrotyloma axillare</i> cv. Java e sua função na agricultura	28
3.3.3. Sistema de integração lavoura-pecuária (ILP)	29
3.4. Determinação de características do solo: de métodos químicos tradicionais às técnicas espectroscópicas	30
3.5. A utilização do sensoriamento remoto na agricultura	31
3.5.1. O uso de sensores de espectroscopia na predição de nutrientes do solo.....	32
3.5.1.1. Técnicas espectroscópicas aplicadas ao solo: Vis-NIR-SWIR, MIR e Fluorescência de raio-X	33
3.5.1.2. Algoritmos de aprendizado de máquina aplicados ao desenvolvimento de modelos de calibração	35
REFERÊNCIAS	38
4. CAPÍTULO 1: ANÁLISE DE NITROGÊNIO, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E FRAÇÕES HÍMICAS EM LATOSSOLO: UMA ABORDAGEM VIA ESPECTROSCOPIA VIS-NIR-SWIR, MIR E FLUORESCENCIA DE RAIOS-X.....	48
4.1. INTRODUÇÃO	50
4.2. MATERIAL E MÉTODOS	53
4.2.1. Descrição do local de coleta do solo.....	53
4.2.2. Delineamento experimental e determinação dos tratamentos	54
4.2.3. Análises químicas.....	55
4.2.3.1. Determinação da matéria orgânica e carbono orgânico total do solo	55
4.2.3.2. Fracionamento químico da matéria orgânica e quantificação de carbono nas frações.....	56
4.2.3.3. Determinação do teor de nitrogênio inorgânico	58

4.2.3.4. Determinação do teor de nitrogênio total.....	59
4.2.4. Análises Espectroscópicas	59
4.2.4.1. Análise espectroscópica no Visível, Infravermelho Próximo e Infravermelho de Ondas Curtas (Vis-NIR-SWIR)	59
4.2.4.2. Análise espectroscópica no Infravermelho Médio (MIR).....	60
4.2.4.3. Análise espectroscópica em Fluorescência de raio-X (XRF).....	61
4.2.5. Análise dos dados	61
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.3.1. Análise estatística dos dados laboratoriais.....	63
4.3.2. Avaliação do desempenho dos modelos de calibração para Vis-NIR-SWIR, MIR e XRF.....	68
4.3.3. Análise descritiva dos espectros Vis-NIR-SWIR, MIR e XRF.....	76
4.3.4. Correlação de Pearson Vis-NIR-SWIR, MIR e XRF	84
4.4. CONCLUSÕES.....	93
REFERÊNCIAS	94
5. CAPÍTULO 2: MODELOS DE CALIBRAÇÃO PLSR E SUPPORT VECTOR MACHINE APLICADOS À LATOSSOLO: UM AVANÇO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE NITROGÊNIO, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E FRAÇÕES HUMICAS EM SOLOS ARENOSOS.....	104
5.1. INTRODUÇÃO	106
5.2. MATERIAL E MÉTODOS	109
5.2.1. Descrição do local	109
5.2.1.1. Delineamento experimental, descrição dos manejos e coleta do solo	110
5.2.2. Análises químicas.....	111
5.2.2.1. Determinação da matéria orgânica e carbono orgânico total do solo	111
5.2.2.2. Fracionamento químico da matéria orgânica e quantificação de carbono nas frações.....	112
5.2.2.3. Determinação do teor de nitrogênio inorgânico	113
5.2.2.4. Determinação do teor de nitrogênio total.....	114
5.2.3. Análises Espectroscópicas	115
5.2.3.1. Análise espectroscópica no Visível, Infravermelho Próximo e Infravermelho de Ondas Curtas (Vis-NIR-SWIR).....	115
5.2.3.2. Análise espectroscópica em Fluorescência de raio-X (XRF).....	115
5.2.4. Análise dos dados	116
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	118
5.3.1. Validação dos modelos preditivos PLSR e SVM em amostras de solo provenientes do cultivo consorciado entre <i>Megathyrsus maximus</i> cv. Mombaça e as leguminosas Feijão Guandu (<i>Cajanus cajan</i>) e Java (<i>Macrotyloma axillare</i>)	118
5.4. CONCLUSÕES.....	142

Considerações finais..... 143
REFERÊNCIAS 145

1. INTRODUÇÃO GERAL

O crescimento substancial na demanda futura por alimentos prioriza o maior rendimento de safras agrícolas, as quais devem ser planejadas de modo sustentável, a fim de preservar o meio ambiente e reduzir o impacto das variações climáticas (AUNE, 2012). A agricultura sustentável visa a redução dos gases de efeito estufa (GEE), diminuição no uso de produtos químicos e baixo ou nenhum desvio de nutrientes no sistema, principalmente nitrogênio (N) e fósforo (P) (AUNE, 2012).

Os Latossolos (SANTOS *et al.*, 2018), ou Oxisols (do inglês) (FAO, 2014), é uma das classes de solos mais relevantes e amplamente distribuída pelo Brasil. Normalmente os Latossolos brasileiros são altamente intemperizados e propícios à lixiviação, o que promove o acúmulo residual de minerais como óxido de ferro, alumínio, titânio, nitrogênio, resultando na remoção de sílica e bases, acidificando o solo (KER; NOVAIS, 2011). Portanto, é necessário compreender o tipo de solo, e buscar manejos que ao mesmo tempo que sejam sustentáveis, alcancem uma boa produção.

Nesse contexto, a procura por sistemas de cultivo que gere ganhos econômicos e que amenizem os efeitos climáticos é de suma importância para o crescimento sustentável do agronegócio brasileiro (PESSOA; SILVA; MAIA, 2017). O sistema convencional visa o preparo intensivo do solo, manejando suas propriedades físicas para o controle de plantas invasoras (ALAM *et al.*, 2014), predominando a monocultura e a reciclagem limitada de nutrientes (AUNE, 2012). Em contrapartida, a agricultura de conservação, que consiste no revolvimento mínimo do solo, como o plantio direto ou o cultivo mínimo, rotação diversificada de culturas ou coberturas permanentes do solo, vem sendo considerada uma forma sustentável de produção agrícola (FAO, 2018). Desse modo, a agricultura conservacionista pode auxiliar na mitigação das variações ambientais, às emissões de GEE, no sequestro de carbono (C), e na manutenção da retenção de água e nutrientes no solo, melhorando as propriedades físicas, químicas e biológicas (ALIKHANI; KARBIN; MOTESHARE ZADEH, 2018).

Em um sistema agrícola, a vitalidade do solo depende das transformações do carbono, dos ciclos dos nutrientes, da estrutura do solo e da dinâmica dos produtos químicos (SIHI *et al.*, 2017). Entre as práticas de conservação, o consórcio

entre culturas apresenta grande potencial sustentável para a produção na agricultura, através da diversificação de plantas, redução de fertilizantes nitrogenados e restauração da fertilidade do solo (MAITRA *et al.*, 2021).

Dentre todos os nutrientes assimiláveis pelas plantas, o nitrogênio está presente em maiores quantidades no tecido vegetal e é essencial para o desenvolvimento estrutural da planta (PLETT *et al.*, 2020), sendo o componente principal para a formação de biomoléculas celulares como, ácidos nucleicos, proteínas, clorofila, e hormônios reguladores do crescimento de plantas (NGUYEN *et al.*, 2015). Entretanto, este elemento torna-se absorvível pelas plantas em duas formas, como nitrato (NO_3^-), e na forma amoniacal (NH_4^+) (ABBASI; VASILEVA; LU, 2017).

A demanda por esse elemento varia para cada tipo de planta e frequentemente é complementado pelo uso de fertilizantes nitrogenados (SINHA; TANDON, 2020). Porém, aplicações excessivas do fertilizante podem trazer consequências negativas para o ambiente, como a perda da biodiversidade e a degradação do solo (EDWARDS *et al.*, 2015). O aumento de nitrito e nitrato em plantas também é tido como um fenômeno indesejável devido a toxidez dos compostos nitrogenados para o organismo animal e humano (PODLASEK; KODA; VAVERKOVÁ, 2021). Por isso se faz necessária a adubação nitrogenada com doses equilibradas, respeitando o potencial de extração e exportação das culturas.

Normalmente as concentrações de C e N do solo são definidas através de métodos laboratoriais relativamente caros e lentos, que produzem resíduos químicos e poluentes ambientais, além de alterarem as características das amostras de solo, impossibilitando seu uso para outras análises (DEMATTÊ *et al.*, 2019a). Devido a isso, há uma imensa necessidade em encontrar meios de quantificar carbono e nitrogênio em Latossolo de forma rápida e não poluente. Contudo, nos últimos anos, novas tecnologias destinaram-se especialmente a quantificar a disponibilidade de nitrogênio no ambiente natural (PODLASEK; KODA; VAVERKOVÁ, 2021).

Técnicas espectroscópicas baseadas na reflectância nas regiões do visível, infravermelho próximo e infravermelho de ondas curtas (Vis-NIR-SWIR, do inglês, Visible - Near Infrared – Short Wave Infrared) (350 - 2500 nm) (DEMATTÊ *et al.*, 2015a) e infravermelho médio (MIR, do inglês, Middle Infrared) (2500 - 25000 nm) (SKOOG; LEARY, 1992), foram descritas como técnicas não invasivas, ágeis e de

baixo custo, demandando preparo mínimo, sem a adição de produtos químicos e capacitadas para avaliar muitos atributos do solo (PINHEIRO *et al.*, 2017).

Os atributos do solo podem ser detalhados por meio do espectro eletromagnético Vis-NIR-SWIR (DEMATTÊ; TERRA, 2014), pois oferecem dados estruturais e composicionais de moléculas distintas, sensíveis a esses comprimentos de onda, com base na medição de sobretons, através de associações de grupos vibracionais fundamentais, como O-H, C=O, N-H e C-H, componentes orgânicos (RIZZO *et al.*, 2016). Estudos realizados em solos tropicais apresentaram dados de C e N por meio do Vis-NIR-SWIR (DOTTO *et al.*, 2018) ou nas faixas espectrais do MIR (MADARI *et al.*, 2006). A quantificação de C e N baseados em dados espectrais pode colaborar com demandas importantes, como a agricultura de precisão, modelagem de solo, levantamento de gases de efeito estufa e reconhecimento de práticas de manejo (WIJEWARDANE *et al.*, 2018).

Outra técnica que vem obtendo destaque, é a fluorescência de raio-X (XRF, do inglês, X-ray fluorescence) (0,01 – 10 nm) (HORF *et al.*, 2021), capaz de medir com precisão os componentes inorgânicos dos solos (O'ROURKE *et al.*, 2016d). Alguns estudos demonstraram resultados consideráveis em previsões do pH do solo (SHARMA *et al.*, 2014a), saturação por bases (RAWAL *et al.*, 2019a), teores de micronutrientes (PELEGRINO *et al.*, 2019), entre outros atributos.

As técnicas espectroscópicas Vis-NIR-SWIR e XRF podem ser usadas em associação para prever uma gama de particularidades do solo (O'ROURKE *et al.*, 2016a). Em uma pesquisa anterior, espectros Vis-NIR-SWIR foram associados aos dados elementares do XRF para determinar as propriedades físico-químicas comuns do solo, como textura, carbono total, nitrogênio total e matéria orgânica do solo (CARDELLI *et al.*, 2017). Em outro estudo, foi realizado o uso combinado dos espectros de Vis-NIR-SWIR, MIR e XRF, para a caracterização física e química do solo (O'ROURKE *et al.*, 2016b).

No entanto, a maioria desses estudos exploratórios foram desenvolvidos em solos provenientes de regiões de clima temperado, o que contrasta com os solos de clima tropical (RESENDE *et al.*, 2014a), caracterizados pelo alto nível de intemperismo. Por esse motivo, se faz necessário o desenvolvimento de mais estudos associando essas técnicas, e tendo como objeto de análise a qualidade de solos tropicais.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desta pesquisa agronômica foi estudar métodos de calibração e de validação de modelos para a quantificação de nitrogênio e carbono orgânico total em Latossolo de textura média arenosa via espectroscopia.

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Nutrição mineral para a agricultura

Nutrição mineral é definida como um nutriente inorgânico encontrado naturalmente em solos e alimentos, fundamental para o funcionamento animal e vegetal (KUMAR *et al.*, 2020). Os minerais inorgânicos presentes na crosta terrestre são usados para nutrir as plantas, sendo extraídos do solo ou do ambiente aquático. Esses minerais têm origem de processos complexos como o intemperismo de rochas, decomposição de matéria orgânica, animais e microrganismos (KUMAR *et al.*, 2020).

Na agricultura, a aplicação de elementos minerais no solo com o intuito de melhorar o crescimento das plantas ultrapassa 2 mil anos. Há 150 anos, a função dos minerais em plantas era um assunto curioso, digno de debate científico, sendo evidenciado quando Justus Von Liebig coletou, reuniu e resumiu as informações que até então, encontravam-se dispersas dada a tamanha importância destes elementos para a vida das plantas (KUMAR *et al.*, 2020).

Com a publicação do livro “Química Orgânica e sua Aplicação à Agricultura e Fisiologia” em 1840 (LIEBIG; PLAYFAIR, 1840), a era moderna do uso de fertilizantes teve início. Esta obra popularizou a chamada “Lei do Mínimo”, a qual elucidou a ideia de que os rendimentos agrícolas só poderiam ser altos apenas quando determinado elemento essencial presente no sistema, em menor quantidade, fosse suprido ao seu nível suficiente para a cultura (SARKADI, 2019).

Grandes contribuições foram feitas através da obra de Liebig para a compreensão moderna da função dos fertilizantes na nutrição das plantas, como por exemplo, a descoberta da essencialidade dos elementos químicos nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K) (NPK) capazes de governar o crescimento das plantas (NATH, 1940), o que de certa forma impulsionou o desenvolvimento de indústrias de fertilizantes, tendo como base o uso de nutrientes (SARKADI, 2019).

3.1.1. A importância dos macronutrientes e micronutrientes para as plantas

O crescimento e a reprodução dos vegetais são consequências de processos complexos, nos quais as plantas utilizam eficientemente a energia solar, o dióxido de carbono, a água e os nutrientes do solo (ARREDONDO; CALDERÓN; VILLALOBOS, 2017). Esses fatores ambientais são altamente variáveis no

ecossistema, entretanto, a disponibilidade de nutrientes minerais se torna um fator limitante para o crescimento e desenvolvimento das plantas, pois é necessário que eles estejam presentes em uma forma assimilável para o vegetal, em quantidades suficientes e em proporções adequadas (LÓPEZ-ARREDONDO *et al.*, 2013).

Geralmente, as plantas absorvem altas quantidades de macronutrientes como N, P, K, Ca, S e Mg, representando 0,2% e 4% do peso seco total do vegetal, enquanto que os micronutrientes como, B, Cl₂, Fe, Ni, Zn, Cu, Mn e Mo, não requerem altas quantidades e compõe menos de 0,01% do peso seco das plantas (ARREDONDO; CALDERÓN; VILLALOBOS, 2017). Dentre os macronutrientes, N, P e K são com maior frequência, os elementos limitantes para o desenvolvimento vegetal, como também, são fundamentais para os processos metabólicos, onde uma baixa reposição ocasiona a redução severa no rendimento da cultura (LUO *et al.*, 2016).

O P e o N são elementos indispensáveis para a formação do DNA e RNA dos seres vivos (VENEKLAAS *et al.*, 2012). O elemento P atua, no controle das vias de sinalização celular, através da fosforilação de proteínas e lipídios durante o desenvolvimento da planta e alterações ambientais (LÓPEZ-ARREDONDO *et al.*, 2014). Já o N, compreende 16% da proteína total e 1,5% a 2% da composição da matéria seca da planta. Faz parte da composição dos aminoácidos e proteínas, integra a molécula de clorofila e exerce papel central no metabolismo celular (FRINK; WAGGONER; AUSUBEL, 1999).

Diferente desses dois elementos, o K não compõe as moléculas metabólicas da planta, no entanto, seus níveis variam de 1% a 3% no peso seco vegetal. Exerce a essencial função de provedor de cargas elétricas para as células e também como catalisador de reações enzimáticas. Além disso, o K atua na osmorregulação celular (abertura e fechamento dos estômatos) e também encontra-se envolvido na tolerância ao estresse, como às altas e baixas temperaturas, seca, doenças e pragas (WANG; WU, 2013).

Para os micronutrientes a importância não é diferente, tendo em vista a participação fundamental no crescimento e desenvolvimento das plantas por meio do metabolismo celular e da síntese de proteínas, bem como, componentes estruturais de coenzimas e macromoléculas e na formação de aminoácidos. São participantes também da biossíntese da clorofila, reações redox e mantém a integridade da membrana plasmática (NAKANDALAGE; SENEWEERA, 2018). Além

do mais, são considerados de extrema importância para a permanência do potencial hídrico nas plantas, proteção contra fatores ambientais e resistência à ataques de patógenos, colaborando para o desenvolvimento bem sucedido dos tecidos vegetais e reprodutivos (GRUSAK, 2001). A deficiência de micronutrientes provoca a vulnerabilidade da planta a diversos tipos de estresses, que posteriormente, ocasionam mudanças no crescimento, no rendimento e na qualidade nutricional (HAJIBOLAND, 2012).

3.2. Manejo da fertilidade do solo: a importância da matéria orgânica

A matéria orgânica do solo (MOS) é um receptor global de carbono e também, um componente funcional e de grande importância dos solos em relação ao ciclo do carbono e dos nutrientes, assim como aos processos de sorção e propriedades físicas do solo, incluindo a retenção de água (TIPPING; SOMERVILLE; LUSTER, 2016). É composta por restos culturais (folhas, caules, raízes) que possuem carbono ou já possuíram, micróbios do solo e insetos, dejetos de origem animal e húmus, todos em diversos estágios de decomposição e reforma (GASKIN *et al.*, 2020).

Nestas circunstâncias, a matéria orgânica do solo (MOS) apresenta uma fração ativa que se decompõe ao longo de dias e até mesmo anos, e outra fração estável que pode perdurar por dezenas à centenas de anos, composta por ácidos fúlvicos, húmicos e humina (MAGDOFF; WEIL, 2004). Conforme os microrganismos consomem esses materiais, o solo passa por transformações que modificam quase todas as características que envolvem a produção agrícola, como a compactação, relações hídricas, fertilidade e resistência à doenças (GASKIN *et al.*, 2020). A matéria orgânica está entre os principais indicadores da fertilidade, pois está intrinsecamente interligada com propriedades e processos físicos, químicos e biológicos do solo (DORAN; ZEISS, 2000).

3.2.1. Relação da mineralização da matéria orgânica e a entrada de nitrogênio mineral no solo

A estimativa do suprimento de nutrientes no solo para as lavouras ainda é uma preocupação econômica e ambiental no manejo agrícola. Particularmente, uma simulação correta da mineralização de N do solo é fundamental para melhorar o manejo, tendo como objetivo conciliar o tempo e as taxas de fertilização, com a

demanda do nutriente pela cultura, e assim, maximizar a eficácia econômica e reduzir as perdas de nitrogênio mineral para o meio ambiente (CLIVOT *et al.*, 2017).

A mineralização do nitrogênio a partir da matéria orgânica do solo é um processo mediado principalmente pela atividade microbiológica (JANSSON; PERSSON, 1982), que sofre a influência dos fatores ambientais e também, interações mais complexas com a micro e a mesofauna do solo (SCHEU; RUESS; BONKOWSKI, 2005). Parâmetros físico-químicos do solo, particularidades biológicas (HASSINK *et al.*, 1993) e condições ambientais como, temperatura e umidade (CURTIN; BEARE; HERNANDEZ-RAMIREZ, 2012), são fatores que devem ser levados em consideração para evitar a mineralização do N presente na matéria orgânica, resultando em perdas de nitrato por lixiviação. Práticas agrícolas bem como, a rotação de culturas (ST. LUCE *et al.*, 2016), o plantio direto e a aplicação de fertilizantes minerais ou orgânicos, podem impulsionar o suprimento de nitrogênio no solo (SHARIFI *et al.*, 2014).

O N é conhecido por estimular o crescimento da parte aérea das plantas, através de sua atividade regulatória no uso de fósforo e potássio (UKALSKA-JARUGA *et al.*, 2020). Grande quantidade do N no solo, cerca de 99%, está associado aos complexos compostos orgânicos, principalmente nas frações de matéria orgânica (ODLARE; PELL; SVENSSON, 2008). Entretanto, nem todas as formas de N são aproveitadas pelas plantas. As formas minerais de N facilmente assimiláveis pelos vegetais são, o nitrogênio amoniacal ou amônio ($N-NH_4^+$) e o nitrogênio nítrico ou nitrato ($N-NO_3^-$) (CHEN *et al.*, 2018), os quais constituem de 1 a 5% da concentração total de N no solo (ODLARE; PELL; SVENSSON, 2008).

O N orgânico contido no solo, passa por alterações complexas e dinâmicas. As transformações de compostos nitrogenados orgânicos no solo, estão associadas ao N potencialmente mineralizável ou a porção máxima de N inorgânico que pode ser formado a partir da decomposição da matéria orgânica (GIL; CARBALLO; CALVO, 2011). Isso envolve processos de mineralização e imobilização vinculados à proporção de carbono e nitrogênio (C/N) da matéria orgânica do solo e ao tipo de material orgânico (GIL; CARBALLO; CALVO, 2011).

O processo de mineralização depende completamente do tipo de solo e das condições ambientais como, teor de umidade, temperatura, quantidade de oxigênio e pH (MONDINI *et al.*, 2008). Por outro lado, a modificação do nitrogênio orgânico e inorgânico no solo, é movida principalmente pelas propriedades físico-químicas e

biológicas do solo (UKALSKA-JARUGA *et al.*, 2020). Como consequência da influência dos fatores do solo nos processos de conversão do N, mais especificamente a nitrificação, as formas minerais de nitrogênio são convertidas e liberadas no solo na forma de nitrato (N-NO_3^-) (GIL; CARBALLO; CALVO, 2011). O nitrato e o amônio estão assimiláveis para as plantas, no entanto, podem sofrer lixiviação do solo para o lençol freático, ou podem ser emitidos para a atmosfera nas formas de nitrogênio atmosférico (N_2), óxido nítrico (NO) ou óxido nitroso (N_2O) (SCHOLEFIELD *et al.*, 1991). Estimativas acuradas da mineralização de nitrogênio do solo são necessárias para aprimorar ou desenvolver maneiras apropriadas, capazes de presumir o suprimento de N com maior precisão para as plantas (CLIVOT *et al.*, 2017).

3.3. Sistemas de manejo em culturas consorciadas: importância das plantas de cobertura do solo no manejo da matéria orgânica

Com o progresso dos sistemas de produção, a procura por culturas de cobertura que não se limite à apenas à proteção do solo, e sim a outras funcionalidades, tem sido cada vez mais frequente (JIAN *et al.*, 2020). Entretanto, apesar da escolha da planta de cobertura se tratar de um processo complexo em relação à pouca disponibilidade de famílias/espécies de plantas, esse procedimento é fundamental para assegurar a evolução e os ganhos em produtividade dentro do sistema (WRUCK *et al.*, 2020). Na escolha das plantas, deve ser levado em conta a finalidade das mesmas para a lavoura, como a proteção e reestruturação física, química e biológica do solo, gestão de nematoides e/ou interrupção de ciclo de pragas e doenças, entre outros (WRUCK *et al.*, 2020).

A ampliação da biodiversidade de plantas em cobertura, como acontece em um consórcio, promove o aumento das características benéficas para o solo, e por consequência, para a cultura principal, devido à ação aditiva e associada das espécies (SILVEIRA *et al.*, 2020). Para exemplificar, o consórcio entre uma gramínea e uma leguminosa eleva o nível de proteção e estruturação do solo, ciclagem de nutrientes, por conta da ação do sistema radicular em profundidade (leguminosas) e em subsuperfície (gramíneas), além do acúmulo de biomassa, a qual acarretará no aumento quantitativo e qualitativo da palhada em função da relação carbono/nitrogênio (C/N) de gramíneas e leguminosas (CALVO; FOLONI; BRANCALÍÃO, 2010).

O uso dessa técnica, além de contribuir, por exemplo, para o aumento produtivo da cultura da soja (MORAES, 2019), também proporciona que essas plantas sejam aproveitadas em pastejo pelo gado quando consorciadas com capins, as quais agregam valor nutritivo ao pasto, otimizando o desempenho dos animais no período da entressafra (WRUCK *et al.*, 2018).

Os consórcios de capins com leguminosas objetivam o oferecimento de nitrogênio para o sistema, com ganho na produção de forragem, tanto para a formação de palhada, quanto para o pastejo, além de possibilitar o acréscimo de proteína na pastagem (WRUCK *et al.*, 2018). Deve ser levado em conta os benefícios específicos que as leguminosas trazem para o sistema como, a participação na descompactação do solo e na ciclagem de nutrientes, em sistema de consórcio de capim com Feijão Guandu (WRUCK *et al.*, 2020).

3.3.1. Feijão Guandu (*Cajanus cajan*) e sua função na agricultura

O Feijão Guandu (*Cajanus cajan* L. Mill sp.) teve origem na Índia, e foi introduzido no Brasil e nas Guianas por meio da rota dos escravos africanos, onde revelou ser uma importante fonte de alimento para consumo humano (GODOY, R.; SANTOS, 2011). Conforme a região brasileira onde é cultivado, também pode ser chamado de “guandu”, “quando” e “andú”.

Por se tratar de uma planta rústica de origem tropical ou subtropical, o guandu apresenta desenvolvimento satisfatório sob o clima brasileiro e se mostra tolerante às condições muito adversas, podendo ser cultivado tanto no norte quanto no sul do país (AMABILE; FERNANDES; PIMENTEL, 2008). O Feijão Guandu pode ser utilizado em rotação de culturas, consórcios, renovação de pastagens degradadas, controle de nematoides em cultivos anuais, uso na alimentação humana e para o rebanho, em forma de feno, silagem, pastejo direto e também grãos (AZEVEDO; RIBEIRO; AZEVEDO, 2007).

3.3.2. *Macrotyloma axillare* cv. Java e sua função na agricultura

O *Macrotyloma axillare* cv. Java é uma leguminosa forrageira de clima tropical, proveniente da África. É indicada para cultivo em consórcio com gramíneas, e também para a cobertura vegetal, objetivando a recuperação de áreas degradadas (SILVA *et al.*, 2007). Apresenta de média à baixa exigência quanto a fertilidade do

solo, se mostra resistente ao pastejo e boa persistência às consorciações com gramíneas (PAIVA *et al.*, 2008). É uma planta perene de porte herbáceo, exibe rápido desenvolvimento vegetativo e rebrota, tendo como propagação a semente (IZ-APTA, 2008).

3.3.3. Sistema de integração lavoura-pecuária (ILP)

Recentemente a agricultura intensiva moderna mediante seus impactos diretos perante os padrões de uso da terra e ecossistema, enfrenta desafios de sustentabilidade sem precedentes que requer uma transformação agroecológica (DAINESE *et al.*, 2019). Sistemas mistos ou integrados de lavoura-pecuária (ILP), são modelos de produção promissores e sustentáveis para confrontar os problemas de esgotamento de recursos e demais impactos negativos da agricultura, sem afetar a economia agrícola (MARTIN *et al.*, 2016).

Os sistemas de ILP são apresentados como uma opção à agricultura tradicional para a conservação ou incremento da produtividade e recuperação indireta das pastagens. Nesse sistema, as culturas não são inseridas como componentes eventuais, mas sim, como parte do sistema em que a produção de grãos e a criação de animais, interagem e se complementam nos quesitos manejo do solo, fertilidade, física e biologia, contribuindo para a melhoria e a rentabilidade da fazenda, alavancando as áreas rurais (MACEDO, 2009).

Esse sistema se define pela rotação, consórcio ou sucessão das atividades agropecuárias em uma mesma área, de maneira harmônica, com o intuito de beneficiar ambas atividades. A ILP proporciona a exploração econômica das áreas de produção durante todo o ano, facilitando o aumento da produção de grãos, leite e carne, a custos reduzidos em função da associação lavoura e pastagem. O foco da ILP está em produzir mais no sistema associado, do que seria produzido em sistemas comuns (VINHOLIS *et al.*, 2021).

Os sistemas de ILP partem do princípio de que a pecuária pode colaborar com resíduos orgânicos, melhoria das características físicas e químicas do solo, interrupção do ciclo de vida de patógenos e redução nas perdas ocasionadas pela variação climática. Além do mais, o sistema pode contribuir para o fornecimento de forragem fresca e altamente nutritiva ao gado, principalmente no inverno, enquanto

que em outros sistemas, a oferta de forragem pode ser escassa (VINHOLIS *et al.*, 2021).

As vantagens ambientais obtidas por meio dessa prática, podem resultar em melhorias nos fatores químicos, físicos e biológicos do solo. No meio químico, a fertilidade recebe melhorias através da reciclagem de nutrientes e do uso mais eficiente de fertilizantes, devido ao uso da rotação de culturas. A propriedade física é beneficiada pelas raízes das plantas forrageiras que melhoram a estrutura, capacidade de infiltração e retenção de água, e o estoque de carbono do solo. Por consequência, há um aumento da densidade da fauna edáfica e outros atributos biológicos (MACEDO, 2009).

3.4. Determinação de características do solo: de métodos químicos tradicionais às técnicas espectroscópicas

O manejo adequado dos solos em sistemas agrícolas só consegue ser alcançado por meio do conhecimento das propriedades químicas, físicas e biológicas do solo, envolvendo o conteúdo de nutrientes, conteúdo de matéria orgânica, pH, textura, densidade aparente, capacidade de retenção de água e atividade microbiana (TEJADA; GONZALEZ, 2006). No entanto, a obtenção de tais características é trabalhosa e muitas vezes demorada, pois requer várias técnicas, como por exemplo: combustão a seco para carbono, nitrogênio, hidrogênio, oxigênio e enxofre (YEOMANS; BREMNER, 1991); extração química de nutrientes (BRAY; KURTZ, 1945) (MEHLICH, 1984); e a metodologia da pipeta para a determinação da textura do solo (LIU *et al.*, 1966). Em geral, essas técnicas exigem o preparo específico das amostras e levam de horas a dias, para serem analisadas. Com isso, elas se tornam limitadas para medições em grande escala, principalmente no contexto da agricultura de precisão (BORGHI *et al.*, 2016).

Atualmente, técnicas de fácil aplicação e rápidas, vêm sendo uma necessidade para o auxílio à rotina diária em laboratórios de análise de solos, pelo fato de fornecerem monitoramento regular e informações rápidas das características do solo, mesmo em tempo real, e podem, como último recurso, propor a melhor forma de manejo do solo, ocasionando a redução dos impactos ambientais no agroecossistema (VILLAS-BOAS *et al.*, 2019).

Assim, técnicas de espectroscopia via sensoriamento remoto vêm ganhando espaço na agricultura, pois elevam a competência da coleta de dados do solo e fornecem mais informações sobre suas variações, em comparação com os métodos convencionais (VISCARRA ROSSEL; WALTER, 2004).

3.5. A utilização do sensoriamento remoto na agricultura

O termo sensoriamento remoto é derivado de duas palavras do latim: *remotus*, que significa distante no tempo ou lugar, e *sensus* que significa verificar um estímulo através de um dos cinco sentidos (Colwell 1966). Unindo essas duas palavras, sensoriamento remoto se refere à identificação de um objeto/característica, por meio de um dispositivo de observação que não se encontra em contato físico com o objeto em questão. Basicamente, o termo “sensoriamento remoto” em seu sentido mais amplo, significa apenas, “reconhecimento à distância” (Colwell 1966).

O sensoriamento se diferencia do sensoriamento *in situ* ou proximal, na forma como as informações serão coletadas. Enquanto os instrumentos estão muito próximos, imersos ou tocando fisicamente o objeto de análise nas medição *in situ* ou proximal, no caso do sensoriamento remoto o dispositivo de detecção não está tendo nenhum tipo de contato. Na realidade, a utilização do sensoriamento remoto abrange o uso de diversos dispositivos capazes de coletar informações sobre um objeto ou área (DWIVEDI, 2017).

O princípio por trás do sensoriamento é o uso do espectro eletromagnético como, visível, infravermelho, e micro-ondas para analisar as características da terra. Os resultados específicos dos alvos à essas regiões de comprimento de onda são distintos, e utilizados para diferenciar a vegetação, o solo nu, a água e outras características semelhantes. A vantagem no uso dessas técnicas está na sua capacidade de coletar informações variadas sem causar danos na cultura, (SHANMUGAPRIYA *et al.*, 2019), e caracterizar a produtividade agrícola, tendo como base, os atributos biofísicos das culturas ou dos solos (LIAGHAT; BALASUNDRAM, 2010).

Os dados obtidos por satélites, drones, entre outros, podem ser usados para a estimativa de produtividade (BERNARDES *et al.*, 2012), monitoramento do crescimento da cultura e identificação de estresses (KINGRA; MAJUMDER; SINGH, 2016), entre outras características.

3.5.1. O uso de sensores de espectroscopia na predição de nutrientes do solo

Os nutrientes presentes na M.O.S., como N, P e K, são fundamentais para o crescimento das plantas e com isso, sua distribuição espacial se torna relevante para o manejo agrícola. Normalmente, a medição de nutrientes do solo é embasada na análise laboratorial de solo vinda do campo, no entanto, os pontos de amostragem podem não apresentar distribuições contínuas de nutrientes na área (ZHU *et al.*, 2020).

A compreensão de variáveis ambientais para presumir os nutrientes do solo, é uma estratégia importante para entender o comportamento espacial dos nutrientes no solo. Variáveis como a topografia, clima e a vegetação, podem manifestar semelhanças específicas em uma única amostra, entre parâmetros ambientais e nutricionais do solo, explicando a diferença de variação gradual no espaço contínuo para suas relações lineares e não lineares. Por isso, uma maneira de predição mais ágil e precisa dos nutrientes, é essencial para reduzir as perdas dos elementos no solo e melhorar o manejo de fertilizantes agrícolas (SONG *et al.*, 2018).

O arranjo espacial dos nutrientes em solos agrícolas é dependente do tipo de solo, e a determinação dos nutrientes varia conforme a amostragem no campo e a análise laboratorial, que algumas vezes apresentam erros. Logo, em virtude de sua elevada eficiência e baixo custo, o sensoriamento hiperespectral consegue avaliar as propriedades do solo (SONG *et al.*, 2018), como umidade (GILL *et al.*, 2007), carbono orgânico (BROWN; BRICKLEMYER; MILLER, 2005), matéria orgânica (MIRZAEI *et al.*, 2016), argila (GOMEZ; LAGACHERIE; COULOUMA, 2008), metais pesados (TÓTH *et al.*, 2016), e os nutrientes (JEONG *et al.*, 2017). Diversas pesquisas voltadas para o ambiente agrícola foram conduzidas embasadas nessas informações, como por exemplo, os autores Hively *et al.* (2011), que fizeram o uso de imagens hiperespectrais aerotransportadas para estimar quantitativamente macro e micronutrientes de maior relevância para a nutrição das plantas em um solo arado. Gao e Lu (2011) elaboraram a associação entre dados hiperespectrais com o nitrogênio total do solo e o conteúdo de matéria orgânica, usando um sistema de medição de elevada relação sinal-ruído, para presumir os componentes do solo do nordeste da China.

Considerando que o manejo de nutrientes do solo é uma etapa crucial para a realização de práticas agrícolas sustentáveis, é necessário que um método de detecção óptico de nutrientes, preciso e não destrutivo esteja presente tanto no campo quanto no laboratório.

3.5.1.1 Técnicas espectroscópicas aplicadas ao solo: Vis-NIR-SWIR, MIR e Fluorescência de raio-X

O conhecimento detalhado da constituição física, química e biológica dos solos, bem como, seu arranjo geográfico, mostra-se relevante para determinar os potenciais usos e limitações de cada solo, e até mesmo, o manejo adequado para cada condição. Esses dados ajudam a determinar o uso apropriado do solo, estabelecendo quais culturas ou práticas agrícolas poderão alcançar a maior produtividade sem comprometer a qualidade do solo (RESENDE *et al.*, 2014b).

Para especificar solos em diferentes níveis categóricos, além da avaliação *in situ*, normalmente são necessárias análises laboratoriais para caracterizar atributos como textura, fertilidade, mineralogia, constituição química entre outros (CHAKRABORTY *et al.*, 2019). Desse modo, alternativas aos métodos laboratoriais tradicionais, estão se tornando populares entre os pesquisadores.

Um amplo conjunto de sensores que detectam a energia irradiada em forma de luz e em diferentes comprimentos de onda, estão atualmente disponíveis permitindo uma previsão rápida e eficiente sobre os atributos do solo e contribuindo para o estudo do mesmo (BENEDET *et al.*, 2020). Em alguns estudos relacionados à essa área, autores como Demattê *et al.* (2015a), Terra *et al.* (2015) entre outros, relatam a alta capacidade de técnicas espectroscópicas em identificar atributos do solo, como Vi-NIR-SWIR (visível 350-780 nm), infravermelho próximo (780-1100 nm) e infravermelho de ondas curtas (1100-2500 nm) (DEMATTÊ *et al.*, 2015c), bem como o infravermelho médio (2500 – 25000 nm) (DI RAIMO *et al.*, 2022). A espectrometria da fluorescência de raio-X (XRF) (0,01-10 nm) também tem sido adotada para a caracterização química de solo (SILVA *et al.*, 2019).

As técnicas Vis-NIR-SWIR, tiveram sua aplicabilidade bem sucedida voltada a predição de carbono orgânico do solo (COS), componentes minerais como o N e teor de argila (ROSSEL *et al.*, 2009) e à classes de solos (VASQUES *et al.*, 2014). As regiões espectrais onde acontecem a absorção de C e N podem ser observadas por toda a faixa do espectro, pois são determinadas pelas vibrações (sobretons e

bandas de combinação) das ligações químicas específicas em moléculas contendo C, N, H e O (PASQUINI, 2003).

A espectroscopia no infravermelho médio (MIR) foi estabelecida como uma ferramenta analítica rápida e financeiramente econômica para análises quantitativas de amostras de solo (GUILLOU *et al.*, 2015). A existência de bandas com absorção vibracional fundamentais nos espectros MIR auxiliam à estimativa de muitos atributos físicos e químicos do solo. Esses atributos incluem C total (CT), C orgânico (CO) (BARTHÈS *et al.*, 2020), texturas, nitrogênio total (NT) (SORIANO-DISLA *et al.*, 2014a), entre outros.

O XRF portátil é capaz de prever diversos atributos do solo em poucos segundos, como a determinação de Cr e Ni (HSEU *et al.*, 2016); Ni, Sr e Pb (MANCINI *et al.*, 2019); saturação por base (RAWAL *et al.*, 2019b); pH (SHARMA *et al.*, 2014b); matéria orgânica (MORONA *et al.*, 2017). Entretanto, a detecção de elementos orgânicos ainda é um desafio, pois os raios-X detectam elementos com $Z > 11$ que abrange do sódio (Na) ao urânio (U) mostrando uma crescente fluorescência com o aumento do número atômico (BORTOLETO; PATACA; BUENO, 2005). Ainda assim, a análise elementar por meio do XRF apresentou uma grande evolução nos últimos anos, acompanhada por processamentos de dados desenvolvidos para analisar atributos da fertilidade do solo (TAVARES *et al.*, 2020).

De acordo com estudos anteriores, os resultados da fluorescência de raio-X e infravermelho próximo-visível, foram usados em conjunto para prever o teor de nitrogênio e carbono total (WANG *et al.*, 2015), teor de cálcio (WEINDORF *et al.*, 2016), pH, carbono orgânico e o teor de argila (O'ROURKE *et al.*, 2016a). Outras propriedades físicas e químicas do solo também foram previstas como por exemplo, a textura e os nutrientes (DEMATTE *et al.*, 2019b), bem como, elementos traço (O'ROURKE *et al.*, 2016b) e análise de metais pesados presentes no solo (HU *et al.*, 2017).

Apesar de alimentarem os bancos de dados com suas informações pertinentes à modelagem e predição de atributos do solo, o uso associado de técnicas espectroscópicas, como por exemplo XRF e Vis-NIR-SWIR, pode encarecer a pesquisa, pois requer a aquisição de ambos os sensores. Porém, o aumento na precisão da predição de determinado elemento ou característica, por modelos elaborados pela associação desses sensores, deve compensar todo o investimento (BENEDET *et al.*, 2020).

3.5.1.2. Algoritmos de aprendizado de máquina aplicados ao desenvolvimento de modelos de calibração

A espectroscopia de refletância difusa tem demonstrado ser uma opção viável para caracterizar e estimar prontamente as propriedades do solo em comparação aos demorados e muitas vezes caros, métodos laboratoriais para análise de solo (SORIANO-DISLA *et al.*, 2014b). As regiões espectrais do visível (Vis 350-780 nm), infravermelho próximo (NIR 780-1100 nm), infravermelho de ondas curtas (SWIR 1100 - 2500 nm) (DEMATTE *et al.*, 2015c) e infravermelho médio (MIR 2500-25.000 nm) (DI RAIMO *et al.*, 2022) têm sido frequentemente utilizadas para determinar os atributos do solo.

A quantificação precisa das propriedades do solo, necessita da construção de modelos preditivos, elegendo o conjunto de calibração mais variado, e aplicando esse modelo a um novo conjunto de amostras, que não foram utilizadas durante o procedimento de calibração (BELLON-MAUREL *et al.*, 2010). O aprendizado de máquina (do inglês machine learning) é um novo método de análise de dados (do inglês data mining), que automatiza o desenvolvimento de modelos analíticos. É uma área da inteligência artificial que consiste na ideia de que sistemas computacionais são capazes de aprender sem serem programados para executar tarefas; identificar padrões e formar decisões com o mínimo de intervenção humana (JAGTAP *et al.*, 2022). Os algoritmos de aprendizado de máquina são métodos matemáticos e estatísticos, que possibilitam desenvolver um modelo e que ele aprenda com os dados. Existem os algoritmos de aprendizado supervisionado ou não supervisionado. No supervisionado, usa-se dados rotulados de treinamento, enquanto o não supervisionado, usa-se dados não rotulados, com o intuito de evidenciar grupos nos dados de entrada sem compreender as categorias ou rótulos (JAGTAP *et al.*, 2022).

Nos algoritmos de aprendizado de máquina supervisionado o modelo é treinado com dados de entrada e saída, esperados. Isso quer dizer que, o conjunto de dados de treinamento possuem exemplos rotulados, nos quais, as entradas estão relacionadas às saídas (PEREIRA, 2023). O intuito do modelo é aprender a reconhecer as entradas para gerar saídas corretas, de forma que o possibilite prever ou classificar de modo preciso novos dados de entrada (PEREIRA, 2023). Em um treinamento de um modelo, os dados serão divididos em conjunto de dados para treinamento e conjunto para teste. Os dados em “treinamento” serão utilizados para

ensinar o modelo à reconhecer as informações dos dados inseridos, enquanto que os dados destinados ao “teste”, servirão para avaliar o desempenho do modelo em relação ao reconhecimento dos dados (PEREIRA, 2023). Exemplos de aprendizado de máquina supervisionado são regressão linear, árvores de decisão, regressão de vetores de suporte (THISSEN *et al.*, 2004) e redes neurais (PEREIRA, 2023). Exemplos não supervisionados estão PCA e algoritmos de associação (PEREIRA).

Os algoritmos supervisionados mais aplicados a análise de atributos no solo, são a regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR), Cubist, Random Forest e Support Vector Machine (SVM) (DANGAL *et al.*, 2019). O algoritmo PLSR pode ser visto como o algoritmo de regressão multivariada padrão aplicado em dados de espectroscopia vibracional. Além disso, é normalmente utilizado para determinar parâmetros quantitativos físicos ou químicos do solo (DE SANTANA; DE SOUZA; POPPI, 2019).

O algoritmo de regressão Cubista (do inglês Cubist) atua agrupando as amostras conforme suas similaridades, dissociando grupos de dados complexos, em um conjunto de menor variabilidade, dessa forma, construindo a regressão linear multivariada (KUHN *et al.*, 2014). A previsão final tem como base o modelo linear que satisfaz o agrupamento de condições associadas às variáveis de predição (KUHN *et al.*, 2014).

Florestas Aleatórias (do inglês Random Forest), trata-se de um aprendizado de máquina desenvolvido como uma extensão de árvores de classificação e regressão para melhorar o desempenho de predição do modelo (BREIMAN, 2001). O processo de construção do modelo promove o fracionamento do conjunto de dados para explorar a ligação entre a resposta e as variáveis de preditoras (BREIMAN *et al.*, 2017). A quantidade de árvores pode alterar a precisão do modelo de floresta aleatória e depende do total de variáveis de resposta e variáveis preditoras. Quando as variáveis de resposta são maiores que as preditoras, menos árvores são necessárias, e vice-versa (DANGAL *et al.*, 2019).

A regressão de máquinas de vetores de suporte (SVM) é um método de aprendizado estatístico não paramétrico (VAPNIK, 1999), e comumente possui precisão em sua capacidade preditiva. As vantagens dos modelos SVM são, seu potencial em lidar com espaços multivariados de elevada dimensão (KARATZOGLOU; MEYER; HORNIK, 2006) e com padrões ruidosos e distribuições de classes de propriedades do solo (GHOLIZADEH *et al.*, 2013).

Cada método estatístico possui suas vantagens e desvantagens, que devem ser consideradas de acordo com o propósito da pesquisa e dos dados (XU *et al.*, 2021). Portanto é necessário que toda pesquisa teste os métodos de modelagem para determinar qual modelo será o mais adequado (NYARKO; TACK; MOUAZEN, 2022).

REFERÊNCIAS

- ABBASI, H.; VASILEVA, V.; LU, X. The Influence of the Ratio of Nitrate to Ammonium Nitrogen on Nitrogen Removal in the Economical Growth of Vegetation in Hybrid Constructed Wetlands. **Environments**, v. 4, n. 1, p. 24, 17 mar. 2017.
- ALAM, M. K. et al. Effect of Tillage Practices on Soil Properties and Crop Productivity in Wheat-Mungbean-Rice Cropping System under Subtropical Climatic Conditions. **The Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1–15, 2014.
- ALIKHANI, H.; KARBIN, S. .; MOTESHARE ZADEH, B. Conservation Agriculture Effects on Soil Greenhouse Gas Fluxes: An Overview. **Preprints**, 2018.
- AMABILE, R. F. .; FERNANDES, F. D. .; PIMENTEL, A. P. M. Avaliação da resposta de genótipos de guandu (*Cajanus cajan* (L.) Millsp.) na região do Cerrado. **Revista Ceres**, v. 55, n. 3, p. 231–235, 2008.
- AUNE, J. B. Conventional, Organic and Conservation Agriculture: Production and Environmental Impact. In: SPRINGER, D. (Ed.). . **Agroecology and Strategies for Climate Change**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2012. p. 149–165.
- AZEVEDO, R. L. .; RIBEIRO, G. T. .; AZEVEDO, C. L. L. Feijão-guandu: uma planta multiúso. **Revista da Fapese**, v. 3, n. 2, p. 81–86, 2007.
- BARTHÈS, B. G. et al. Improvement in spectral library-based quantification of soil properties using representative spiking and local calibration – The case of soil inorganic carbon prediction by mid-infrared spectroscopy. **Geoderma**, v. 369, p. 114272, jun. 2020.
- BELLON-MAUREL, V. et al. Critical review of chemometric indicators commonly used for assessing the quality of the prediction of soil attributes by NIR spectroscopy. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 9, p. 1073–1081, out. 2010.
- BENEDET, L. et al. Soil subgroup prediction via portable X-ray fluorescence and visible near-infrared spectroscopy. **Geoderma**, v. 365, p. 114212, abr. 2020.
- BERNARDES, T. et al. **Monitoring biennial bearing effect on coffee yield using modis remote sensing imagery**. 2012 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium. **Anais...Munique, Alemanha: IEEE**, jul. 2012Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/6350499/>>
- BORGHI, E. et al. Adoption and Use of Precision Agriculture in Brazil: Perception of Growers and Service Dealership. **Journal of Agricultural Science**, v. 8, n. 11, p. 89, 11 out. 2016.
- BORTOLETO, G. G.; PATACA, L. C. M.; BUENO, M. I. M. S. A new application of X-ray scattering using principal component analysis – classification of vegetable oils. **Analytica Chimica Acta**, v. 539, n. 1–2, p. 283–287, maio 2005.
- BRAY, R. H.; KURTZ, L. T. DETERMINATION OF TOTAL, ORGANIC, AND AVAILABLE FORMS OF PHOSPHORUS IN SOILS. **Soil Science**, v. 59, n. 1, p. 39–46, jan. 1945.
- BREIMAN, L. Random forests. **Machine Learning**, v. 45, p. 5–32, 2001.
- BREIMAN, L. et al. **Classification And Regression Trees**. [s.l.] Routledge, 2017.

- BROWN, D. J.; BRICKLEMYER, R. S.; MILLER, P. R. Validation requirements for diffuse reflectance soil characterization models with a case study of VNIR soil C prediction in Montana. **Geoderma**, v. 129, p. 251–267, 2005.
- CALVO, C. L.; FOLONI, J. S. S.; BRANCALIÃO, S. R. Produtividade de fitomassa e relação C/N de monocultivos e consórcios de guandu-anão, milho e sorgo em três épocas de corte. **Bragantia**, v. 69, n. 1, p. 77–86, 2010.
- CARDELLI, V. et al. Non-saturated soil organic horizon characterization via advanced proximal sensors. **Geoderma**, v. 288, p. 130–142, 2017.
- CHAKRABORTY, S. et al. Use of portable X-ray fluorescence spectrometry for classifying soils from different land use land cover systems in India. **Geoderma**, v. 338, p. 5–13, mar. 2019.
- CHEN, Y. et al. The long-term role of organic amendments in building soil nutrient fertility: a meta-analysis and review. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 111, n. 2–3, p. 103–125, 4 jul. 2018.
- CLIVOT, H. et al. Quantifying in situ and modeling net nitrogen mineralization from soil organic matter in arable cropping systems. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 111, p. 44–59, ago. 2017.
- CURTIN, D.; BEARE, M. H.; HERNANDEZ-RAMIREZ, G. Temperature and moisture effects on microbial biomass and soil organic matter mineralization. **Soil Science Society of America Journal**, v. 76, n. 6, p. 2055–2067, nov. 2012.
- DAINESE, M. et al. A global synthesis reveals biodiversity-mediated benefits for crop production. **Science Advances**, v. 5, n. 10, p. eaax0121, 16 out. 2019.
- DANGAL, S. et al. Accurate and Precise Prediction of Soil Properties from a Large Mid-Infrared Spectral Library. **Soil Systems**, v. 3, n. 1, p. 11, 29 jan. 2019.
- DE SANTANA, F. B.; DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Green methodology for soil organic matter analysis using a national near infrared spectral library in tandem with learning machine. **Science of The Total Environment**, v. 658, p. 895–900, mar. 2019.
- DEMATTE, J. A. M. et al. VIS-NIR-SWIR spectroscopy in soil evaluation along a toposequence in Piracicaba. **REVISTA CIÊNCIA AGRONÔMICA**, v. 46, n. 4, p. 679–688, 2015a.
- DEMATTE, J. A. M. et al. VIS-NIR-SWIR spectroscopy in soil evaluation along a toposequence in Piracicaba. **REVISTA CIÊNCIA AGRONÔMICA**, v. 46, n. 4, p. 679–688, 2015b.
- DEMATTE, J. A. M. et al. Spectral sensing from ground to space in soil science: state of the art, applications, potential, and perspectives. In: OS, T. (Ed.). **Land resources monitoring, modeling, and mapping with remote sensing - Remote sensing handbook**. Boca Raton: [s.n.]. p. 661–732.
- DEMATTE, J. A. M. et al. Soil analytical quality control by traditional and spectroscopy techniques: Constructing the future of a hybrid laboratory for low environmental impact. **Geoderma**, v. 337, p. 111–121, mar. 2019a.
- DEMATTE, J. A. M. et al. The Brazilian Soil Spectral Library (BSSL): A general view,

application and challenges. **Geoderma**, v. 354, p. 113793, nov. 2019b.

DEMATTE, J. A. M.; TERRA, F. S. Spectral pedology: A new perspective on evaluation of soils along pedogenetic alterations. **Geoderma**, v. 217–218, p. 190–200, abr. 2014.

DI RAIMO, L. A. D. L. et al. Characterizing and Modeling Tropical Sandy Soils through VisNIR-SWIR, MIR Spectroscopy, and X-ray Fluorescence. **Remote Sensing**, v. 14, n. 19, p. 4823, 27 set. 2022.

DORAN, J. W.; ZEISS, M. R. Soil health and sustainability: managing the biotic component of soil quality. **Applied Soil Ecology**, v. 15, p. 3–11, 2000.

DOTTO, A. C. et al. A systematic study on the application of scatter-corrective and spectral-derivative preprocessing for multivariate prediction of soil organic carbon by Vis-NIR spectra. **Geoderma**, v. 314, p. 262–274, mar. 2018.

DWIVEDI, R. S. An Introduction to Remote Sensing. In: **Remote Sensing of Soils**. 1. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017. p. 1–47.

EDWARDS, J. et al. Structure, variation, and assembly of the root-associated microbiomes of rice. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 112, n. 8, p. E911–E920, 24 fev. 2015.

FAO. Conservation agriculture. **Plant Production and Protection Division**, 2018.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **World reference base for soil resources/ International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps**. Roma - Food and Agriculture Organization of the United Nations: [s.n.].

FRINK, C. R.; WAGGONER, P. E.; AUSUBEL, J. H. Nitrogen fertilizer: Retrospect and prospect. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, n. 4, p. 1175–1180, 16 fev. 1999.

GASKIN, J. et al. Benefits of Increasing Soil Organic Matter. In: BERGTOLD, J.; SAILUS, M. (Ed.). **Conservation Tillage Systems in the South East: Production, Profitability and Stewardship**. [s.l.] Sustainable Agriculture Research and Education (SARE), 2020. p. 1–310.

GHOLIZADEH, A. et al. Visible, Near-Infrared, and Mid-Infrared Spectroscopy Applications for Soil Assessment with Emphasis on Soil Organic Matter Content and Quality: State-of-the-Art and Key Issues. **Applied Spectroscopy**, v. 67, n. 12, p. 1349–1362, 1 dez. 2013.

GIL, M. V.; CARBALLO, M. T.; CALVO, L. F. Modelling N mineralization from bovine manure and sewage sludge composts. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 2, p. 863–871, jan. 2011.

GILL, M. K. et al. Soil Moisture Prediction Using Support Vector Machines. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 42, n. 4, p. 1033–1046, 2007.

GODOY, R.; SANTOS, P. M. Cajanus cajan. In: FONSECA, D. M. .; MARTUSCELLO, J. A. (Eds.). **Plantas forrageiras**. Viçosa, MG: UFV - Universidade Federal de Viçosa, 2011. p. 294–309.

GOMES, L. C. et al. Modelling and mapping soil organic carbon stocks in Brazil.

Geoderma, v. 340, n. 5, p. 337–350, abr. 2019.

GOMEZ, C.; LAGACHERIE, P.; COULOUMA, G. Continuum removal versus PLSR method for clay and calcium carbonate content estimation from laboratory and airborne hyperspectral measurements. **Geoderma**, v. 148, n. 2, p. 141–148, 2008.

GRUSAK, M. A. Plant Macro- and Micronutrient Minerals. In: **Encyclopedia of Life Sciences**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2001.

GUILLOU, F. LE et al. How does grinding affect the mid-infrared spectra of soil and their multivariate calibrations to texture and organic carbon? **Soil Research**, v. 53, n. 8, p. 913, 2015.

HAJIBOLAND, R. Effect of micronutrient deficiencies on plants stress responses. In: PARVAIZ, A., PRASAD, M. N. V. (Ed.). . **Abiotic Stress Responses in Plants**. New York: Springer International Publishing, 2012. p. 283–329.

HASSINK, J. et al. Relationships between soil texture, physical protection of organic matter, soil biota, and c and n mineralization in grassland soils. **Geoderma, Soil Structure/Soil Biota Interrelationships**, v. 57, n. 1–2, p. 105–128, mar. 1993.

HIVELY, W. D. et al. Use of Airborne Hyperspectral Imagery to Map Soil Properties in Tilled Agricultural Fields. **Applied and Environmental Soil Science**, p. 13, 2011.

HORF, M. et al. Determination of Nutrients in Liquid Manures and Biogas Digestates by Portable Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. **Sensors**, v. 21, n. 11, p. 3892, 4 jun. 2021.

HSEU, Z.-Y. et al. Portable X-Ray Fluorescence (pXRF) for Determining Cr and Ni Contents of Serpentine Soils in the Field. p. 37–50, 2016.

HU, B. et al. Application of portable XRF and VNIR sensors for rapid assessment of soil heavy metal pollution. **PLOS ONE**, v. 12, n. 2, p. e0172438, 24 fev. 2017.

IZ-APTA. Instituto de Zootecnia - Agência Paulista de Tecnologia dos Agronegócios.

JAGTAP, S. T. et al. Towards application of various machine learning techniques in agriculture. **Materials Today: Proceedings**, v. 51, p. 793–797, 2022.

JANSSON, S. L.; PERSSON, J. Mineralization and Immobilization of Soil Nitrogen. In: STEVENSON, F. J. (Ed.). . **Nitrogen in Agricultural Soil**. Madison: [s.n.]. p. 229–252.

JEONG, G. et al. Spatial soil nutrients prediction using three supervised learning methods for assessment of land potentials in complex terrain. **Catena**, v. 154, p. 73–84, 2017.

JIAN, J. et al. A calculator to quantify cover crop effects on soil health and productivity. **Soil and Tillage Research**, v. 199, p. 104575, maio 2020.

KARATZOGLU, A.; MEYER, D.; HORNIK, K. Support Vector Machines in R. **Journal of Statistical Software**, v. 15, n. 9, 2006.

KER, J. C.; NOVAIS, R. F. **Fundamentos para desenvolvimento da pedologia e da fertilidade do solo**. Disponível em:
<<http://jararaca.ufsm.br/websites/classolos/download/TextosSol/Texto03.pdf>>.

Acesso em: 30 nov. 2023.

KINGRA, P. K.; MAJUMDER, D.; SINGH, S. P. Application of Remote Sensing and Gis in Agriculture and Natural Resource Management Under Changing Climatic Conditions. **Agricultural Research Journal**, v. 53, n. 3, p. 295, 2016.

KUHN, M. . et al. **Cubist: Modelagem de Regressão Baseada em Regras e Instâncias , Pacote R Versão 0.0.13**, 2014.

LIAGHAT, S.; BALASUNDRAM, S. K. A Review: The Role of Remote Sensing in Precision Agriculture. **American Journal of Agricultural and Biological Sciences**, v. 5, n. 1, p. 50–55, 1 jan. 2010.

LIEBIG, J.; PLAYFAIR, L. P. **Organic chemistry in its applications to agriculture and physiology by Justus Liebig ; edited from the manuscript of the author by Lyon Playfair**. London : Printed for Taylor and Walton, 1840.

LIU, T. K. et al. A Comparison of Clay Contents Determined by Hydrometer and Pipette Methods Using Reduced Major Axis Analysis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 30, n. 6, p. 665–669, nov. 1966.

LÓPEZ-ARREDONDO, D. L. et al. Biotechnology of nutrient uptake and assimilation in plants. **The International Journal of Developmental Biology**, v. 57, n. 6-7–8, p. 595–610, 2013.

LÓPEZ-ARREDONDO, D. L. et al. Phosphate Nutrition: Improving Low-Phosphate Tolerance in Crops. **Annual Review of Plant Biology**, v. 65, n. 1, p. 95–123, 29 abr. 2014.

LUO, X. et al. Nitrogen:phosphorous supply ratio and allometry in five alpine plant species. **Ecology and Evolution**, v. 6, n. 24, p. 8881–8892, 2016.

MACEDO, M. C. M. Integração lavoura e pecuária: o estado da arte e inovações tecnológicas. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 38, n. spe, p. 133–146, jul. 2009.

MADARI, B. E. et al. Mid- and near-infrared spectroscopic assessment of soil compositional parameters and structural indices in two Ferralsols. **Geoderma**, v. 136, n. 1–2, p. 245–259, 2006.

MAGDOFF, F.; WEIL, R. R. **Soil Organic Matter in Sustainable Agriculture**. 1. ed. [s.l.] CRC Press, 2004.

MAITRA, S. et al. Intercropping—A Low Input Agricultural Strategy for Food and Environmental Security. **Agronomy**, v. 11, n. 2, p. 343, 14 fev. 2021.

MANCINI, M. et al. Tracing tropical soil parent material analysis via portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry in Brazilian Cerrado. **Geoderma**, v. 337, p. 718–728, mar. 2019.

MARTIN, G. et al. Crop–livestock integration beyond the farm level: a review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 36, n. 3, p. 53, 9 set. 2016.

MEHLICH, A. Mehlich 3 soil test extractant: A modification of Mehlich 2 extractant. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 15, n. 12, p. 1409–1416, 11 dez. 1984.

MIRZAEI, S. et al. Spatial variability of soil organic matter using remote sensing

data. **Catena**, v. 145, p. 118–127, 2016.

MONDINI, C. et al. Soil application of meat and bone meal. Short-term effects on mineralization dynamics and soil biochemical and microbiological properties. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 40, n. 2, p. 462–474, fev. 2008.

MORAES, J. M. A. S. **Consórcio com leguminosas em sistemas integrados de produção agropecuária melhora atributos de solo e incrementa produtividade da soja**. [s.l.] Universidade Federal de Mato Grosso, 2019.

MORONA, F. et al. Quick analysis of organic matter in soil by energy-dispersive X-ray fluorescence and multivariate analysis. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 130, p. 13–20, dez. 2017.

NAKANDALAGE, N.; SENEWEERA, S. Micronutrients Use Efficiency of Crop-Plants Under Changing Climate. In: **Plant Micronutrient Use Efficiency**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 209–224.

NATH, B. V. A Century of Liebig's Theory of Mineral Nutrition of Plants and of Soil Fertility. **Current Science**, v. 9, n. 12, p. 529–532, 1940.

NGUYEN, G. N. et al. Role of microRNAs involved in plant response to nitrogen and phosphorous limiting conditions. **Frontiers in Plant Science**, v. 6, 13 ago. 2015.

NYARKO, F.; TACK, F. M. G.; MOUAZEN, A. M. Potential of visible and near infrared spectroscopy coupled with machine learning for predicting soil metal concentrations at the regional scale. **Science of The Total Environment**, v. 841, p. 156582, out. 2022.

O'ROURKE, S. M. et al. An assessment of model averaging to improve predictive power of portable vis-NIR and XRF for the determination of agronomic soil properties. **Geoderma**, v. 279, p. 31–44, 2016a.

O'ROURKE, S. M. et al. Synergistic Use of Vis-NIR, MIR, and XRF Spectroscopy for the Determination of Soil Geochemistry. **Soil Science Society of America Journal**, v. 80, p. 888, 2016b.

O'ROURKE, S. M. et al. Synergistic Use of Vis-NIR, MIR, and XRF Spectroscopy for the Determination of Soil Geochemistry. **Soil Science Society of America Journal**, v. 80, n. 4, p. 888–899, jul. 2016c.

O'ROURKE, S. M. et al. An assessment of model averaging to improve predictive power of portable vis-NIR and XRF for the determination of agronomic soil properties. **Geoderma**, v. 279, p. 31–44, out. 2016d.

ODLARE, M.; PELL, M.; SVENSSON, K. Changes in soil chemical and microbiological properties during 4 years of application of various organic residues. **Waste Management**, v. 28, n. 7, p. 1246–1253, jan. 2008.

PAIVA, A. S. . et al. Qualidade física e fisiológica de sementes da leguminosa forrageira *Macrotyloma axillare* cv. Java. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 30, n. 2, p. 130–136, 2008.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 198–219, 2003.

PELEGRINO, M. H. . et al. Synthesis of proximal sensing, terrain analysis, and parent material information for available micronutrient prediction in tropical soils. **Precision Agriculture**, v. 20, p. 746–766, 2019.

PEREIRA, F. **Machine Learning: Um guia atualizado**. Disponível em: <<https://www.dataex.com.br/machine-learning-um-guia-atualizado/>>. Acesso em: 28 nov. 2023.

PESSOA, P. F. A. P.; SILVA, M. G. O.; MAIA, C. W. C. P. Viabilidade econômica de sistemas convencionais e conservacionistas de cultivo de melão no Polo Jaguaribe-Açu. In: **Produção de Melão e Mudanças Climáticas: Sistemas conservacionistas de cultivo para redução das pegadas de carbono e hídrica**. Brasília: Embrapa, 2017. p. 284–302.

PINHEIRO, E. et al. Prediction of Soil Physical and Chemical Properties by Visible and Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectroscopy in the Central Amazon. **Remote Sensing**, v. 9, n. 4, p. 293, 23 mar. 2017.

PLETT, D. C. et al. The intersection of nitrogen nutrition and water use in plants: new paths toward improved crop productivity. **Journal of Experimental Botany**, v. 71, n. 15, p. 4452–4468, 25 jul. 2020.

PODLASEK, A.; KODA, E.; VAVERKOVÁ, M. D. The Variability of Nitrogen Forms in Soils Due to Traditional and Precision Agriculture: Case Studies in Poland. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 2, p. 465, 8 jan. 2021.

RAWAL, A. et al. Determination of base saturation percentage in agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometer. **Geoderma**, v. 338, p. 375–382, 2019a.

RAWAL, A. et al. Determination of base saturation percentage in agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometer. **Geoderma**, v. 338, p. 375–382, mar. 2019b.

RESENDE, M. et al. **Pedologia: Base Distinção de Ambientes**. 6. ed. Lavras: UFLA, 2014a.

RESENDE, M. et al. **Pedologia: Base para a Distinção de Ambientes**. 6. ed. Lavras: UFLA, 2014b.

RIZZO, R. et al. Digital soil mapping at local scale using a multi-depth Vis–NIR spectral library and terrain attributes. **Geoderma**, v. 274, p. 18–27, jul. 2016.

ROSSEL, R. A. V. et al. In situ measurements of soil colour, mineral composition and clay content by vis–NIR spectroscopy. **Geoderma**, v. 150, n. 3–4, p. 253–266, maio 2009.

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

SARKADI, L. S. Effects of Fertilizer on Food Supply. In: [s.l: s.n.]. p. 129–145.

SCHEU, S.; RUESS, L.; BONKOWSKI, M. Interactions Between Microorganisms and Soil Micro- and Mesofauna. In: VARMA, P.D.A.; BUSCOT, P. F. (Ed.). **Microorganisms in Soils: Roles in Genesis and Functions**. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. p. 253–275.

- SCHOLEFIELD, D. et al. A model to predict transformations and losses of nitrogen in UK pastures grazed by beef cattle. **Plant and Soil**, v. 132, n. 2, p. 165, abr. 1991.
- SHANMUGAPRIYA, P. et al. Applications of Remote Sensing in Agriculture - A Review. **International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences**, v. 8, n. 01, p. 2270–2283, 20 jan. 2019.
- SHARIFI, M. et al. Soil nitrogen mineralization in a soil with long-term history of fresh and composted manure containing straw or wood-chip bedding. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 99, n. 1–3, p. 63–78, 6 jul. 2014.
- SHARMA, A. et al. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH). **Geoderma**, v. 232–234, p. 141–147, 2014a.
- SHARMA, A. et al. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH). **Geoderma**, v. 232–234, p. 141–147, nov. 2014b.
- SIHI, D. et al. Evaluation of soil health in organic vs . conventional farming of basmati rice in North India. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 180, n. 3, p. 389–406, jun. 2017.
- SILVA, A. H. . et al. Aplicação de corretivos e fertilizantes para recuperação de áreas degradadas utilizando macrotyloma axillare como cobertura vegetal no norte de minas gerais. **Revista Caminhos de Geografia**, v. 8, n. 22, p. 105–115, 2007.
- SILVA, E. A. et al. Advances in Tropical Soil Characterization via Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry. **Pedosphere**, v. 29, n. 4, p. 468–482, ago. 2019.
- SILVEIRA, D. C. . et al. Plantas de cobertura de solo de inverno em Sistemas de Integração Lavoura-Pecuária. **Revista Plantio Direto & Tecnologia Agrícola**, v. 29, p. 18–23, 2020.
- SINHA, D.; TANDON, P. K. An Overview of Nitrogen, Phosphorus and Potassium: Key Players of Nutrition Process in Plants. In: **Sustainable Solutions for Elemental Deficiency and Excess in Crop Plants**. Singapore: Springer Singapore, 2020. p. 85–117.
- SKOOG, D. A. .; LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis**. 4. ed. Philadelphia: Saunders, 1992.
- SONG, Y. Q. et al. Predicting Spatial Variations in Soil Nutrients with Hyperspectral Remote Sensing at Regional Scale. **Sensors**, v. 18, n. 9, p. 3086, 2018.
- SORIANO-DISLA, J. M. et al. The Performance of Visible, Near-, and Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy for Prediction of Soil Physical, Chemical, and Biological Properties. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 49, n. 2, p. 139–186, 17 fev. 2014a.
- SORIANO-DISLA, J. M. et al. The Performance of Visible, Near-, and Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy for Prediction of Soil Physical, Chemical, and Biological Properties. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 49, n. 2, p. 139–186, 17 fev. 2014b.
- ST. LUCE, M. et al. Preceding crops and nitrogen fertilization influence soil nitrogen cycling in no-till canola and wheat cropping systems. **Field Crops Research**, v. 191, p. 20–32, maio 2016.
- TAVARES, T. R. et al. Assessing Soil Key Fertility Attributes Using a Portable X-ray Fluorescence: A Simple Method to Overcome Matrix Effect. **Agronomy**, v. 10, n. 6,

p. 787, 1 jun. 2020.

TEJADA, M.; GONZALEZ, J. L. Crushed cotton gin compost on soil biological properties and rice yield. **European Journal of Agronomy**, v. 25, n. 1, p. 22–29, jul. 2006.

TERRA, F. S.; DEMATTÊ, J. A. M.; VISCARRA ROSSEL, R. A. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis–NIR and mid-IR reflectance data. **Geoderma**, v. 255–256, p. 81–93, out. 2015.

THISSEN, U. et al. Comparing support vector machines to PLS for spectral regression applications. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 73, n. 2, p. 169–179, out. 2004.

TIPPING, E.; SOMERVILLE, C. J.; LUSTER, J. The C:N:P:S stoichiometry of soil organic matter. **Biogeochemistry**, v. 130, n. 1–2, p. 117–131, 2016.

TÓTH, G. et al. Maps of heavy metals in the soils of the European Union and proposed priority areas for detailed assessment. **Science of The Total Environment**, v. 565, p. 1054–1062, 2016.

UKALSKA-JARUGA, A. et al. The impact of exogenous organic matter on wheat growth and mineral nitrogen availability in soil. **Agronomy**, v. 10, n. 9, p. 1314, 3 set. 2020.

VAPNIK, V. **The nature of statistical learning theory. Springer science & business media.** New York: Springer-Verlag, 1999.

VASQUES, G. M. et al. Soil classification using visible/near-infrared diffuse reflectance spectra from multiple depths. **Geoderma**, v. 223–225, p. 73–78, jul. 2014.

VENEKLAAS, E. J. et al. Opportunities for improving phosphorus-use efficiency in crop plants. **New Phytologist**, v. 195, n. 2, p. 306–320, 2012.

VILLAS-BOAS, P. R. et al. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for soil analysis, part I: Review of fundamentals and chemical and physical properties. **European Journal of Soil Science**, p. 1–16, 4 nov. 2019.

VINHOLIS, M. DE M. B. et al. Economic viability of a crop-livestock integration system. **Ciência Rural**, v. 51, n. 2, 2021.

VISCARRA ROSSEL, R. A.; WALTER, C. Rapid, quantitative and spatial field measurements of soil pH using an Ion Sensitive Field Effect Transistor. **Geoderma**, v. 119, n. 1–2, p. 9–20, mar. 2004.

WANG, D. et al. Synthesized use of VisNIR DRS and PXRF for soil characterization: Total carbon and total nitrogen. **Geoderma**, v. 243–244, p. 157–167, abr. 2015.

WANG, Y.; WU, W. H. Potassium Transport and Signaling in Higher Plants. **Annual Review of Plant Biology**, v. 64, n. 1, p. 451–476, 29 abr. 2013.

WEINDORF, D. C. et al. Simultaneous assessment of key properties of arid soil by combined PXRF and Vis-NIR data. **European Journal of Soil Science**, v. 67, n. 2, p. 173–183, mar. 2016.

WIJEWARDANE, N. K. et al. Predicting Physical and Chemical Properties of US

Soils with a Mid-Infrared Reflectance Spectral Library. **Soil Science Society of America Journal**, v. 82, n. 3, p. 722–731, maio 2018.

WRUCK, F. J. et al. **Integração lavoura-pecuária: consórcios forrageiros na entressafra**. Rio Verde - GO: [s.n.].

WRUCK, F. J. . et al. **Sistema Gravataí: Consórcio de feijão-caupi com braquiárias para segunda safra (Folder)**. Rondonópolis - MT: [s.n.].

YEOMANS, J. C.; BREMNER, J. M. Carbon and nitrogen analysis of soils by automated combustion techniques. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 22, n. 9–10, p. 843–850, 11 jun. 1991.

ZHU, H. et al. Prediction of Soil Nutrients Based on Topographic Factors and Remote Sensing Index in a Coal Mining Area , China. **Sustainability**, v. 12, n. 4, p. 1–16, 2020.

4. CAPÍTULO 1: ANÁLISE DE NITROGÊNIO, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E FRAÇÕES HÚMICAS EM LATOSSOLO: UMA ABORDAGEM VIA ESPECTROSCOPIA VIS-NIR-SWIR, MIR E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

RESUMO

Comumente a classe de solos Latossolo apresenta dificuldades em relação à dinâmica de alguns elementos, como o nitrogênio e o carbono orgânico total, devido à sua constituição natural, resultando em um baixo teor de carbono, e em lixiviação das formas minerais do nitrogênio, o amônio e o nitrato. A determinação dos teores elementares em solos ocorre por meio de metodologias que empregam o uso de produtos químicos, o que ocasiona a poluição ambiental. Desse modo, alternativas aos métodos laboratoriais estão se tornando populares. Geotecnologias como sensores hiperespectrais nos comprimentos de onda Vis-NIR-SWIR, MIR e fluorescência de raios-X associados ao aprendizado de máquina, vem possibilitando uma quantificação rápida sobre diversos atributos do solo. Em suma, o objetivo do trabalho foi desenvolver modelos de calibração para a quantificação de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas em Latossolo com textura média arenosa, através dos algoritmos de aprendizado de máquina Cubist, PLSR, Random Forest e Support Vector Machine. O experimento teve início com a coleta de solo na Fazenda Experimental da Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE) coordenadas geográficas, latitude Sul 22°17'13" e longitude Oeste 51°40'34", em Presidente Bernardes/SP, em um Latossolo vermelho-amarelo distrófico argilúvico. O experimento foi conduzido em casa de vegetação climatizada durante sessenta dias, em um delineamento inteiramente casualizado, contendo duas profundidades de solo (0-20 e 80-100 cm) e quatro doses do composto nitrato de amônio (0, 100, 200 e 400 kg ha⁻¹). Foram realizadas as análises químicas para a determinação de nitrogênio inorgânico, nitrogênio total, carbono orgânico total e o fracionamento químico da matéria orgânica do solo, como também, as análises espectrais por meio das técnicas espectroscópicas Vis-NIR-SWIR, MIR, e Fluorescência de raios-X. Os resultados obtidos por análises químicas foram submetidas ao teste F no software AgroEstat. Resultados provenientes da espectroscopia, foram processados por meio do software RStudio v. 4.1.3, aplicando os algoritmos de aprendizado de máquina Cubist, PLSR, Random Forest e Support Vector Machine, para o desenvolvimento dos modelos de calibração, descrição dos espectros e correlação de Pearson. Altas dosagens de adubação nitrogenada ao solo contribuíram para o aumento dos teores de amônio, nitrato e nitrogênio total nas camadas de solo, entretanto, podem provocar uma redução nas frações húmicas nas camadas de solo. Os modelos de calibração que apresentaram melhor desempenho foram PLSR e Support Vector Machine. A análise descritiva dos dados possibilitou a identificação das bandas sensíveis aos atributos em estudo em cada comprimento de onda avaliado. A análise de correlação propôs que o uso das técnicas espectroscópicas Vis-NIR-SWIR, MIR e XRF foram eficazes na predição dos teores de nitrogênio carbono orgânico total e frações húmicas em solo de textura média arenosa. Entretanto, é importante ressaltar que cada técnica possui seu mecanismo de ação característico, o Vis-NIR-SWIR e MIR detectam o elemento com base em sobretons e tons fundamentais, enquanto o XRF se baseia no número atômico dos elementos ou na associação elementar.

Palavras-chave: Modelos de Calibração. Aprendizado de Máquina. Saúde do Solo. Fertilidade do solo. Sustentabilidade.

Analysis of organic and mineral nitrogen and total organic carbon in Oxisol: An approach using Vis-NIR-SWIR, MIR and X-ray fluorescence spectroscopy

ABSTRACT

The Oxisol soil class commonly presents difficulties in relation to the dynamics of some elements, such as nitrogen and total organic carbon, due to its natural constitution, which results in a low carbon content, and leaching of the mineral forms of nitrogen, ammonium and nitrate. The determination of elemental contents in soils occurs through methodologies that employ the use of chemical products, responsible for the digestion and quantification of the elements, which causes environmental pollution. Therefore, alternatives to laboratory methods are becoming popular. Geotechnologies such as hyperspectral sensors in the wavelengths Vis-NIR-SWIR, MIR and also X-ray fluorescence, associated with machine learning, have enabled rapid quantification of various soil attributes. In short, the objective of the work was to develop calibration models for the subsequent quantification of nitrogen and organic matter in Oxisols, using the machine learning algorithms Cubist, PLSR, Random Forest and Support Vector Machine. The experiment began with soil collection at the Experimental Farm of the Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE) geographic coordinates, South latitude 22°17'13" and West longitude 51°40'34", in Presidente Bernardes/SP, in a red-yellow dystrophic argilluvic Oxisol. The experiment was conducted in an air-conditioned greenhouse for sixty days, in a completely randomized design, containing two soil depths (0-20 and 80-100 cm) and four doses of the ammonium nitrate compound (0, 100, 200 and 400 kg ha⁻¹). Chemical analyzes were carried out to determine inorganic nitrogen, total nitrogen, total organic carbon and the chemical fractionation of soil organic matter, as well as spectral analyzes using the spectroscopic techniques Vis-NIR-SWIR, MIR, and Beam Fluorescence -X. The results obtained by chemical analyzes were subjected to the F test in the AgroEstat software. Results from spectroscopy were processed using RStudio v software. 4.1.3, applying the machine learning algorithms Cubist, PLSR, Random Forest and Support Vector Machine, for the development of calibration models, spectra description and Pearson correlation. High doses of nitrogen fertilization to the soil contributed to the increase in ammonium, nitrate and total nitrogen levels in the soil layers, however, they can cause a reduction in humic fractions in soil layers. The calibration models that performed best were PLSR and Support Vector Machine. Descriptive analysis of the data made it possible to identify bands sensitive to the attributes under study at each wavelength evaluated. The correlation analysis proposed that the use of Vis-NIR-SWIR, MIR and XRF spectroscopic techniques were effective in predicting the contents of total organic carbon nitrogen and humic substances in soil with a medium sandy texture. However, it is important to highlight that each technique has its characteristic mechanism of action, Vis-NIR-SWIR and MIR detect the element based on overtones and fundamental tones, while XRF is based on the atomic number of the elements or elemental association.

Keywords: Calibration models. Machine learning. Soil health. Soil fertility. Sustainability

4.1. INTRODUÇÃO

O uso sustentável do solo é uma prática indispensável para a longevidade de solos agrícolas tropicais, devido à dificuldade em manter o estoque e a qualidade da matéria orgânica nos sistemas de produção (SALES *et al.*, 2017). Os Latossolos, assim denominados no sistema brasileiro de classificação de solos, são considerados solos intemperizados e de baixa fertilidade que ocupam 7,5% do solo global, 23% dos trópicos (MICHÉLI *et al.*, 2006), e mais de 60% dos solos brasileiro (SANTOS *et al.*, 2019).

Esta classe de solo é composta por minerais argilosos 1:1 como a Caulinita, e óxidos de Al e Fe como a Gibbsita, Hematita e Goethita (SCHAEFER; FABRIS; KER, 2008). Devido às suas particularidades, os latossolos apresentam desafios para a obtenção de um manejo sustentável, necessitando compreender suas propriedades intrínsecas, para estabelecer práticas agrícolas que preservem o meio ambiente (AZEVEDO *et al.*, 2022).

A implementação de práticas conservacionistas como plantio direto, rotação de culturas, entre outras (DERPSCH *et al.*, 2014), resulta na concentração de resíduos vegetais sobre a superfície do solo, proporcionando benefícios não só ao solo como também à água, contribuindo com a melhoria nas propriedades físicas, químicas e biológicas do sistema (RAPHAEL *et al.*, 2016), em especial às frações de carbono (C) e nitrogênio (N) presentes no solo (RIGON; FRANZLUEBBERS; CALONEGO, 2020).

A matéria orgânica do solo (MOS), proveniente de resíduos de culturas, é composta por frações humificadas, denominadas de frações húmicas, que caracterizam 85% do carbono orgânico total (COT) presente na MOS (SALES *et al.*, 2017). O carbono orgânico total consiste na fração de carbono armazenado na matéria orgânica, o qual representa 58% da MOS. As frações da MOS são relevantes para a qualidade ambiental, devido sua representatividade no estoque global de carbono (RAMESH *et al.*, 2019).

Além de contribuir para o sequestro de carbono no solo, a MOS também agrega outros nutrientes do solo como o nitrogênio (BOJKO; KABALA, 2017). O N é um dos nutrientes essenciais e mais requeridos pelas plantas sendo considerado de extrema importância nos processos de síntese de proteínas, nucleotídeos, ácidos

nucleicos, alcaloides, bem como na clorofila, além de ser fator chave no ciclo da fotossíntese (BLOCH *et al.*, 2020).

Apesar de ser abundante na atmosfera, 95% do N encontra-se no solo em forma orgânica (VIEIRA, 2017). Além do N orgânico, existem também formas inorgânicas minerais, compostas por amônio, nitrito e nitrato (XU; FAN; MILLER, 2012). Embora seus teores no solo sejam bem menores do que a fração orgânica, a inorgânica é de grande importância para a nutrição das plantas e em vários processos relacionados ao ciclo do nitrogênio (VIEIRA, 2017).

No ano de 2020, o Brasil consumiu aproximadamente 5,3 milhões de toneladas de N (PNF, 2021). Tal fato ressalta a relevância da adubação nitrogenada ao solo para o aumento de produtividade. No entanto, ainda paira uma grande dúvida em relação à definição das doses a serem aplicadas, pois o uso indiscriminado de adubo nitrogenado nas formas de amônio e ureia ocasionam a acidificação do solo (CAIRES *et al.*, 2015), além de perdas pelos processos de volatilização, lixiviação e desnitrificação (FERNANDEZ *et al.*, 2020), causando prejuízos tanto para o produtor rural quanto para o sistema de cultivo.

Comumente a avaliação da disponibilidade de C e N no solo é realizada através de métodos químicos. Entretanto, há restrições quanto ao procedimento químico, pelo fato de não levar em conta a mineralização e a imobilização do elemento, os quais ocorrem durante o processo de decomposição da matéria orgânica (JENKINSON, 1968), além de aumentar o tempo de liberação do resultado, no caso de utilização dos métodos tradicionais de determinação nos laboratórios de rotina comercial.

Em vista disso, a adesão de geotecnologias vem proporcionando alternativas para avaliar atributos do solo, otimizando o tempo, diminuindo custos e elevando a quantidade de amostras avaliadas (BENEDET *et al.*, 2020a). Uma delas é a aprendizagem de máquina supervisionada, onde o conjunto de dados de entrada é dividido em conjunto de dados de treinamento e teste. Os algoritmos de aprendizado de máquina frequentemente utilizados para a predição de atributos do solo são PLSR, Cubist, Random Forest e Support Vector Machine (MAHESH, 2020).

Em conjunto com a aprendizagem de máquina, as técnicas espectroscópicas como Vis-NIR-SWIR, MIR e Fluorescência de raio-X vem sendo cada vez mais utilizadas para agregar às análises de solo feitas em laboratórios, com aplicações voltadas à vários aspectos da ciência do solo (RIBEIRO *et al.*, 2017; SILVA *et al.*,

2016; SKOOG; LEARY, 1992). Dessa forma, contribuindo para a redução de produtos químicos, agilidade no processo e preservação da amostra.

A importância da associação de técnicas espectroscópicas à predição de nitrogênio e carbono orgânico total em classes de solo como os latossolos, se torna fundamental, tendo em vista os onerosos métodos químicos para a predição destes componentes no solo, como também, a incontestável necessidade em avaliar seus teores para fornecer um manejo adequado e reduzir perdas de nitrogênio no sistema solo-atmosfera (WITHEETRIRONG *et al.*, 2011).

A hipótese desta pesquisa é de que o uso de técnicas espectroscópicas em associação ao aprendizado de máquina, possibilite a construção de um modelo preditivo para os componentes amônio, nitrato, nitrogênio total, carbono orgânico total e as frações húmicas, para a classe de solo Latossolo de textura média arenosa.

Sendo assim, o objetivo do trabalho foi desenvolver modelos de calibração para a quantificação de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas em Latossolo com textura média arenosa, através dos algoritmos de aprendizado de máquina Cubist, PLSR, Random Forest e Support Vector Machine.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. Descrição do local de coleta do solo

A área de estudo está situada na Fazenda experimental da Universidade do Oeste Paulista – UNOESTE, em Presidente Bernardes/SP, localizada segundo as coordenadas geográficas, latitude sul 22°17'13" e longitude oeste 51°40'34" (Figura 1). No local encontra-se um experimento já existente, implantado no ano de 2014, que consiste em um sistema de consórcio, composto pela forrageira *Megathyrsus maximum* cv. Mombaça e as leguminosas Feijão Guandu (*Cajanus cajan*) e *Macrotyloma axillare* cv. Java (Figura 1).

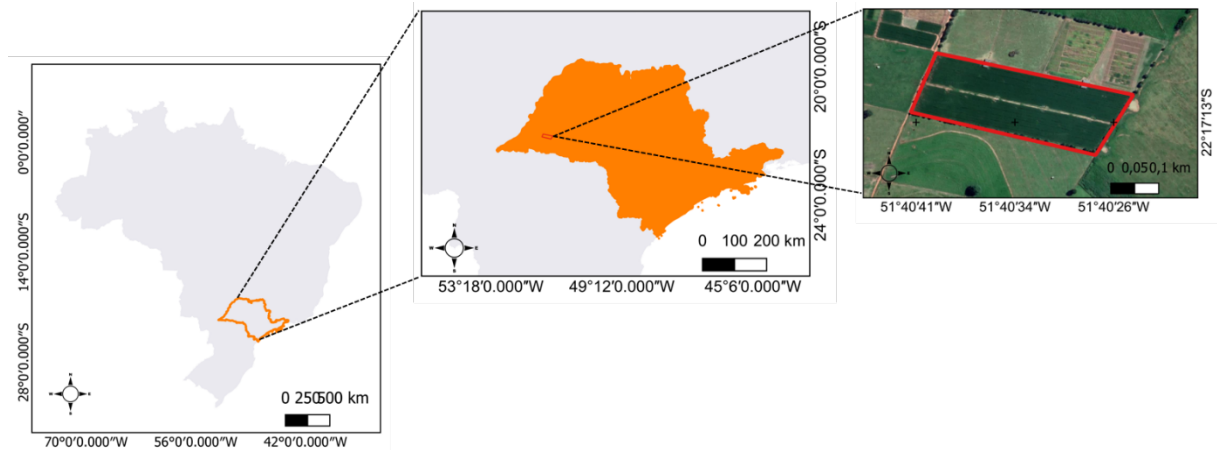


Figura 1. Vista da área experimental

O solo é classificado como Latossolo vermelho-amarelo distrófico argilúvico (EMBRAPA, 2018), e o clima regional, segundo a classificação de Köppen e Geiger, (1928), é do tipo Cwa, com temperatura média anual de 25°C e regime pluviométrico descrito por dois períodos distintos, sendo um chuvoso, de outubro a março, e outro de baixa pluviosidade que compreende de abril a setembro.

A coleta de solo para dar início ao desenvolvimento dos modelos preditivos foi realizada nesta área, no entanto, em uma parcela em pousio, livre de manejo. Foram coletadas com o auxílio de um trado, amostras compostas de solo nas camadas de 0-20 e 80-100 cm, em dois pontos da parcela. Nas amostras foram realizadas a análise dos parâmetros químicos, segundo a metodologia de Raij *et al.* (2001), e a caracterização granulométrica conforme a metodologia da EMBRAPA (2017) (Tabela 1).

Tabela 1. Análise química e granulométrica do solo área experimental

Prof. (cm)	pH (CaCl ₂)	M.O (g dm ⁻³)	P -- (mg dm ⁻³) --	S --	Al ³⁺ -----	H+Al (mmol _c dm ⁻³)	K	Ca	Mg	SB	CTC	V (%)
0-20	5,0	17,6	4,2	2,8	0	21,1	1,8	15,8	9,4	27	48,2	56
80-100	4,1	11,7	2,0	22,7	2	21,6	0,8	3,3	4,6	8,7	30,3	28
Prof. (cm)	Granulometria (g.kg ⁻¹)			Classe Textural								
	Areia	Silte	Argila									
0-20	770,9	53,9	175,2	Média Arenosa								
80-100	706,2	63,3	230,5	Média Arenosa								

M.O. matéria orgânica; C_T carbono total; SB soma de bases; CTC capacidade de troca de cátions; V saturação por bases; ^m saturação por alumínio.

4.2.2. Delineamento experimental e determinação dos tratamentos

A calibração com doses de nitrogênio em amostras de solo destinadas às análises espectroscópicas, seguiu o delineamento experimental definido inteiramente casualizado, sendo duas profundidades de coleta de solo, 0-20 e 80-100 cm, e quatro doses crescentes de 0, 100, 200 e 400 kg ha⁻¹ do composto químico mineral nitrato de amônio, constituído por 34% de N (50% N-nítrico e 50% N-amoniaco) com dez repetições, totalizando 80 amostras.

A correção do solo ocorreu com base nos parâmetros químicos apresentados na Tabela 1, com a aplicação de Dologesso Massari® conforme a recomendação técnica descrita no Boletim Técnico N° 100 (1997), o que resultou na recomendação para a elevação da saturação por bases das amostras a 70%.

$$NC = \frac{CTC(V2 - V1)}{10 PRNT}$$

Na qual:

NC: Necessidade de calcário (t/ha⁻¹);

CTC: Capacidade de troca de cátions do solo (mmol_c/dm³);

V2: Saturação por bases desejada (%)

V1: Saturação por base do solo fornecida no laudo de análise (%)

PRNT: Poder Relativo de Neutralização Total (%).

Assim foram aplicados 7,6g para a amostra composta da camada de 0-20, e 13g nas amostras de 80-100 cm. As amostras compostas referentes a cada camada de solo, foram colocadas em copos plásticos com capacidade de 300mL (aproximadamente 360g de solo). Essas amostras foram umedecidas até sua

capacidade de campo e armazenadas pelo período de 30 dias em casa de vegetação climatizada (CARVALHO, 2021), situada no campus II da UNOESTE.

Transcorrido o período de reação do calcário, foram aplicadas as doses do fertilizante nitrato de amônio. Logo, as amostras devidamente identificadas foram novamente umedecidas até sua capacidade de campo e armazenadas em casa de vegetação climatizada durante 30 dias (ROCHA *et al.*, 2008). Ao final desse período, cada amostra teve o seu conteúdo dividido em duas partes, sendo 180g para realizar as análises espectrais, e 180g para as análises de determinação de nitrogênio e carbono orgânico total.

O conteúdo de solo destinado à determinação de nitrogênio inorgânico e total, carbono orgânico total e o fracionamento químico da matéria orgânica foram armazenados em freezer com temperatura de -15°C , logo após a retirada dos copinhos. Dessa forma, se mantiveram preservados os teores de nitrogênio inorgânico até o início das análises laboratoriais (MATTOS JUNIOR; CANTARELLA; RAIJ, 1995).

A parcela destinada às análises espectroscópicas foi seca em estufa de ventilação forçada à temperatura de 45°C por 24 horas (BELLINASSO; DEMATTÊ; ROMEIRO, 2010). Para o espectrorradiômetro Vis-NIR-SWIR e o espectrômetro XRF as amostras de solo foram peneiradas em malha de 2,00 mm (9 mesh) (ROSIN *et al.*, 2022). Em MIR, as amostras foram peneiradas em malha de $150\mu\text{m}$ (100 mesh) (SILVERO *et al.*, 2020).

4.2.3. Análises químicas

4.2.3.1. Determinação da matéria orgânica e carbono orgânico total do solo

Na determinação do teor matéria orgânica do solo, foram utilizadas 2g de solo de cada amostra, as quais foram peneiradas em peneira de 0,250 mm (60 mesh).

O procedimento foi realizado pelo método de Matos *et al.* (2017), adaptado de Yeomans e Bremner (1988). A quantidade de C orgânico foi calculada com base no volume da solução de Sal de Mohr gasto na titulação da amostra (V), do branco aquecido (V_{ba}) e do branco não aquecido (V_{bn}), segundo as equações:

$$A = \left[\frac{(Vba - Vam)(Vbn - Vba)}{Vbn} \right] + (Vba - Vam)$$

Em que:

Vba: volume gasto na titulação do branco controle com aquecimento (ml);

Vbn: volume gasto na titulação do branco controle sem aquecimento (ml);

Vam: volume gasto na titulação da amostra (ml).

$$Corg (g kg^{-1}) = \frac{(A)(M)(R)(1000)}{Mam}$$

Em que:

M: molaridade do sulfato ferroso (mol l⁻¹);

R: 3, constante referente ao número de mols de Cr₂O₇⁻; que reage com Fe²⁺ (1/6) multiplicado pelo número de mols de Cr₂O₇⁻ que reage com o C (3/2), multiplicado pela massa atômica do C (12).

1000: fator de conversão de unidade (mg mg⁻¹ para g kg⁻¹)

M_{am}: massa da amostra (mg).

4.2.3.2. Fracionamento químico da matéria orgânica e quantificação de carbono nas frações

Para a extração das frações húmicas e quantificação do carbono orgânico em cada fração, foi utilizada a metodologia descrita por Matos *et al.* (2017), adaptado de Yeomans e Bremner (1988).

O cálculo do teor de carbono orgânico nas frações húmicas e fúlvicas teve como base o volume da solução de Sal de Mohr gasto na titulação da amostra (V), do branco aquecido (Vba) e do branco não aquecido (Vbn), segundo as equações:

$$A_{FAF,FAH} = \left[\frac{(Vba - Vam)(Vbn - Vba)}{Vbn} \right] + (Vba - Vam)$$

Sendo:

Vba: volume gasto na titulação do branco controle com aquecimento (ml);

Vbn: volume gasto na titulação do branco controle sem aquecimento (ml);
 Vam: volume gasto na titulação da amostra (ml).

$$CO_{FAF,FAH} (g\ kg^{-1}) = \frac{(A)(M)(R)(1000)(V_{total})}{(V_{aliquota})(M_{amostra})}$$

Em que:

M: molaridade do sulfato ferroso ($mol\ l^{-1}$);

R: 3, constante referente ao número de mols de $Cr_2O_7^{2-}$; que reage com Fe^{2+} (1/6) multiplicado pelo número de mols de $Cr_2O_7^{2-}$ que reage com o C (3/2), multiplicado pela massa atômica do C (12).

1000: fator de conversão de unidade ($mg\ mg^{-1}$ para $g\ kg^{-1}$)

V_{total} : volume total obtido com a extração de cada fração (ml)

$V_{aliquota}$: volume de extrato utilizado para a determinação do C (ml)

$M_{amostra}$: refere-se à quantidade de solo utilizada na extração das frações húmicas (mg).

Para o cálculo do teor de carbono orgânico na fração húmica teve como base o volume da solução de Sal de Mohr gasto na titulação da amostra (V), do branco aquecido (Vba) e do branco não aquecido (Vbn), segundo as equações:

$$A_{FH} = \left[\frac{(Vba - Vam)(Vbn - Vba)}{Vbn} \right] + (Vba - Vam)$$

Sendo:

Vba: volume gasto na titulação do branco controle com aquecimento (ml);

Vbn: volume gasto na titulação do branco controle sem aquecimento (ml);

Vam: volume gasto na titulação da amostra (ml).

$$CO_{FH} (g\ kg^{-1}) = \frac{(A)(M)(R)(1000)}{M_{amostra}}$$

Em que:

M: molaridade do sulfato ferroso (mol l^{-1});

R: 3, constante referente ao número de mols de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; que reage com Fe^{2+} (1/6) multiplicado pelo número de mols de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ que reage com o C (3/2), multiplicado pela massa atômica do C (12).

1000: fator de conversão de unidade (mg mg^{-1} para g kg^{-1})

M_{am} : massa da amostra (mg).

4.2.3.3. Determinação do teor de nitrogênio inorgânico

Para a determinação das formas inorgânicas de N (NH_4^+ e NO_3^-) no solo, foram coletados 5 cm^3 de solo de cada amostra armazenada, o qual foi determinado conforme a metodologia de Cantarella e Trivelin (2001).

Após a extração, destilação e titulação das amostras, o cálculo para quantificação do nitrogênio inorgânico, em mg kg^{-1} , foi obtido pela equação:

$$N_{\text{inorgânico}} (\text{mg kg}^{-1}) = \frac{[(V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}} - V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}) \times F_{\text{ácido}} \times V_{\text{total}} \times 1000]}{(V_{\text{destilado}} \times M_{\text{solo}})}$$

Onde:

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}}$ e $V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}$: são os volumes de ácido sulfúrico, em mL, gastos nas titulações das amostras e das provas em branco;

$F_{\text{ácido}}$: é o fator do ácido sulfúrico, em mg N mL^{-1} de ácido

V_{total} : é o volume, em mL, do extrato de KCL;

1000 (g kg^{-1}) é o fator para converter g para kg.

$V_{\text{destilado}}$: é o volume, em mL, da alíquota do extrato de KCL destilado;

M_{solo} : Massa do solo em grama.

4.2.3.4. Determinação do teor de nitrogênio total

Para a determinação do nitrogênio total no solo, foi coletada 1g de solo de cada amostra e o procedimento realizado ocorreu de acordo com a metodologia descrita por Cantarella e Trivelin (2001).

Após a digestão, destilação e titulação das amostras, o cálculo para a quantificação do nitrogênio total, em mg kg^{-1} , foi obtido por meio da equação:

$$N_{Total} (\text{mg kg}^{-1}) = \frac{[(V_{H_2SO_4 \text{ amostra}} - V_{H_2SO_4 \text{ branco}}) \times F_{\text{ácido}} \times V_{total} \times 1000]}{(V_{destilado} \times M_{solo})}$$

Onde:

$V_{H_2SO_4 \text{ amostra}}$ e $V_{H_2SO_4 \text{ branco}}$: são os volumes de ácido sulfúrico, em mL, gastos nas titulações das amostras e das provas em branco;

$F_{\text{ácido}}$: é o fator do ácido sulfúrico, em mg N mL^{-1} de ácido

V_{total} : é o volume, em mL, do extrato de digestão;

1000 (g kg^{-1}) é o fator para converter g para kg.

$V_{destilado}$: é o volume, em mL, da alíquota do extrato destilado;

M_{solo} : Massa do solo em grama.

4.2.4. Análises Espectroscópicas

As leituras espectrais realizadas nesse trabalho foram executadas no Departamento de Ciência do solo na Escola superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP Piracicaba, com o auxílio do Grupo de Geotecnologias em Ciência do Solo – GEOCIS, sob a supervisão do Prof. Dr. José A. M. Demattê.

4.2.4.1. Análise espectroscópica no Visível, Infravermelho Próximo e Infravermelho de Ondas Curtas (Vis-NIR-SWIR)

A análise foi desenvolvida conforme a metodologia descrita por Bellinaso; Demattê; Romeiro (2010), na qual, as amostras de solo foram secas em estufa de ventilação forçada à temperatura de 45°C durante 24h. Posteriormente foram moídas e peneiradas em peneira de malha de 2 mm (9 mesh), e depositadas na

porção de 5g em placas de Petri, nivelando a superfície da amostra para reduzir relevos (Figura 2a).

Os dados espectrais foram obtidos através do espectrorradiômetro FieldSpec3 (Analytical Spectral Devices, Boulder, CO, EUA), usando os comprimentos de onda de 350-2500 nm. As amostras foram posicionadas sobre uma plataforma de suporte situada a 8 cm da fibra óptica, tendo como fonte de iluminação duas lâmpadas halógenas de 50 W, espaçadas uma da outra angularmente à 90°. A distância das duas lâmpadas até o suporte com a amostra, mede 35 cm, formando um ângulo zenital de 30° e a calibração do equipamento foi realizada a cada 20 minutos, com base em uma referência de branco absoluto, através de uma placa de reflexão Spectralon® (Labsphere Inc, North Sutton, EUA) que acompanha o aparelho. Esse material oferece refletância próxima de 100% na faixa do visível e infravermelho próximo (350-2500 nm). Os espectros de refletância de cada amostra, foram alcançados através da média de 100 leituras efetuadas automaticamente pelo sensor (FRANCESCHINI *et al.*, 2013).

4.2.4.2. Análise espectroscópica no Infravermelho Médio (MIR)

A análise foi realizada conforme a metodologia descrita por Silvero *et al.* (2020), na qual, as amostras de solo foram secas em estufa de ventilação forçada à 45°C durante 24h e posteriormente peneiradas em malha de 150µm (100 mesh) para a obtenção de partículas de solo menores. Os espectros de refletância foram obtidos através do espectrômetro Alpha Sample Compartment RT-DLaTGS ZnSe (Bruker Optik GmbH), equipado com acessório para a aquisição de refletância difusa (DRIFT). O sensor detém um laser HeNe localizado dentro internamente ao equipamento, e um padrão de calibração para cada comprimento de onda. Apresenta um feixe de KBr, permitindo que uma alta amplitude da radiação incidente, penetre na amostra de solo. A obtenção dos espectros ocorre na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} (2.500-25.000 nm) com resolução espectral de 2 cm^{-1} e 32 varreduras por minuto por espectro. Para a calibração, uma placa de referência de ouro foi utilizada como padrão a cada quatro medições (Figura 2b). Foram utilizadas para a realização da análise uma porção de 1g de solo.

4.2.4.3. Análise espectroscópica em Fluorescência de raio-X (XRF)

Aproximadamente 15g das amostras foram acondicionadas em saco de polietileno de 20 μ m e submetida à análise em plataforma com proteção aos raios-X emitidos pelo equipamento. As amostras de solo foram analisadas no modo “Soil”, conforme a metodologia descrita por Rosin *et al.* (2022), na qual, as amostras de solo foram secas em estufa de ventilação forçada à 45°C por 24h, e posteriormente peneiradas em malhas de 2 mm (9 mesh).

As leituras foram obtidas através do espectrômetro portátil de fluorescência de raio-X Olympus Delta Professional (Olympus, EUA), que contém dois modos de excitação (Figura 2c). O primeiro EM emprega 40 keV, 91,1 μ A, e está equipado com um filtro de alumínio de 2 mm, sendo mais adequado para quantificar os elementos: vanádio, cromo, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, tungstênio, mercúrio, arsênico, chumbo, bismuto, rubídio, urânio, estrôncio, zircônio, ítrio e molibdênio e secundariamente: titânio e manganês. O segundo EM emprega 10 keV e 80,5 μ A, o que beneficia o sinal dos elementos leves, principalmente o magnésio, alumínio e silício) e quantifica os elementos: magnésio, alumínio, silício, fósforo, enxofre, cloro, cálcio, titânio e manganês. O equipamento é fornecido com um ânodo de raios-X de prata de 50 keV e um detector de desvio de silício, possuindo 2.048 canais. Acompanha métodos de calibração provenientes de fábrica, denominados “Soil” e “Geochem” que atuam de forma independente e fazem a leitura de vários elementos.

4.2.5. Análise dos dados

Após as leituras espectrais, os dados foram extraídos e tabulados em planilhas do Excel, junto aos respectivos dados das análises químicas de determinação de nitrogênio e carbono orgânico total. Os algoritmos de aprendizado de máquina utilizados foram, Cubist, Regressão por Mínimos Quadrados Parciais, do inglês “Partial Least Squares Regression (PLSR)”, Randon Forest (RF) e Support Vector Machine (SVM). Esses algoritmos foram selecionados devido ao seu recorrente uso em estudos para elaborar modelos preditivos, a partir de bibliotecas espectrais de solo MIR e NIR (DANGAL *et al.*, 2019; DEISS *et al.*, 2020).

Do total de amostras, 70% foram selecionadas aleatoriamente para treinamento e 30% para teste, realizando a validação cruzada dos dados. Esse processo estatístico foi repetido 50 vezes, gerando uma média nos valores das métricas. Os algoritmos foram executados por meio dos pacotes pls e Caret,

alternando o método para cada algoritmo, sendo “svm”, “cubist” e “rf” no software RStudio® v. 4.1.3, (Figura 2d). A relação entre os valores observados e previstos foi avaliada por meio das métricas como, o coeficiente de determinação (R^2), pela raiz do erro quadrático médio (RMSE) e pela razão de desempenho para a distância interquartil (RPIQ). O R^2 indica o quanto da variação da variável resposta pode ser explicada pelas variáveis preditivas que constituem o modelo preditivo. O RMSE calcula o erro médio entre os valores observados e previstos, quanto menor for esta variável, melhor será o modelo. O RPIQ com valores elevados aponta uma alta concentração de estimativas em torno das médias condicionais (FARIA *et al.*, 2023).

Os desempenhos dos modelos gerados foi avaliado conforme Terra, Demattê e Viscarra Rossel (2015), que os classificaram baseado nos valores de R^2 , sendo modelos com $R^2 \geq 0,75$: modelo bem ajustados para prever com precisão as propriedades do solo; entre R^2 0,75-0,50 modelos satisfatórios que podem ser melhorados; e $R^2 \leq 0,50$: modelos não significativos, sem capacidade de previsão.

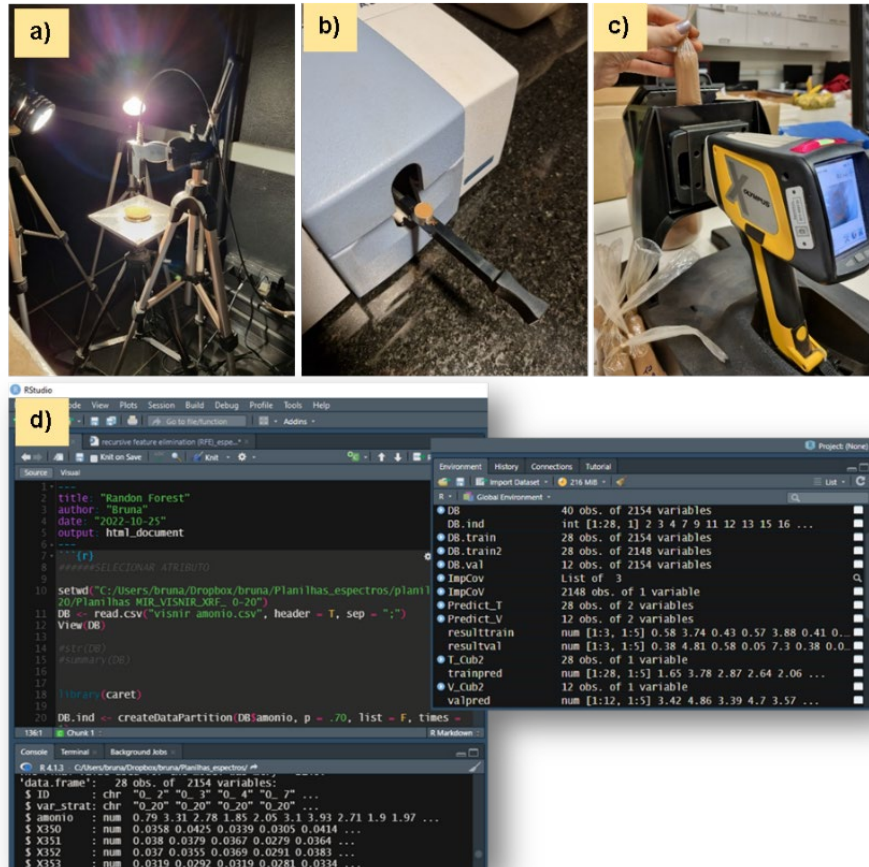


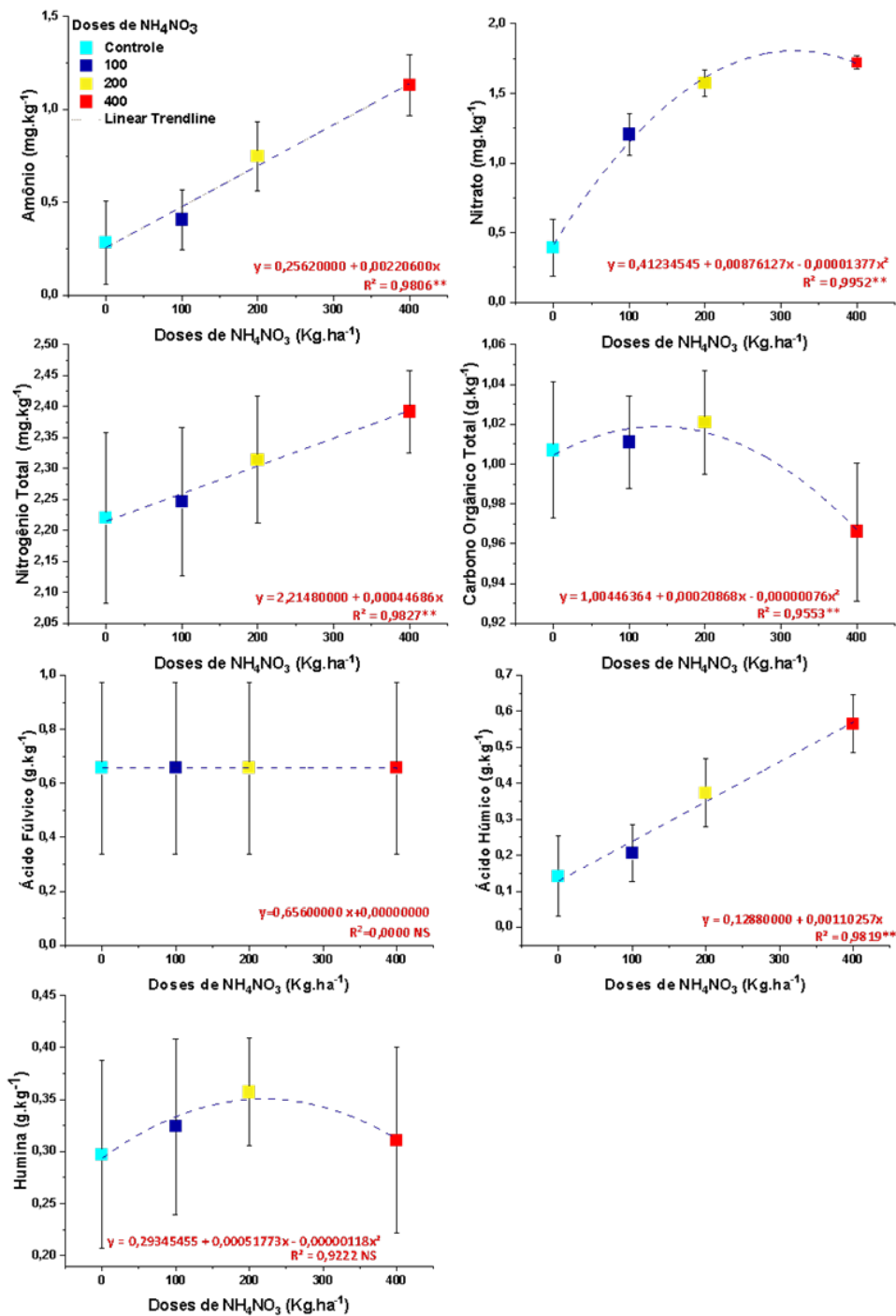
Figura 2. a) Leitura de amostra em Vis-NIR-SWIR; b) Leitura de amostra em MIR; c) Leitura de amostra em XRF; d) Execução dos algoritmos no software RStudio.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Análise estatística dos dados laboratoriais

Avaliando o solo na camada de 0-20 cm, a análise de variância para a regressão polinomial revelou interações significativas ($p < 0,05$) entre as doses de nitrato de amônio e as variáveis amônio, nitrato, nitrogênio total, carbono orgânico total e ácido húmico.

Os fatores amônio, nitrato, nitrogênio total e ácido húmico apresentaram aumento no teor com a dose de 400 kg ha^{-1} . Já para carbono orgânico total, houve uma queda nos teores ao se aproximarem da dosagem de 400 kg ha^{-1} . Nota-se também, que não houve interações significativas para os componentes ácido fúlvico e húmico ($p > 0,05$) (Figura 3).

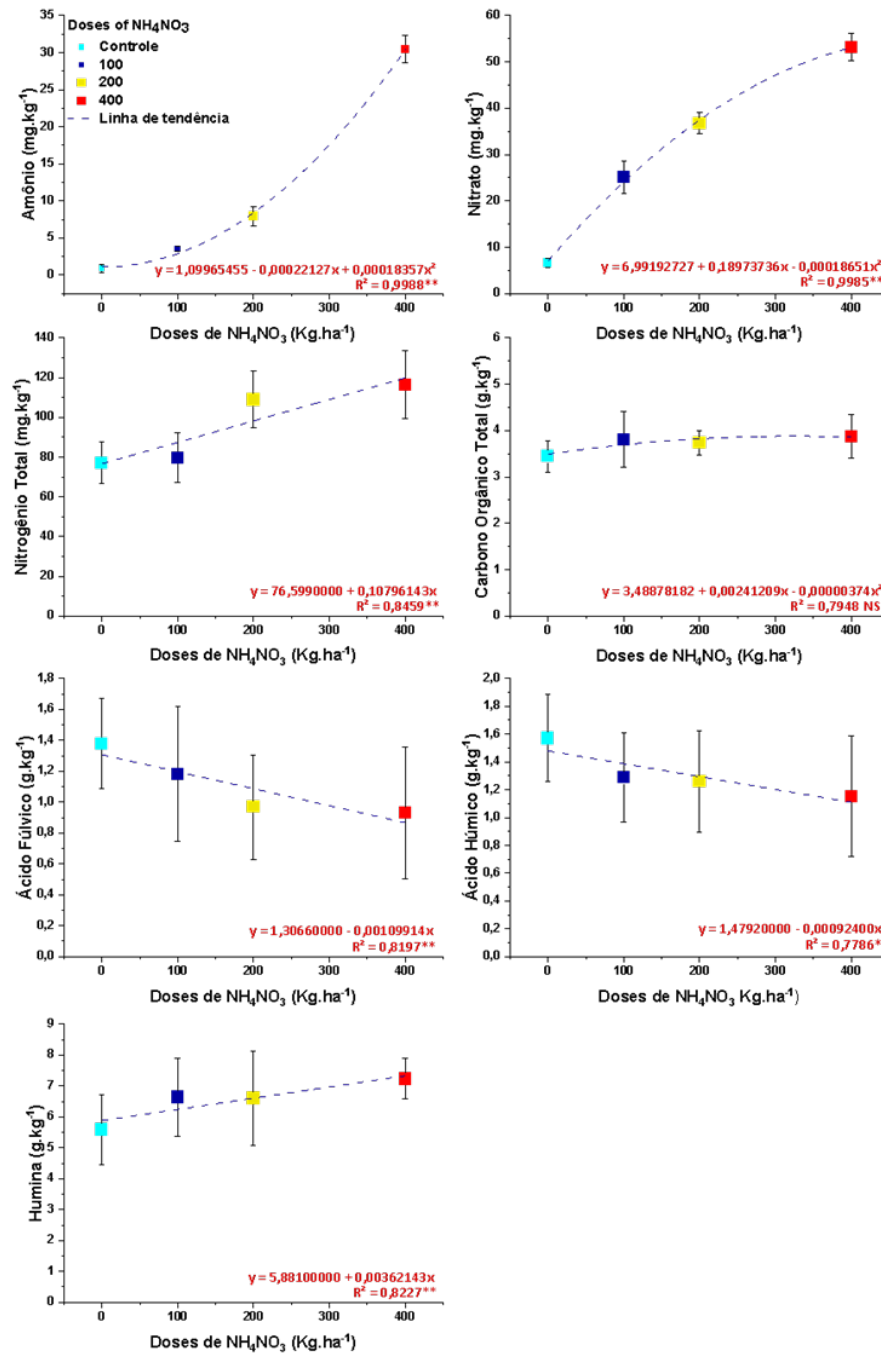


** Significativo à 1% de probabilidade pelo teste F. ^{NS} Não Significativo à 5% de probabilidade pelo teste F.

Figura 3. Gráficos de regressão polinomial em função de doses crescentes de nitrato de amônio (NH_4NO_3) em solo da camada de 0-20 cm.

Na camada de solo de 80-100 cm a análise de variância para a regressão polinomial apontou interações significativas ($p < 0,05$) entre as doses de nitrato de amônio e as variáveis amônio, nitrato, nitrogênio total, e as frações húmicas, ácidos fúlvico, húmico e humina (Figura 4). Os teores de amônio, nitrato, nitrogênio total e

humina, apresentaram respostas crescentes em relação ao aumento da dose do fertilizante. Em contrapartida os teores dos ácidos fúlvico e húmico, diminuíram conforme a dose foi elevada. Seguindo a análise estatística, o teor de carbono orgânico total não respondeu significativamente às doses de nitrato de amônio ($p > 0,05$).



**Significativo à 1% de probabilidade pelo teste F. * Significativo à 5% de probabilidade pelo teste F. ^{NS} Não significativo à 5% de probabilidade pelo teste F.

Figura 4. Gráficos de regressão polinomial em função de doses crescentes de nitrato de amônio (NH_4NO_3) em solo da camada de 80-100 cm.

Os teores de amônio, nitrato e nitrogênio total na camada de 0-20 cm apresentaram aumento em relação a dose máxima de nitrato de amônio ao solo (Figura 3). Comportamento semelhante ocorreu na camada de 80-100 cm, no entanto, com teores mais elevados (Figura 4). Resultados semelhantes foram encontrados por Zhong; Yan e Shangguan, (2015) onde os teores de amônio, nitrato e nitrogênio total na camada de 0-20 cm de solo foram elevados conforme o aumento da dose do fertilizante à base de ureia. Relataram também, que na camada de 20-200 cm de solo, os teores de amônio, nitrato e nitrogênio total apresentaram um aumento significativamente alto em relação à camada de 0-20 cm. O nitrogênio orgânico está presente naturalmente nos solos através da ureia constituinte da urina de mamíferos, por meio da degradação do aminoácido arginina e do ácido úrico, excretado por pássaros, répteis e os insetos terrestres, pela fixação biológica realizada por rizobactérias, entre outras formas (VIEIRA, 2017). Nesse sentido, a aplicação de nitrato de amônio neste estudo pode ter somado ao teor de nitrogênio residual já existente no solo. Entende-se que o nitrogênio orgânico presente naturalmente no solo, ao sofrer a mineralização, sendo convertido à amônio e nitrato, possa ter sofrido lixiviação, dada as particularidades dos íons e do solo, acumulando na camada mais profunda, o que pode ter ocasionado esses resultados (Figuras 3 e 4). O amônio e o nitrato são as principais frações inorgânicas de nitrogênio no solo e são formas assimiláveis pelas plantas, representando a disponibilidade de nitrogênio (ZHONG; YAN; SHAGGUAN, 2015). O teor de amônio normalmente é inferior ao teor de nitrato, pelo fato de ser facilmente convertido à nitrato. E o nitrato, assim como a maioria dos solos, possui carga negativa, o que dificulta sua retenção no solo, sendo considerada a fração dominante de nitrogênio lixiviado (DI; CAMERON, 2002).

O incremento no teor de ácido húmico na profundidade de 0-20 cm (Figura 3), e a redução de ácido fúlvico e húmico na profundidade de 80-100cm (Figura 4), pode estar atrelado ao teor de nitrogênio no solo. Altas doses de fertilizantes nitrogenados alteram as frações de carbono e nitrogênio no solo, podendo afetar de forma direta ou indireta os ácidos fúlvicos e húmicos. (SONG *et al.*, 2014). Em um estudo Kou e colaboradores (2022) avaliaram o índice de qualidade dos ácidos húmicos e fúlvicos sob a dose de 300 kg ha⁻¹ de nitrogênio ureia, e observaram que a alta dose reduziu o peso molecular e degradou a fração fúlvica. Assim, os autores explicam que a fração fúlvica é mais sensível às altas doses de nitrogênio, em

relação à fração húmica e isso ocorre devido a composição estrutural dos ácidos fúlvicos e húmicos. Ácidos húmicos possuem a maior parte de sua composição estrutural formada por substâncias aromáticas, o que promove maior estabilidade no solo, em contrapartida os ácidos fúlvicos são estruturalmente constituídos por mais substâncias alifáticas do que aromáticas, sendo menos estáveis e mais facilmente degradadas no solo (RANATUNGA *et al.*, 2017). Ainda de acordo com Kou *et al.* (2022), altas dosagens de nitrogênio ao solo desequilibram a comunidade bacteriana, o que também provoca mudanças no grau de humificação dos ácidos.

O conteúdo de carbono orgânico total do solo na camada de 0-20 cm diminuiu (Figura 3). Cusack *et al.* (2011) relataram o aumento da biomassa microbiana no solo em resposta a adubação nitrogenada, resultando em maior decomposição da matéria orgânica e reduções no teor de carbono orgânico, o que levou ao decréscimo de carbono orgânico total. Alguns estudos afirmam que a adubação nitrogenada não influencia positiva ou negativamente ao teor de carbono orgânico total do solo (TAN; ZHOU; LIU, 2013), no entanto, a decomposição do carbono orgânico associado a adição de fertilizantes nitrogenados, reflete na redução do teor de carbono orgânico total e isso pode estar relacionado ao nível de proteção físico-química (oclusão agregada e associação mineral) do carbono orgânico (TAN *et al.*, 2017).

A oclusão agregada é relativamente fraca na proteção do carbono orgânico na fração macroagregada (SIX; PAUSTIAN, 2014), tornando-o suscetível ao ataque dos microrganismos (TAN *et al.*, 2017). Em contrapartida, a resistente proteção química promovida pela associação mineral decorrente da associação entre compostos orgânicos e minerais, torna o acesso pelos microrganismos ao carbono orgânico dificultoso (KLEBER *et al.*, 2015). Ainda de acordo com Tan *et al.* (2017) a resposta dos teores de carbono orgânico às doses de nitrogênio está associada a natureza da proteção físico-química, e não à composição bioquímica dos substratos orgânicos.

4.3.2. Avaliação do desempenho dos modelos de calibração para Vis-NIR-SWIR, MIR e XRF

Os valores de calibração para o conjunto de amostras coletadas da profundidade de 0-20 cm profundidade de solo estão listados na (Tabela 2). Os dados foram utilizados para avaliar o desempenho dos modelos, bem como dos comprimentos de onda aplicados.

O modelo de regressão SVM gerou coeficientes de determinação (R^2) satisfatórios e adequados dentro da escala de classificação (TERRA; DEMATTÊ; VISCARRA ROSSEL, 2015). Quanto aos comprimentos de onda estudados, o Vis-NIR-SWIR exibiu predições satisfatórias para amônio (R^2 0,53) e nitrato (R^2 0,82), e XRF para nitrato (R^2 0,53).

Tabela 2. Modelos de calibração para a quantificação de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas, em amostras de solo na camada de 0-20, aplicando os algoritmos de aprendizado de máquina Cubist, PLSR, Random Forest e Support Vector Machine

CUBIST								
CALIBRAÇÃO								
		AMÔNIO	NITRATO	N. TOTAL	C.O.T.	FULVICO	HUMICO	HUMINA
Vis-NIR-SWIR	R^2	0,52	0,38	0,19	0,09	0,16	0,08	0,07
	RMSE	3,90	18,16	60,04	1,15	0,54	0,48	0,71
	RPIQ	0,23	0,86	0,58	0,5	0,58	0,56	0,3
MIR	R^2	0,04	0,23	0,16	0,09	0,20	0,08	0,10
	RMSE	5,21	19,51	58,59	0,87	0,45	0,39	0,67
	RPIQ	0,18	0,87	0,89	0,72	0,51	0,42	0,31
XRF	R^2	0,12	0,11	0,09	0,10	0,09	0,08	0,07
	RMSE	6,30	21,85	66,71	0,99	0,64	0,38	0,67
	RPIQ	0,35	0,52	0,61	0,61	0,41	0,57	0,46
PLSR								
CALIBRAÇÃO								
		AMÔNIO	NITRATO	N. TOTAL	C.O.T.	FULVICO	HUMICO	HUMINA
Vis-NIR-SWIR	R^2	0,39	0,76	0,10	0,14	0,30	0,07	0,13
	RMSE	4,94	11,94	62,74	0,89	0,54	0,46	0,54
	RPIQ	0,64	1,12	0,49	0,52	0,54	0,50	0,30
MIR	R^2	0,23	0,06	0,05	0,04	0,13	0,02	0,08
	RMSE	5,76	26,52	72,18	1,08	0,54	0,49	0,65
	RPIQ	0,56	0,47	0,46	0,58	0,60	0,31	0,32
XRF	R^2	0,09	0,15	0,29	0,17	0,10	0,04	0,19
	RMSE	4,21	20,19	53,79	0,84	0,43	0,36	0,58
	RPIQ	0,25	0,85	0,47	0,50	0,68	0,74	0,43

RANDOM FOREST								
CALIBRAÇÃO								
		AMÔNIO	NITRATO	N. TOTAL	C.O.T.	FULVICO	HUMICO	HUMINA
Vis-NIR-SWIR	R ²	0,42	0,32	0,22	0,07	0,09	0,11	0,13
	RMSE	4,05	17,69	44,30	0,76	0,59	0,30	0,52
	RPIQ	0,26	0,90	0,79	0,61	0,33	0,64	0,51
MIR	R ²	0,11	0,14	0,08	0,13	0,10	0,17	0,03
	RMSE	4,97	23,96	54,30	0,81	0,43	0,41	0,45
	RPIQ	0,27	0,79	0,47	0,75	0,47	0,61	0,56
XRF	R ²	0,34	0,26	0,03	0,02	0,17	0,06	0,08
	RMSE	5,63	19,82	56,76	0,58	0,38	0,43	0,63
	RPIQ	0,40	0,84	0,49	0,62	0,62	0,63	0,52
SUPPORT VECTOR MACHINE								
CALIBRAÇÃO								
		AMÔNIO	NITRATO	N. TOTAL	C.O.T.	FULVICO	HUMICO	HUMINA
Vis-NIR-SWIR	R ²	0,53	0,82	0,35	0,17	0,34	0,06	0,14
	RMSE	3,82	9,66	9,95	0,88	0,44	0,54	0,88
	RPIQ	0,70	1,49	0,95	0,59	0,71	0,40	0,29
MIR	R ²	0,03	0,28	0,25	0,14	0,05	0,03	0,08
	RMSE	6,60	7,82	5,52	1,01	0,54	0,44	0,63
	RPIQ	0,16	0,63	0,69	0,33	0,50	0,56	0,51
XRF	R ²	0,25	0,53	0,07	0,21	0,08	0,16	0,06
	RMSE	5,53	15,23	0,59	0,67	0,53	0,34	0,50
	RPIQ	0,19	0,82	0,82	0,73	0,51	0,58	0,46

R²= Coeficiente de determinação. RMSE= Raíz quadrática do erro médio. RPIQ= Razão de desempenho para distância interquartil. Valores em destaque representam o coeficiente de determinação (R²) da calibração.

Avaliando os modelos referentes à profundidade 80-100 cm (Tabela 3), o modelo PLSR e SVM se mostraram melhores apenas para a predição de nitrato e amônio. Entre os comprimentos de onda, apenas Vis-NIR-SWIR produziu valores satisfatórios para os elementos nitrato (R² 0,68) no PLSR, e amônio (R² 0,50) no SVM.

Tabela 3. Modelos de calibração para a quantificação de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas, em amostras de solo na camada de 80-100 cm, aplicando os algoritmos de aprendizado de máquina Cubist, PLSR, Random Forest e Support Vector Machine

CUBIST								
CALIBRAÇÃO								
		AMÔNIO	NITRATO	N. TOTAL	C.O.T.	FULVICO	HUMICO	HUMINA
Vis-NIR-SWIR	R ²	0,32	0,47	0,13	0,10	0,13	0,18	0,10
	RMSE	10,79	14,55	25,31	0,51	1,00	0,78	2,80
	RPIQ	0,20	1,59	0,50	0,62	0,37	0,40	0,44
MIR	R ²	0,29	0,14	0,17	0,10	0,07	0,10	0,06
	RMSE	12,09	19,15	26,14	0,57	1,03	0,76	2,26
	RPIQ	0,19	0,60	0,79	0,48	0,28	0,38	0,64
XRF	R ²	0,07	0,10	0,07	0,10	0,06	0,07	0,06
	RMSE	13,85	21,32	32,16	0,56	1,07	0,93	2,92
	RPIQ	0,12	1,02	0,62	0,54	0,35	0,22	0,49

PLSR								
CALIBRAÇÃO								
		AMÔNIO	NITRATO	N. TOTAL	C.O.T.	FULVICO	HUMICO	HUMINA
Vis-NIR-SWIR	R ²	0,49	0,68	0,23	0,13	0,34	0,04	0,11
	RMSE	8,93	12,83	23,32	0,52	1,03	1,43	3,07
	RPIQ	0,37	1,67	0,63	0,57	0,57	0,20	0,41
MIR	R ²	0,27	0,09	0,08	0,08	0,04	0,09	0,13
	RMSE	10,87	23,12	35,14	0,63	1,02	0,83	2,54
	RPIQ	0,23	0,50	0,44	0,33	0,28	0,40	0,43
XRF	R ²	0,16	0,07	0,07	0,03	0,18	0,06	0,10
	RMSE	18,46	20,43	92,06	0,57	0,96	0,70	1,93
	RPIQ	0,17	0,53	0,20	0,52	0,44	0,39	0,61
RANDOM FOREST								
CALIBRAÇÃO								
		AMÔNIO	NITRATO	N. TOTAL	C.O.T.	FULVICO	HUMICO	HUMINA
Vis-NIR-SWIR	R ²	0,37	0,42	0,33	0,05	0,04	0,05	0,05
	RMSE	10,43	15,29	23,71	0,53	0,72	0,60	3,28
	RPIQ	0,30	1,42	0,69	0,46	0,54	0,47	0,32
MIR	R ²	0,18	0,10	0,10	0,16	0,08	0,04	0,03
	RMSE	10,35	18,16	24,46	0,40	0,81	0,88	2,42
	RPIQ	0,26	1,07	0,80	0,99	0,61	0,24	0,45
XRF	R ²	0,15	0,09	0,07	0,09	0,12	0,13	0,07
	RMSE	11,46	18,70	25,70	0,36	1,09	0,62	1,47
	RPIQ	0,21	0,72	0,52	0,67	0,33	0,34	0,62
SUPPORT VECTOR MACHINE								
CALIBRAÇÃO								
		AMÔNIO	NITRATO	N. TOTAL	C.O.T.	FULVICO	HUMICO	HUMINA
Vis-NIR-SWIR	R ²	0,50	0,44	0,06	0,22	0,05	0,21	0,04
	RMSE	9,21	12,92	28,94	0,71	0,87	0,83	3,24
	RPIQ	0,40	0,71	0,45	0,33	0,40	0,44	35
MIR	R ²	0,18	0,26	0,06	0,02	0,03	0,06	0,06
	RMSE	10,85	18,21	25,04	0,58	0,93	1,05	2,36
	RPIQ	0,22	1,07	0,78	0,40	0,43	0,38	0,51
XRF	R ²	0,05	0,11	0,10	0,06	0,14	0,01	0,11
	RMSE	16,63	21,13	34,40	34,38	0,88	0,92	3,22
	RPIQ	0,50	0,44	0,06	0,22	0,05	0,21	0,04

R²= Coeficiente de determinação. RMSE= Raiz quadrática do erro médio. RPIQ= Razão de desempenho para distância interquartil. Valores em destaque representam o coeficiente de determinação (R²) da calibração.

Na Tabela 4, os dados obtidos nas profundidades de 0-20 e 80-100 cm, foram avaliados estatisticamente de forma conjunta, com o intuito de tornar os modelos preditivos robustos e verificar os valores de cada atributo partindo dessa premissa. Todos modelos de regressão expressaram resultados satisfatórios e adequados para as predições de nitrato, nitrogênio total, COT e humina. O modelo Cubist apontou coeficientes de determinação satisfatórios e adequados com os espectros Vis-NIR-SWIR e MIR, sendo em Vis-NIR-SWIR, nitrogênio total (R² 0,56), a humina (R² 0,51), e o COT (R² 0,86), e em MIR, o nitrogênio total (R² 0,62), a humina (R² 0,54) e o COT (R² 0,93). Na fluorescência de raio-X, não houveram resultados significativos (R² ≤ 0,50).

No método PLSR, o espectro Vis-NIR-SWIR apresentou valores satisfatórios para nitrato (R^2 0,72) e humina (R^2 0,56), e predição adequada para COT (R^2 0,94). Já no comprimento de onda MIR, os resultados foram satisfatórios para nitrogênio total (R^2 0,65), humina (R^2 0,67) e adequado para COT (R^2 0,94). No espectro XRF não foram obtidos resultados significativos ($R^2 \leq 0,50$).

No algoritmo Random Forest, o espectro Vis-NIR-SWIR exibiu valores satisfatórios para nitrogênio total (R^2 0,61) e humina (R^2 0,64) e valor adequado para COT (0,96). Para o MIR, o componente humina expressou resultados satisfatórios (R^2 0,60) e predição adequada para COT (R^2 0,86). O espectro de XRF exibiu resultado de predição adequada somente para COT (R^2 0,82).

No modelo SVM o espectro Vis-NIR-SWIR exibiu resultados satisfatórios para nitrato (R^2 0,60) e nitrogênio total (R^2 0,52). O comprimento de onda MIR apresentou coeficientes de determinação satisfatórios para nitrogênio total (R^2 0,68) e humina (R^2 0,70), e coeficiente adequado para COT (R^2 0,95). Em XRF apenas a variável COT apresentou coeficiente preditivo adequado (R^2 0,76).

Tabela 4. Modelos de calibração para a quantificação de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas, em amostras de solo nas camadas de 0-20 e 80-100 cm, aplicando os algoritmos de aprendizado de máquina Cubist, PLSR, Random Forest e Support Vector Machine

CUBIST								
CALIBRAÇÃO								
		AMÔNIO	NITRATO	N. TOTAL	C.O.T.	FULVICO	HUMICO	HUMINA
Vis-NIR-SWIR	R^2	0,05	0,36	0,56	0,86	0,45	0,05	0,51
	RMSE	9,71	16,26	48,36	1,2	0,67	1,04	2,12
	RPIQ	0,21	1,13	0,74	2,63	1,1	0,22	0,93
MIR	R^2	0,24	0,10	0,62	0,93	0,47	0,04	0,54
	RMSE	9,82	20,57	46,50	0,98	0,69	0,49	1,92
	RPIQ	0,17	0,76	0,75	3,1	1,48	0,45	0,77
XRF	R^2	0,03	0,03	0,05	0,07	0,07	0,04	0,04
	RMSE	10,84	21,90	74,27	3,59	0,95	1,09	3,22
	RPIQ	0,18	0,94	0,40	0,81	0,89	0,22	0,43
PLSR								
CALIBRAÇÃO								
		AMÔNIO	NITRATO	N. TOTAL	C.O.T.	FULVICO	HUMICO	HUMINA
Vis-NIR-SWIR	R^2	0,31	0,72	0,45	0,94	0,33	0,06	0,56
	RMSE	0,78	12,56	54,30	0,83	0,89	0,67	1,92
	RPIQ	0,11	1,80	0,71	3,37	1,05	0,24	0,57
MIR	R^2	0,32	0,41	0,65	0,94	0,44	0,10	0,67
	RMSE	7,94	16,51	45,79	0,86	0,78	0,63	1,82
	RPIQ	0,25	1,18	0,84	3,5	1,04	0,43	1,81
XRF	R^2	0,07	0,04	0,07	0,20	0,08	0,04	0,10
	RMSE	14,28	19,35	65,86	3,08	1,12	0,56	3,39
	RPIQ	0,12	0,94	0,40	1,07	0,81	0,51	0,33

RANDOM FOREST								
CALIBRAÇÃO								
		AMÔNIO	NITRATO	N. TOTAL	C.O.T.	FULVICO	HUMICO	HUMINA
Vis-NIR-SWIR	R ²	0,10	0,11	0,61	0,96	0,26	0,05	0,64
	RMSE	9,82	20,04	44,99	0,68	0,75	0,54	1,61
	RPIQ	0,16	1,10	0,80	4,90	1,26	0,41	0,66
MIR	R ²	0,01	0,17	0,28	0,86	0,35	0,04	0,60
	RMSE	10,33	17,87	63,56	1,22	0,71	0,79	1,79
	RPIQ	0,24	0,93	0,78	2,45	1,29	0,32	0,57
XRF	R ²	0,02	0,15	0,36	0,82	0,35	0,06	0,45
	RMSE	7,36	18,10	52,86	1,40	0,77	0,50	2,23
	RPIQ	0,20	1,19	0,61	2,40	0,95	0,52	0,50
SUPPORT VECTOR MACHINE								
CALIBRAÇÃO								
		AMÔNIO	NITRATO	N. TOTAL	C.O.T.	FULVICO	HUMICO	HUMINA
Vis-NIR-SWIR	R ²	0,38	0,60	0,52	0,97	0,49	0,04	0,49
	RMSE	8,17	11,75	55,29	0,59	0,70	0,63	2,04
	RPIQ	0,20	1,42	0,60	5,16	1,38	0,36	1,15
MIR	R ²	0,26	0,33	0,68	0,95	0,28	0,00	0,70
	RMSE	9,37	17,34	39,03	0,80	0,90	1,16	1,60
	RPIQ	0,26	0,97	1,02	4,15	1,10	0,19	0,70
XRF	R ²	0,32	0,24	0,21	0,76	0,22	0,05	0,15
	RMSE	7,29	20,97	62,24	1,90	0,82	0,53	3,14
	RPIQ	0,21	1,03	0,58	1,58	1,15	0,44	0,77

R²= Coeficiente de determinação. RMSE= Raiz quadrática do erro médio. RPIQ= Razão de desempenho para distância interquartil. Valores em destaque representam o coeficiente de determinação (R²) da calibração.

Na camada de 0-20 cm do solo (Tabela 2), o modelo de regressão SVM apresentou calibrações consideráveis. O comprimento de onda Vis-NIR-SWIR apresentou predição para amônio (R² 0,53) e nitrato (R² 0,82), e XRF (R² 0,53) para nitrato, enquanto os modelos, Cubist e PLSR, exibiram amônio (R² 0,53) e nitrato (R² 0,76). O mesmo comportamento foi visto por Xu *et al.* (2021), integrando imagens hiperespectrais e técnicas de aprendizado de máquina para o mapeamento de frações de nitrogênio no solo. No estudo, Xu e colaboradores observaram claramente que o modelo SVM expressou resultados satisfatórios para nitrogênio total, amônio e nitrato (R² 0,94, 0,70 e 0,82) respectivamente, em relação aos métodos PLSR e RF.

Em outro trabalho, Bedin *et al.* (2021), avaliando resultados NIR em associação ao PLSR e SVM, para determinação rápida de C, N, P e K, obtiveram validação para nitrogênio em R² 0,95 para SVM e R² 0,91 para PLSR. O bom desempenho de modelos SVM está relacionado à sua capacidade em modelar dados não lineares e lidar com bancos de dados numerosos (DOTTO *et al.*, 2018).

Na camada de 80-100cm (Tabela 3), o desempenho preditivo dos modelos foi significativo para os algoritmos PLSR e SVM. O espectro Vis-NIR-SWIR apontou

predição para nitrato (R^2 0,68) em PLSR e amônio (R^2 0,50) em SVM. O COT e as frações químicas da matéria orgânica tiveram seus coeficientes de determinação baixos em ambas as camadas do solo (0-20 e 80-100 cm) (Tabelas 2 e 3). Na literatura, tal fato pode estar atrelado aos fatores, como temperatura, pluviosidade, atividade antrópica e a textura do solo, que favorecem as alterações no conteúdo de carbono orgânico do solo (QI *et al.*, 2021). O teor de COT é normalmente considerado proporcional à argila e inversamente proporcional ao teor de areia (ZHANG *et al.*, 2020) como também, tende a variar de uma textura para outra (SONG *et al.*, 2022). Assim, levando em consideração que o solo analisado apresenta textura média arenosa, é aceitável que o conteúdo de carbono e as frações húmicas estejam reduzidas e com baixa refletância na leitura espectral (Tabela 2 e 3). Outros autores têm demonstrado resultados semelhantes, Li *et al.* (2015), avaliou a distribuição média de carbono orgânico nos perfis de três tipos de uso da terra (arável, floresta e prado arbustivo) e observou que a concentração de carbono orgânico exibiu um declínio gradual à medida que a profundidade do solo aumentou. Zhang *et al.* (2017), estudaram a distribuição da matéria orgânica do solo na profundidade de 0–100 cm e obtiveram uma tendência decrescente de COT, o que os levou a atribuir tal fato à presença de solos arenosos.

Os algoritmos de aprendizado de máquina aplicados aos dados das profundidades 0-20 e 80-100cm de forma conjunta (Tabela 4), mostraram que todos os modelos de calibração apresentaram bom desempenho preditivo para os atributos nitrato, nitrogênio total, COT e humina, indicando que a junção dos dados de ambas as profundidades resultaram em calibrações satisfatórias para essas variáveis. Em um estudo, Kuang e Mouazen (2012) afirmam que aumentar o número de amostras para mais de 50, para desenvolver modelos de calibração para COT e NT, promove não só maior precisão como, erros de previsão menores do que em modelos com menor número de amostras.

O espectro Vis-NIR-SWIR exibiu predição para nitrato, nitrogênio total e COT, já o MIR previu nitrogênio total, COT e a fração humina (Tabela 4). Alguns estudos relatam que o espectro MIR alcançou melhores resultados para pH, MOS e teor de areia do que o espectro Vis-NIR (LI *et al.*, 2015, CHEN *et al.*, 2016). Em contrapartida, para atributos como, carbono orgânico, CTC e nitrogênio total, o MIR não se sobressai ao Vis-NIR, pois algumas vibrações características desses elementos podem ser mascaradas devido à forte absorção de minerais do solo

(SORIANO-DISLA *et al.*, 2014a). Embora a concentração de nitrogênio no solo normalmente seja inferior à 1%, o N é um elemento relevante na composição da matéria orgânica e está fortemente correlacionado com a concentração de carbono no solo. Dessa forma, o espectro infravermelho possui a capacidade de predizer o N mineral e total do solo (STENBERG *et al.*, 2010a).

Para COT, a predição Vis-NIR foi de (R^2 0,97) (Tabela 4). Em um estudo predizendo o carbono e o nitrogênio com espectroscopia Vis-NIR e MIR, em solos do nordeste brasileiro, Santos *et al.*, (2020) obtiveram coeficiente de determinação para COT de R^2 0,74 utilizando Vis-NIR no modelo SVM, superando o modelo PLSR com (R^2 0,70).

No espectro MIR (Tabela 4), a predição para nitrogênio total foi de R^2 0,68, para o componente humina R^2 0,70 e COT de R^2 0,95. Shi *et al.* 2023, comparando a predição das propriedades do solo em profundidades específicas com Vis-NIR e MIR, encontraram com o comprimento de onda MIR, nitrogênio total R^2 0,73 para a profundidade de 0-40cm. Bachion de Santana e Daly, (2022), comparando modelos espectrais MIR e NIR, obtiveram (R^2 0,92) para carbono orgânico com MIR no modelo de regressão SVM.

Para raio-X de fluorescência, obtivemos (R^2 0,76) para COT (Tabela 4). Em uma análise rápida da matéria orgânica com EDXRF e análise multivariada, Morona *et al.*, (2017) alcançaram R^2 de 0,60 para a validação de COT no modelo PLSR. Isso propõe que o aprendizado de máquina SVM também possui capacidade para a predição de carbono orgânico total do solo com o espectro XRF. O modelo SVM não linear permite superar modelos lineares como o PLSR, devido a sua capacidade e flexibilidade em manipular informações não lineares, especificamente em predições de atributos de alta variabilidade no solo (LUCÀ *et al.*, 2017). Segundo Wan *et al.*, (2020), estimando a capacidade de troca de cátion do solo por meio da fusão de dados do sensor de espectrometria XRF portátil e Vis-NIR, foi possível obter através do uso individual de XRF, R^2 de 0,72 para SVM superando o valor do modelo PLSR com R^2 de 0,50.

Os diferentes desempenhos preditivos dos modelos podem estar relacionados às particularidades inerentes dos elementos e do algoritmo de aprendizado de máquina. Cada método estatístico possui suas vantagens e desvantagens, que devem ser consideradas de acordo com o propósito da pesquisa e dos dados (XU *et al.*, 2021). Portanto, é necessário que toda pesquisa teste os

métodos de modelagem para determinar qual modelo será o mais adequado (NYARKO; TACK; MOUAZEN, 2022).

4.3.3. Análise descritiva dos espectros Vis-NIR-SWIR, MIR e XRF

Vis-NIR-SWIR

As camadas de 0-20 e 80-100 cm de solo, provenientes de um Latossolo, apresentaram alta refletância nas regiões espectrais do comprimento de onda Vis-NIR-SWIR nas doses de 100 e 400 kg ha⁻¹ (Figuras 5 a e b). É possível observar em 400 nm feições de absorção de ácidos húmico e fúlvico, em 410 e 550 nm os picos de refletância de COS, e em 460 e 570 nm, feições de absorção de humina (LADONI *et al.*, 2010, VISCARRA ROSSEL; MCGLYNN; MCBRATNEY, 2006).

Em 700 e 760 nm foram identificadas feições de absorção de ácido fúlvico e nitrato. Na região de 1400 nm ocorre a feição de absorção da água e em 1442 nm o pico de refletância referente ao elemento nitrato (WEI *et al.*, 2017).

Na região espectral de 1800 e 1870 nm são observadas feições de absorção de ácido húmico (1850 nm) e COS (1870) e na feição de absorção de 1900 nm há determinação de água. O nitrogênio inorgânico nitrato e amônio, podem ser vistos na região espectral de 2088, 2115 e 2120 nm, respectivamente (YANG *et al.*, 2001). Mais adiante, observa-se feição de absorção pertencente ao ácido húmico em 2150 nm e pico de refletância do mineral caulinita localizado em 2200 nm (ISLAM; SINGH; MCBRATNEY, 2003). Feições de absorção referentes ao nitrogênio total foram encontradas em 2250, 2330 e 2430 nm (SHI *et al.*, 2013).

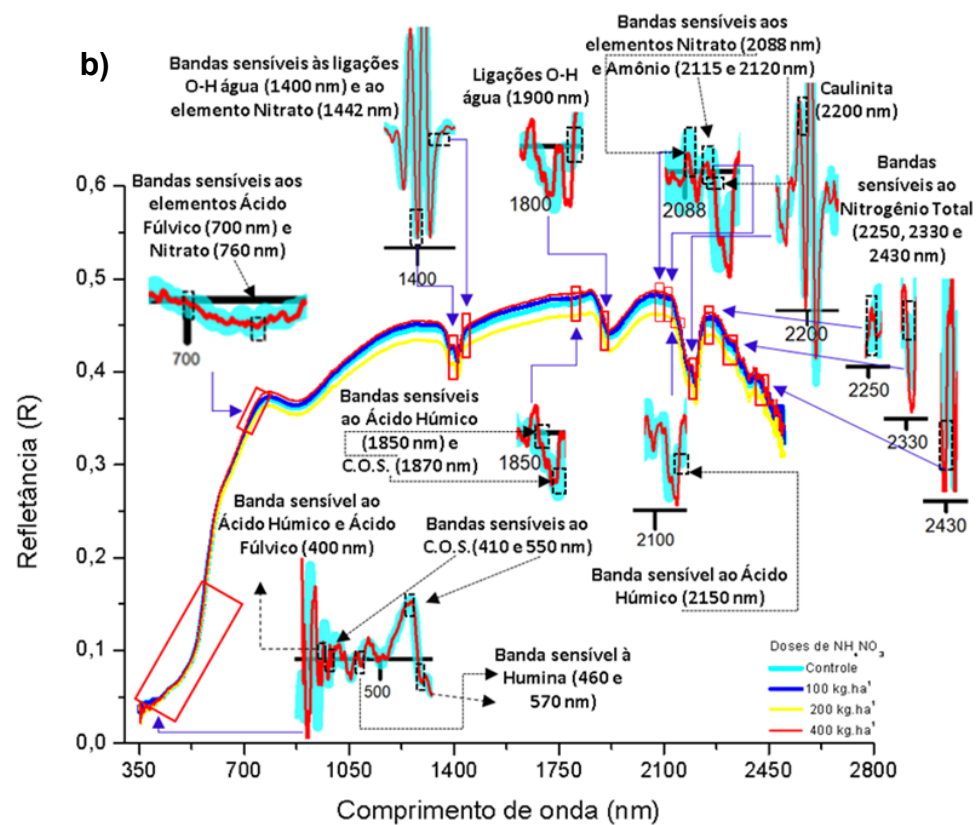
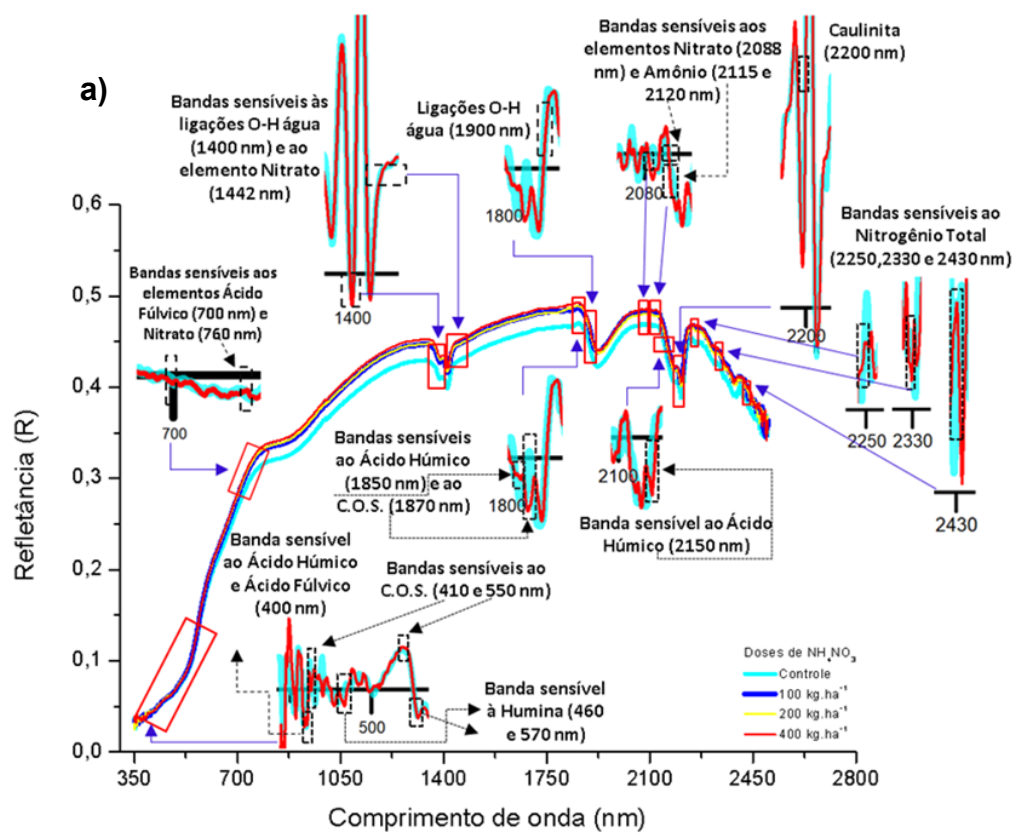


Figura 5. Espectro Vis-NIR-SWIR, a) camada 0-20 cm; b) camada 80-100 cm de solo

Os espectros referentes às camadas de 0-20 e 80-100 cm (Figuras 5, a e b), evidenciaram as regiões normalmente relacionadas ao diagnóstico de espectroscopia do solo (CLINGENSMITH; GRUNWALD, 2022). Na região do visível (400-700 nm) observa-se bandas associadas aos ácidos húmicos e fúlvicos, COS e humina (Figuras 5, a e b). Segundo Clark (1999), essas bandas estão relacionadas à MO e aos óxidos de ferro altamente relevantes para a determinação de compostos húmicos, e carbono. De 700 a 1000 nm ocorrem ligações referentes ao alongamento das ligações C-H, envolvendo informações relevantes sobre as frações húmicas como também, sobre frações de nitrogênio (CLARK, 1999).

Nos comprimentos de onda 1400 nm, 1900 nm e 2200 ocorrem as importantes feições de absorção (Figuras 5 a e b), indicando a presença de água e argilominerais 1:1 (Caulinita) e 2:1 (podendo ser diferentes tipos de argilominerais, por exemplo, illita, montmorilonita e vermiculita) (MENESES; ALMEIDA; BAPTISTA, 2019). As absorções nessas bandas acontecem devido as combinações de vibrações fundamentais do grupo hidroxila (-OH), ligadas diretamente ao alumínio ou à molécula de água do mineral (STENBERG *et al.*, 2010b).

Ainda no intervalo de 1400 a 1900 nm, houve um pico de refletância referente ao nitrato, segundo o autor Vaz (2018), neste pico há uma forte ocorrência de grupos amina (-R-NH₂), amidas primárias (-RC=H-O-NH₂), e amidas secundárias (-R-C=H-O-NH-R) presentes em cadeias alifáticas no solo, o que caracteriza a possível presença de nitrato nessa faixa do espectro.

No espectro ocorreram feições de absorção para ácido húmico em 1850 nm e para carbono orgânico em 1870nm. De 1400 a 1870nm, acontecem vibrações das ligações moleculares entre C-H, N-H, O-H, e S-H (STEINBERG, 2003) (Figuras 5, a e b). Nessa faixa espectral ocorrem as diferenciações entre cada fração húmica (UKALSKA-JARUGA *et al.*, 2021). Nas bandas 2115 e 2120nm foi determinada a presença de amônio, segundo os autores Yang *et al.* (2001), o amônio pode ser encontrado nos minerais 2:1 como a illita e a montmorilonita.

As feições de absorção de nitrogênio total vistas nas bandas 2250, 2330 e 2430, são bandas associadas ao conteúdo de água do solo (ligações O-H) e ao carbono total (ROSSEL e BEHRENS, 2010) (Figuras 5, a e b). Dessa forma, devido à ligação inerente entre carbono total e nitrogênio total (FYSTRO, 2002), o conteúdo de nitrogênio total no solo pode ser indiretamente predito e altamente relacionado a esses comprimentos de onda (SHI *et al.*, 2013). As mesmas bandas também foram

utilizadas por Morra, Hall, Freeborn (1991), para a análise de carbono e nitrogênio de frações do solo usando NIR.

MIR

No espectro MIR, as camadas de 0-20 e 80-100 cm (Figuras 6, a e b), exibem albedo e feições específicas de solos arenosos (SILVERO *et al.*, 2020). O padrão espectral das duas camadas foi semelhante, em função da análoga formação mineralógica. Verifica-se que nos comprimentos de onda 3690 e 3620 cm^{-1} , ocorrem picos de refletância do mineral de argila Caulinita, nitrogênio total em 3560 e 3151 cm^{-1} e feição de absorção de água em 3400 cm^{-1} (JANIK; FORRESTER; RAWSON, 2009, LI *et al.*, 2022, ROSSEL *et al.*, 2008) (Figuras 6, a e b). Em 3152 cm^{-1} observa-se pico de refletância do elemento amônio e na faixa espectral de 2960 a 2870 cm^{-1} ocorrem feições de absorção de MOS (BOONMUNG; RILEY, 2003, PARIKH *et al.*, 2014).

Bandas relacionadas aos compostos húmicos foram determinadas em 1400 e 1031 cm^{-1} com picos de refletância (DING *et al.*, 2002, DICK; SANTOS; FERRANTI, 2003). O elemento carbono orgânico apresentou feições de absorção em 1660 e 1540 cm^{-1} , próximo ao elemento nitrato em 1385 cm^{-1} , e ao nitrogênio total em (1675, 1673 e 1671 cm^{-1}) (SABETIZADE *et al.*, 2021, BOONMUNG e RILEY, 2003).

As bandas espectrais 1050, 833 e 719 cm^{-1} determinaram o elemento nitrato por meio de picos de refletância (BOONMUNG e RILEY, 2003). O ácido fúlvico em 1225 cm^{-1} apresentou feições de absorção e a humina em 1397 1593 cm^{-1} exibiu picos de refletância (DICK; SANTOS; FERRANTI, 2003).

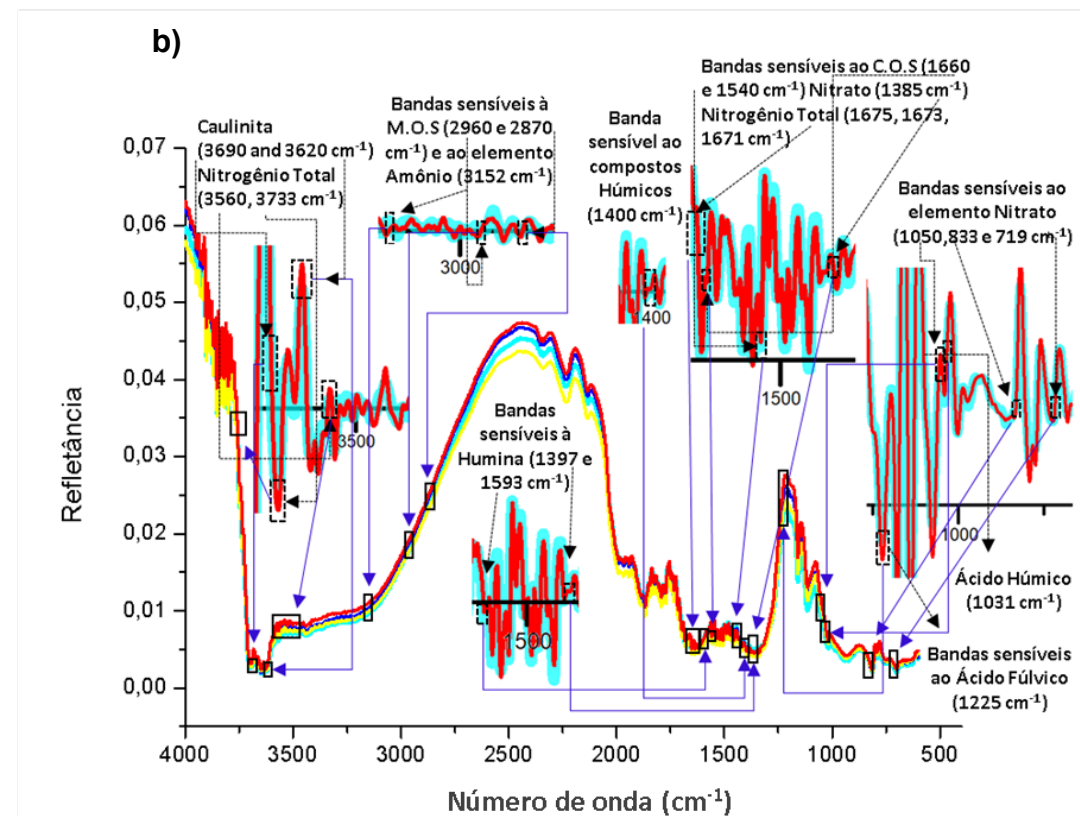
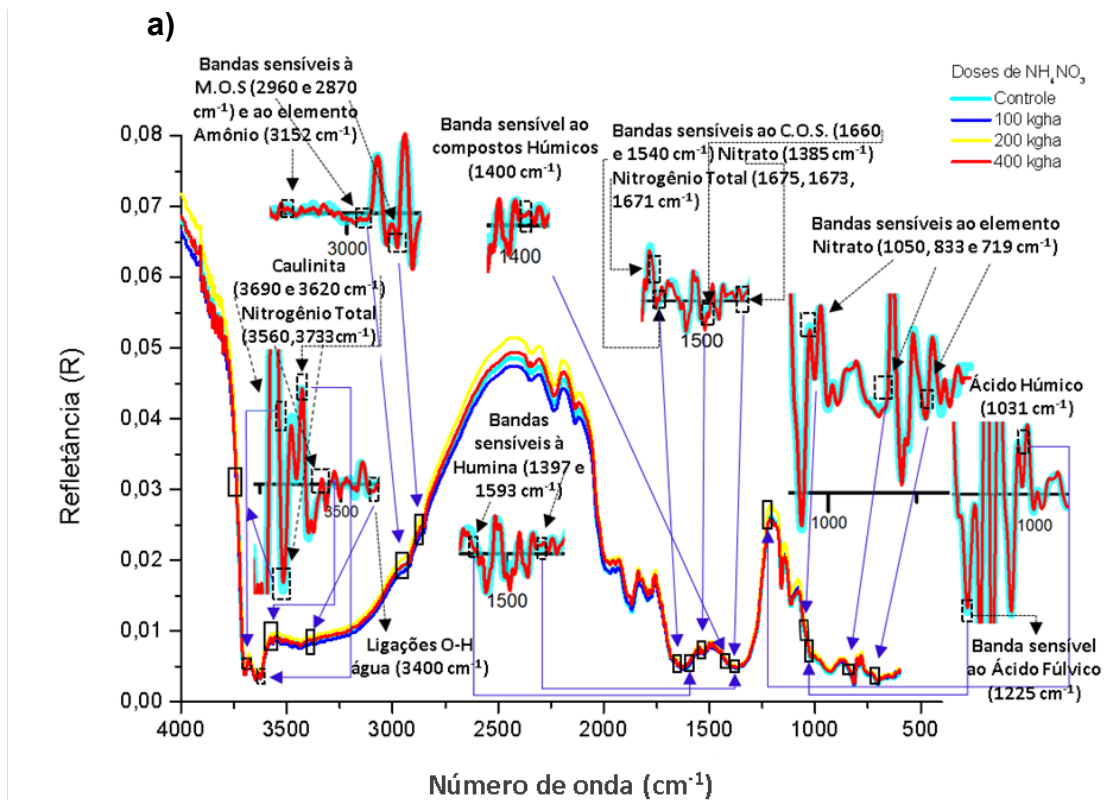


Figura 6. Espectro MIR, a) camada 0-20 cm; b) camada 80-100 cm de solo

Nas Figuras 6, a e b, foram identificados picos de refletância do mineral caulinita em 3690 e 3620 cm^{-1} , segundo os autores Madhavan *et al.* (2016), esses

picos são causados por vibrações do estiramento da ligação de O-H em caulinita e aluminossilicatados de 2:1 como illita e esmectita.

Na faixa de 2960 à 3152 cm^{-1} , foram verificadas bandas sensíveis à MOS, e ao nitrato, possivelmente devido às ligações entre C-O, C=O, C-C, C-H, O-H, N-H, N=C e S-H existentes nessa região espectral, compondo a matéria orgânica do solo e manipulando suas interações com outros constituintes do solo como minerais, bactérias e água (PARIKH *et al.*, 2014).

Os picos de refletância dos compostos húmicos em 1400 e 1030 cm^{-1} são atribuídos às ligações de CH_2 e CH_3 e ao alongamento simétrico da ligação COO (CELI; SCHNITZER; NÈGRE, 1997). O carbono orgânico apresentou feições em 1660 e 1540 cm^{-1} , atribuídos ao alongamento C=O de grupos amida e estiramentos nas ligações de C=N (STENBERG; ROSSEL, 2010). A região espectral entre 1740 e 1600 cm^{-1} , pode ser caracterizada pela determinação de compostos orgânico hidrofílicos, sensível ao carbono orgânico do solo e ao nitrogênio total (HUTENGS *et al.*, 2018), explicando as bandas 1675, 1673 e 1671 cm^{-1} .

Foi observada feição em 1385 cm^{-1} para nitrato. Conforme a literatura, as regiões espectrais de 1385 à 1050 cm^{-1} são definidas vibrações moleculares de C-N em moléculas de amina, altamente favoráveis à determinação de nitrogênio no solo (SISOUANE *et al.*, 2017). O mesmo ocorre no espectro entre 1050, 800 e 500 cm^{-1} , intervalo conhecido por múltiplas vibrações minerais, contendo particularidades de aminas aromáticas C-H, e N-H (CASCANT *et al.*, 2016) o que contribuiu para a predição de nitrogênio total nas faixas de 833 e 719 cm^{-1} .

XRF

Nas camadas de 0-20 e 80 -100 cm de solo (Figuras 7, a e b), o espectro XRF mostrou a intensidade da energia emitida (contagem de fótons por segundo), por meio da transição eletrônica dos elementos presentes no solo. Foram determinados 11 elementos e os picos de dispersão Compton e Thomson (Figuras 7, a e b). Os picos de menor intensidade foram verificados nos elementos N, K, Ca, Ti $\text{k}\alpha$, Fe $\text{k}\beta$, Cu $\text{k}\alpha$, Y e Zr (TAVARES *et al.*, 2021, TAVARES *et al.*, 2020, USEPA, 2007, LAPERCHE e LEMIÈRE, 2020). Picos mais intensos foram vistos para Si, Ba, Ti $\text{k}\beta$, Fe $\text{k}\alpha$ e Co (TAVARES *et al.*, 2020, LAPERCHE e LEMIÈRE, 2021, USEPA, 2007).

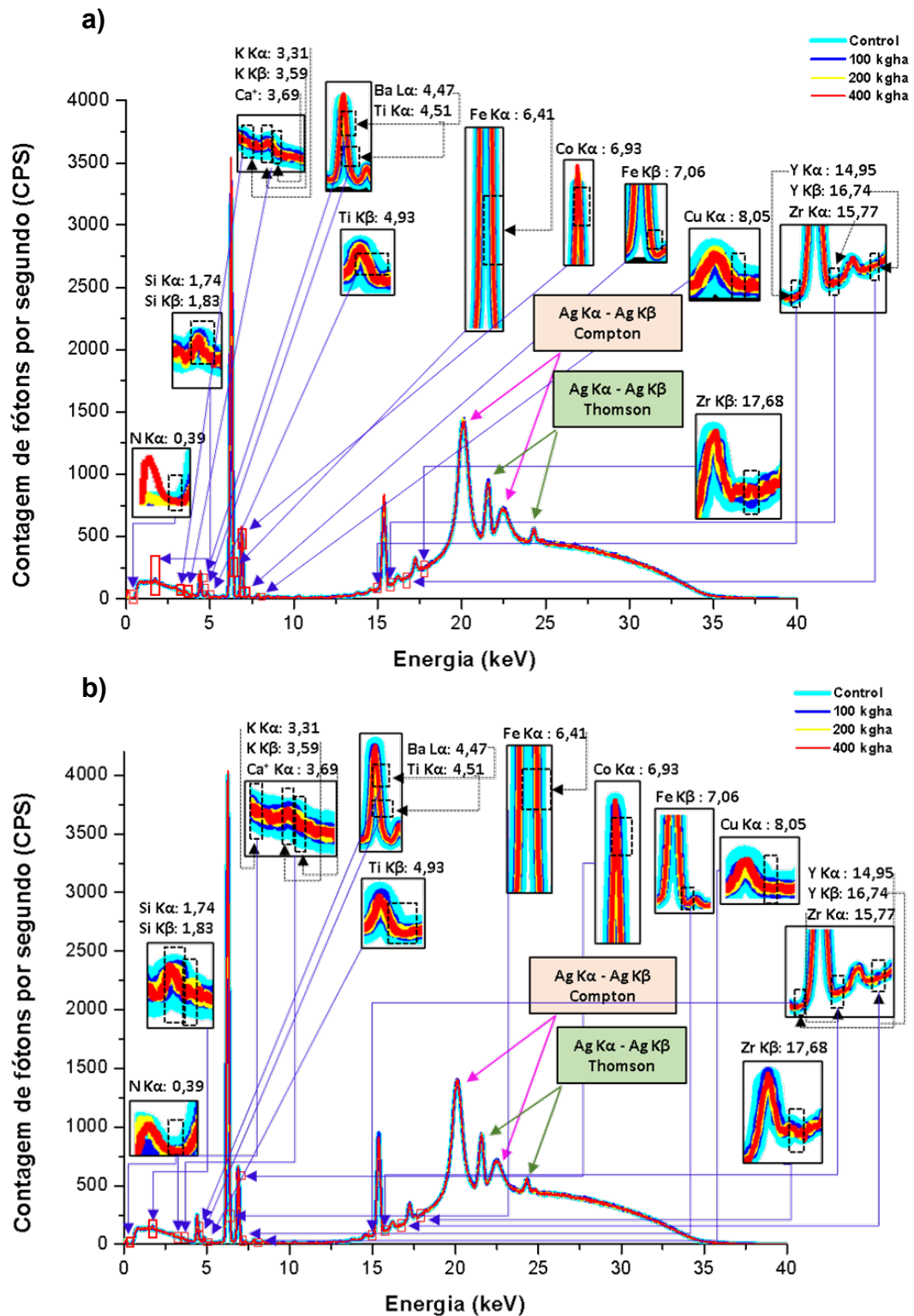


Figura 7. Espectro XRF, a) camada 0-20 cm; b) camada 80-100 cm de solo

Observando as Figuras 7 a e b, os picos mais intensos estão relacionados aos elementos Si, Ba, Ti β , Fe α e Co. Segundo Curi *et al.* (2017), teores significativos de Al, Si e Fe estão altamente relacionados à composição mineralógica

do solo. À medida que o Si pode ser determinado no quartzo (SiO_2) e na muscovita ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), ambos predominantes na fração areia, e também na caulinita ($\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$), presente na fração argila, o Al pode ser visto na gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), como também na muscovita e caulinita (BENEDET *et al.*, 2020b). O elemento Fe normalmente está associado à presença de óxidos de ferro como a hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e magnetita (Fe_3O_4) (CURI *et al.*, 2017).

O XRF não é capaz de determinar elementos leves (OLYMPUS, 2013), como por exemplo, C, N, H, Li, devido aos seus aspectos eletrônicos estáveis e baixa energia fluorescente (WANG *et al.*, 2015). No entanto, C e N podem ser mensurados indiretamente devido às interações elementares. O carbono orgânico total interage com óxidos como Fe, Al, Ti, Mn, Pb, entre outros (GOMES *et al.*, 2019). O nitrogênio total interage elementarmente com Al, Si e Zn (ZHANG; HARTEMINK, 2020).

O espectrômetro XRF tem sido utilizado para previsões bem sucedidas de propriedades físicas e químicas do solo como conteúdo de areia, silte, argila, CTC e saturação por base, apenas através da correlação com elementos determinados pelo espectro (RAWAL *et al.*, 2019, WEINDORF *et al.*, 2012, ZHU; WEINDORF; ZHANG, 2011).

4.3.4. Correlação de Pearson Vis-NIR-SWIR, MIR e XRF

Vis-NIR-SWIR

A correlação entre os dados espectrais Vis-NIR-SWIR e os teores de amônio, nitrato, nitrogênio total, carbono orgânico total, e as frações húmicas da matéria orgânica, foram avaliados pelo coeficiente de correlação de Pearson, para cada camada de solo (0-20 e 80-100 cm) (Figuras 8 a e b). Coeficientes acima de 0,7 apontam uma relação muito estreita, intervalo de 0,4 a 0,7 indica que a relação é próxima, e finalmente o intervalo de 0,2 a 0,4 indica que a relação é normal (SONG *et al.*, 2022).

Observa-se que para a camada de 0-20 cm (Figura 8, a), o teor de amônio não apresentou correlações com os comprimentos de onda 2115 e 2120 nm, o nitrato apresentou correlações positivas próximas, com as faixas espectrais de 760, 1442 e 2088 nm. O teor de nitrogênio total não obteve correlações com os comprimentos 2250 e 2330 nm e apenas uma correlação positiva considerada normal, em 2430 nm.

O conteúdo de carbono orgânico total apontou correlação próxima com o comprimento de onda de 410 no espectro visível, e nenhuma correlação com as bandas 550 e 1870 nm. A fração fúlvica não apresentou correlações com a região espectral de 400 e 700 nm e o mesmo foi visto para o ácido húmico com as bandas de 400, 1850 e 2150 nm. Em contrapartida, a fração humina apresentou correlações muito estreitas com os comprimentos de onda de 460 e 570 nm.

Verifica-se que para a camada de 80-100 cm (Figura 8 b), apenas o conteúdo de amônio apresentou correlações consideradas próximas, com as bandas 2115 e 2120 nm do espectro Vis-NIR-SWIR. Os demais atributos como, nitrato, nitrogênio total, carbono orgânico total, e as frações húmicas não exibiram correlações com suas respectivas bandas.

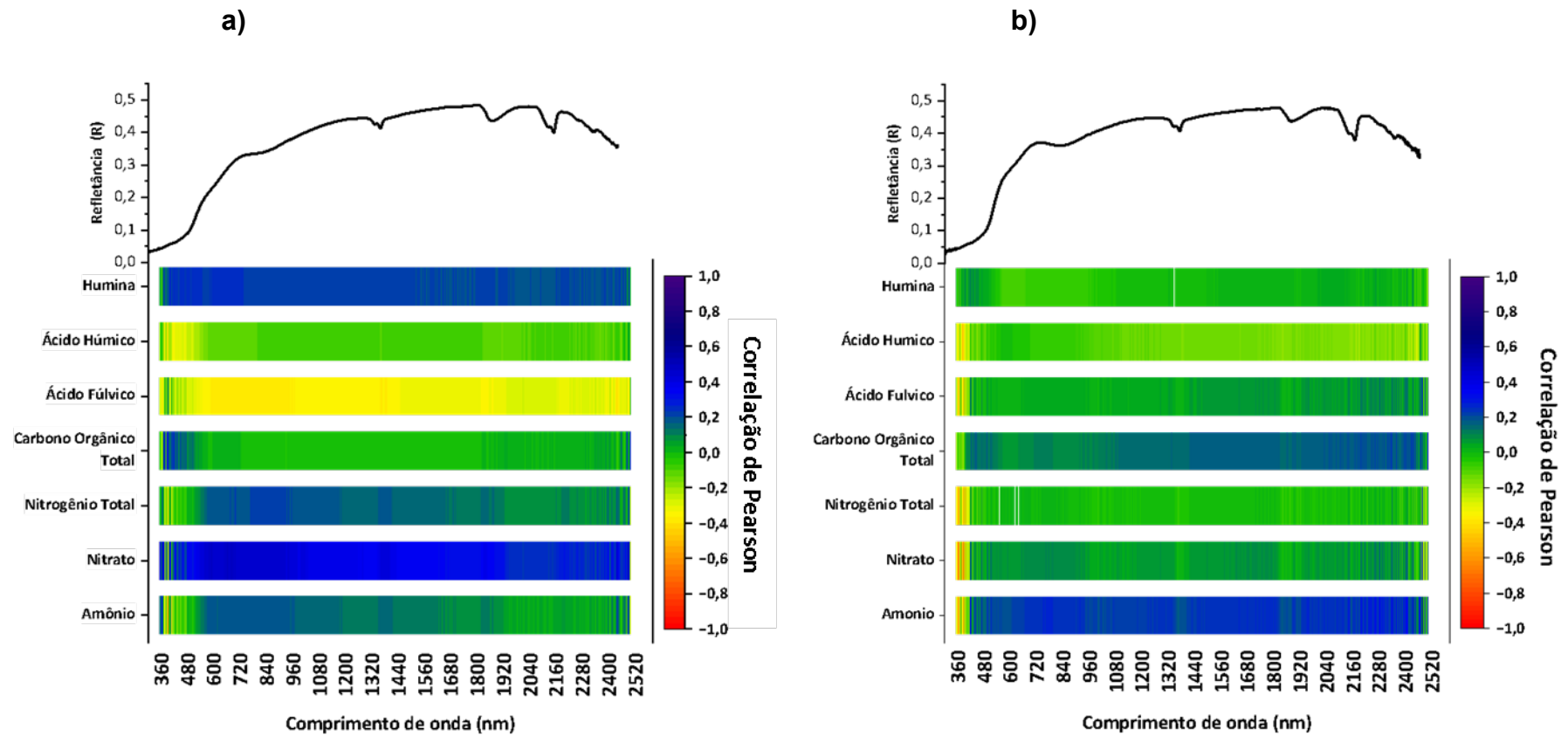


Figura 8. Coeficiente de correlação de Pearson entre o comprimento de onda Vis-NIR -SWIR e os atributos Amônio, Nitrato, Nitrogênio Total, Carbono orgânico total, Ácidos Fúlvico, Húmico e Humina para as camadas de a) 0-20 cm; b) 80-100 cm de solo. Valores significativos foram exibidos em um gradiente de cores: vermelho (correlações negativas) e azul (correlações positivas). Correlações intensas (coloração mais escura).

Observando as imagens, notamos que na camada 0-20 cm (Figura 8 a), muitos comprimentos de onda ao longo do espectro apresentaram correlações com os elementos nitrato, nitrogênio total e humina. As variáveis em estudo foram obtidas principalmente nas regiões de 400-800 e de 1442-2430 nm, o mesmo foi visto por Jiang *et al.* (2017) e ADI *et al.* (2021).

Na camada de 80-100 cm apenas o amônio apresentou correlação com o espectro. Segundo a (FAO, 2022), o solo é uma mistura complexa, de inúmeros constituintes químicos, que apresentam diferenças em estado físico e também em termos de tamanho de partícula, agregação e teor de água. Outro fator importante é a interação da energia eletromagnética com o solo e seus constituintes. Em compostos orgânicos (matéria orgânica), as principais ligações químicas são OH, NH, CH, CC, CN entre outras.

Em compostos minerais, as ligações estão entre Al-OH e Si-OH, presentes em argilas. A absorvância na região NIR, ocorre devido aos tons harmônicos, tornando as bandas fundamentais mais fracas, mais sobrepostas e menos diferenciáveis umas das outras, do que, por exemplo, no espectro MIR (WARTINI *et al.*, 2022). Esse argumento pode explicar o fato da baixa correlação dos elementos em estudo com o espectro Vis-NIR-SWIR na camada de 80-100 cm, tendo em vista a profundidade e os constituintes do solo.

MIR

A correlação entre os dados espectrais MIR e os teores de amônio, nitrato, nitrogênio total, carbono orgânico total, e as frações húmicas da matéria orgânica, foram avaliados pelo coeficiente de correlação de Pearson, para as duas camadas de solo (0-20 e 80-100 cm) (Figuras 9, a e b). Coeficientes acima de 0,7 apontam uma relação muito estreita, intervalo de 0,4 a 0,7 indica que a relação é próxima, e finalmente o intervalo de 0,2 a 0,4 indica que a relação é normal (SONG *et al.*, 2022).

Na camada de 0-20 cm de solo (Figura 9, a), o conteúdo de amônio apresentou correlação próxima com a banda de 3152 cm^{-1} . O nitrato exibiu correlações próximas apenas com os comprimentos de onda 1385 e 833 cm^{-1} e o nitrogênio total se mostrou positivamente correlacionado somente com o comprimento de onda 3560 cm^{-1} . Os teores de carbono orgânico total e ácido fúlvico não apresentaram correlações com o espectro MIR. Entretanto, o ácido húmico

apontou correlações aproximadas com as bandas 1031 e 1400 cm^{-1} , e a humina com o comprimento de 1593 cm^{-1} .

Na camada de 80-100 cm (Figura 9, b), o amônio exibiu correlação positiva aproximada do comprimento de onda 3152 cm^{-1} . O nitrato apresentou correlações positivas com as bandas de 1050, 833 e 719 cm^{-1} . O conteúdo de nitrogênio total apontou correlação apenas com a banda de 3560 cm^{-1} . Já o carbono orgânico total exibiu correlações positivas com as bandas 2960, 2870, 1660 e 1540 cm^{-1} . Entre a fração húmica da matéria orgânica, apenas o ácido fúlvico apresentou correlação com a banda de 1225 cm^{-1} .

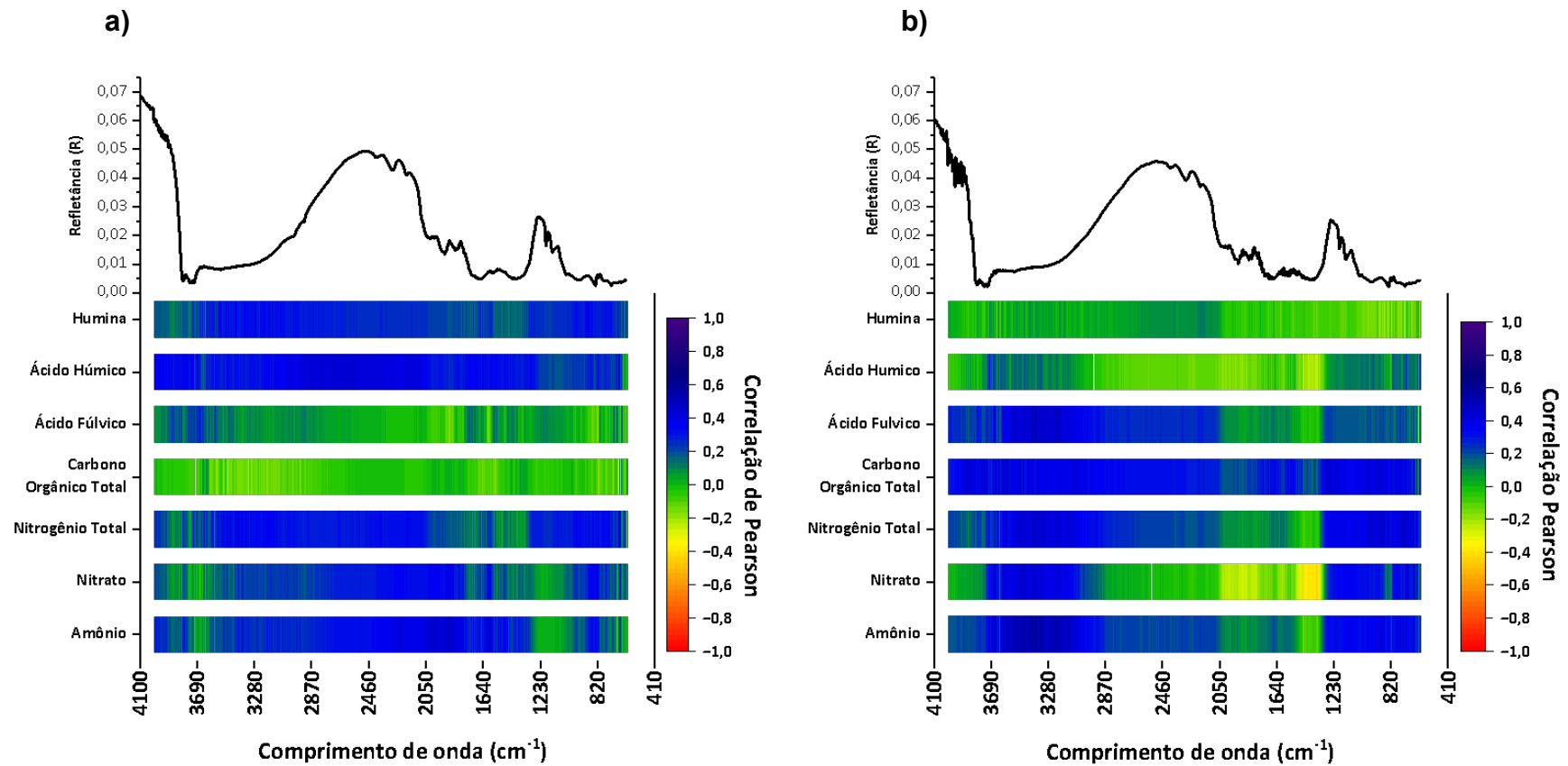


Figura 9. Coeficiente de correlação de Pearson entre o comprimento de onda MIR e os atributos Amônio, Nitrato, Nitrogênio Total, Carbono orgânico total, Ácidos Fúlvico, Húmico e Humina para as camadas de a) 0-20 cm; b) 80-100 cm de solo. Valores significativos foram exibidos em um gradiente de cores: vermelho (correlações negativas) e azul (correlações positivas). Correlações intensas (coloração mais escura).

Analisando as imagens (Figuras 9 a e b), é perceptível que o espectro MIR apresentou correlações estreitas com os elementos em estudo, em ambas as profundidades do solo. De acordo com Soriano-Disla *et al.* (2014b), o espectro MIR é mais sensível aos constituintes orgânicos e minerais do solo, devido às vibrações moleculares fundamentais que são absorvidas no número de onda específico da radiação eletromagnética, o que o torna mais claro e preciso, do que a região do visível e infravermelho próximo (Vis-NIR-SWIR). Fortes correlações entre as frações de carbono e nitrogênio também foram obtidas por Wartini *et al.* (2022).

Foram observadas altas correlações do número de onda MIR com amônio, nitrato e nitrogênio total, assim como com o carbono orgânico total e as frações húmicas da matéria orgânica. Ramírez *et al.* (2023) encontraram boa correlação entre MIR, N e C. Os autores complementam que geralmente, a boa correlação entre nitrogênio total e carbono orgânico total são semelhantes, pelo fato da correlação direta do N com a matéria orgânica do solo e assim, frequentemente associado ao carbono orgânico total do solo (SCHIRRMANN; GEBBERS; KRAMER, 2013).

XRF

A correlação entre os dados espectrais XRF e os teores de amônio, nitrato, nitrogênio total, carbono orgânico total, e as frações húmicas da matéria orgânica, foram avaliados pelo coeficiente de correlação de Pearson, para as duas camadas de solo (0-20 e 80-100 cm) (Figuras 10 a e b). Coeficientes acima de 0,7 apontam uma relação muito estreita, intervalo de 0,4 a 0,7 indica que a relação é próxima, e finalmente o intervalo de 0,2 a 0,4 indica que a relação é normal (JINGRU *et al.*, 2022).

De acordo com a correlação para a camada de 0-20 cm de solo (Figura 10 a), o amônio apresentou correlação próxima com os níveis de energia dos elementos N $\text{K}\alpha$ em 0,39 keV, Ba $\text{L}\alpha$ (4,47), Ti $\text{K}\alpha$ (4,51), Fe $\text{K}\alpha$ (6,41), Fe $\text{K}\beta$ (7,06), Co $\text{K}\alpha$ (6,93) e Zr $\text{K}\alpha$ (15,77). O conteúdo de nitrato do solo apresentou correlação com N $\text{K}\alpha$ (0,39), Fe $\text{K}\alpha$ (6,41), Fe $\text{K}\beta$ (7,06) e Co $\text{K}\alpha$ (6,93) e o teor de nitrogênio total correlacionou positivamente com N $\text{K}\alpha$ (0,39), Fe $\text{K}\alpha$ (6,41) e Co $\text{K}\alpha$ (6,93).

O carbono orgânico total e as frações, ácido fúlvico e húmica, não apresentaram correlação com nenhum elemento determinado no espectro XRF. Já o

teor de ácido húmico exibiu correlação positiva com Ba L α (4,47), Ti K α (4,51), Fe K α (6,41), Fe K β (7,06), Co K α (6,93).

Para a camada de 80-100 cm de solo (Figura 10 b) os teores de amônio e nitrato apresentaram baixas correlações com os elementos obtidos no espectro XRF. No entanto, o teor de nitrogênio total e carbono orgânico total, apontaram correlação apenas com N K α (0,39). Da fração húmica, somente o ácido húmico exibiu correlação próxima ao comprimento de onda do elemento Fe K α (6,41).

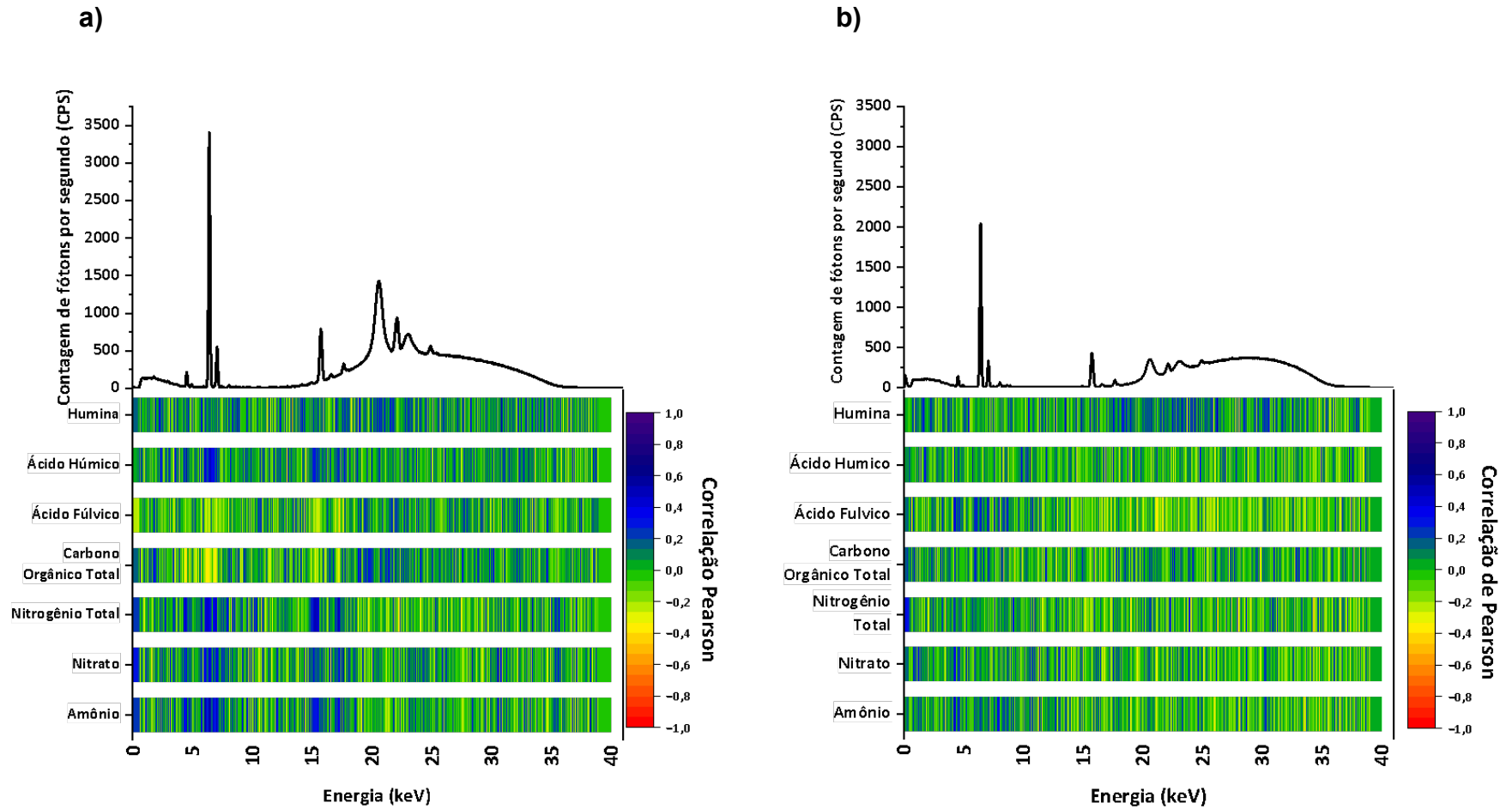


Figura 10. Coeficiente de correlação de Pearson entre o comprimento de onda XRF e os atributos Amônio, Nitrato, Nitrogênio Total, Carbono orgânico total, Ácidos Fúlvico, Húmico e Humina para as camadas de a) 0-20 cm; b) 80-100 cm de solo. Valores significativos foram exibidos em um gradiente de cores: vermelho (correlações negativas) e azul (correlações positivas). Correlações intensas (coloração mais escura).

Observando as Figuras 10 a e b, é possível notar que tanto o nitrogênio quanto o carbono e as frações húmicas apresentaram correlações fracas com o espectro XRF. De acordo com Declercq *et al.* (2019), o raio-X é fortemente dependente do número atômico dos elementos. Elementos leves, ou seja, elementos portadores de número atômico inferior a 12 são dificultosos para serem determinados, pois possuem baixo valor de energia de emissão.

A energia do raio-X é semelhante à energia de ligação que o núcleo do elemento tem com os elétrons dos átomos, e isso influencia na absorção dos raios-X fluorescentes. Logo, quanto maior o número atômico, maior será a absorção de energia pelos elétrons, promovendo seu deslocamento para níveis de energia excitados, dando início ao processo de fluorescência (GATES, 2006). Os elementos em estudo, nitrogênio e carbono, possuem números atômicos 7 e 6, respectivamente, o que promove uma baixa energia de emissão, comprometendo a determinação no espectro. No entanto, é possível utilizar o conteúdo elementar quantificado em espectros de XRF para estimar propriedades do solo, que de alguma forma associam-se à eles (GREENBERG *et al.*, 2023). Nas Figuras 10 a e b), nota-se que a maioria das variáveis em estudo apontaram correlações aproximadas com o nível de energia equivalente ao do elemento Fe $k\alpha$ (6,41), Fe $k\beta$ (7,06).

Na maioria dos solos, exceto em áreas alagadas, a maior parte das frações de carbono orgânico total e de nitrogênio orgânico estão fortemente relacionados aos minerais do solo (SOLLINS *et al.*, 2009). O carbono orgânico total pode interagir com óxidos elementares como Fe e Al (GOMES *et al.*, 2019) e o nitrogênio orgânico quando percolado pelo solo pode ser retido em horizontes inferiores onde o Fe e outros óxidos se acumulam, resultando na formação de partículas organominerais (KÖGEL-KNABNER *et al.*, 2008).

Contudo, o Fe é considerado uma propriedade espectralmente ativa no solo e pode contribuir para estimativas elementares. Segundo Dalmolin *et al.* (2005) os óxidos de ferro podem camuflar outros constituintes do solo. Stoner e Baumgardner (1981) confirmaram que solos com teores altos (>4%) de óxidos de ferro podem encobrir a manifestação espectral da matéria orgânica do solo, e conseqüentemente outros elementos associados à ela, como carbono orgânico total.

4.4. CONCLUSÕES

- Altas dosagens de adubação nitrogenada ao solo contribuíram para o aumento dos teores de amônio, nitrato e nitrogênio total, entretanto, podem provocar uma redução nas frações húmicas nas camadas de solo.
- Os modelos de calibração que apresentaram melhor desempenho foram PLSR e Supporte Vector Machine.
- A análise descritiva dos dados possibilitou a identificação das bandas sensíveis aos atributos em estudo em cada comprimento de onda avaliado.
- A análise de correlação propôs que o uso das técnicas espectroscópicas Vis-NIR-SWIR, MIR e XRF foram eficazes na predição dos teores de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas em solo de textura média arenosa. Entretanto, é importante ressaltar que cada técnica possui seu mecanismo de ação característico, o Vis-NIR-SWIR e MIR detectam o elemento com base em sobretons e tons fundamentais, enquanto o XRF se baseia no número atômico dos elementos ou na associação elementar.

REFERÊNCIAS

- ADI, S. H. et al. Modeling paddy field soil conditions in East Java, Indonesia. **Soil Security**, v. 5, p. 100025, dez. 2021.
- AZEVEDO, R. P. et al. Interactions between Intrinsic Soil Properties and Deep Tillage in the Sustainable Management of Perennial Crops. **Sustainability**, v. 15, n. 1, p. 760, 31 dez. 2022.
- BACHION DE SANTANA, F.; DALY, K. A comparative study of MIR and NIR spectral models using ball-milled and sieved soil for the prediction of a range soil physical and chemical parameters. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 279, p. 121441, out. 2022.
- BEDIN, F. C. B. et al. NIR associated to PLS and SVM for fast and non-destructive determination of C, N, P, and K contents in poultry litter. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 245, p. 118834, jan. 2021.
- BELLINASSO, H.; DEMATTÊ, J. A. M.; ROMEIRO, S. A. Soil spectral library and its use in soil classification. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 3, p. 861–870, jun. 2010.
- BENEDET, L. et al. Soil texture prediction using portable X-ray fluorescence spectrometry and visible near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 376, p. 114553, out. 2020a.
- BENEDET, L. et al. Soil texture prediction using portable X-ray fluorescence spectrometry and visible near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 376, p. 114553, out. 2020b.
- BLOCH, S. E. et al. Harnessing atmospheric nitrogen for cereal crop production. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 62, p. 181–188, abr. 2020.
- BOJKO, O.; KABALA, C. Organic carbon pools in mountain soils — Sources of variability and predicted changes in relation to climate and land use changes. **CATENA**, v. 149, p. 209–220, fev. 2017.
- BOLETIM TÉCNICO N° 100. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2nd. ed. Campinas: Instituto Agrônomo/Fundação IAC, 1997.
- BOONMUNG, S.; RILEY, M. R. Quantitative Analysis of Added Ammonium and Nitrate in Silica Sand and Soil Using Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy. **Spectroscopy Letters**, v. 36, n. 3, p. 251–274, 9 jan. 2003.
- CAIRES, E. F. et al. Surface liming and nitrogen fertilization for crop grain production under no-till management in Brazil. **European Journal of Agronomy**, v. 66, p. 41–53, maio 2015.
- CANTARELLA, H.; TRIVELIN, P. C. O. Determinação de nitrogênio inorgânico em solo pelo método da destilação a vapor. In: **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. p. 285.

CARVALHO, M. C. S. Cultivo do Feijão. 2021.

CASCANT, M. M. et al. Determination of total phenolic compounds in compost by infrared spectroscopy. **Talanta**, v. 153, p. 360–365, jun. 2016.

CELI, L.; SCHNITZER, M.; NÈGRE, M. ANALYSIS OF CARBOXYL GROUPS IN SOIL HUMIC ACIDS BY A WET CHEMICAL METHOD, FOURIER-TRANSFORM INFRARED SPECTROPHOTOMETRY, AND SOLUTION-STATE CARBON-13 NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE. A COMPARATIVE STUDY. **Soil Science**, v. 162, n. 3, p. 189–197, mar. 1997.

CHEN, S. CHAO et al. Study on the Characterization of VNIR-MIR Spectra and Prediction of Soil Organic Matter in Paddy Soil (In Chinese). **SPECTROSCOPY AND SPECTRAL ANALYSIS**, v. 36, p. 1712–1716, 2016.

CLARK, R. N. Spectroscopy of rocks and minerals and principles of spectroscopy. In: **Remote Sensing for the Earth Sciences (Manual of Remote Sensing)**. [s.l: s.n.]. p. 3–58.

CLINGENSMITH, C. M.; GRUNWALD, S. Predicting Soil Properties and Interpreting Vis-NIR Models from across Continental United States. **Sensors**, v. 22, n. 9, p. 3187, 21 abr. 2022.

CURI, N. et al. **Mapeamento de Solos e Magnetismo no Campus da UFLA Como Traçadores Ambientais**. 1. ed. Lavras: UFLA, 2017.

CUSACK, D. F. et al. Changes in microbial community characteristics and soil organic matter with nitrogen additions in two tropical forests. **Ecology**, v. 92, n. 3, p. 621–632, mar. 2011.

DALMOLIN, R. S. D. et al. Relação entre os constituintes do solo e seu comportamento espectral. **Ciência Rural**, v. 35, n. 2, p. 481–489, abr. 2005.

DANGAL, S. et al. Accurate and Precise Prediction of Soil Properties from a Large Mid-Infrared Spectral Library. **Soil Systems**, v. 3, n. 1, p. 11, 29 jan. 2019.

DECLERCQ, Y. et al. A Comprehensive Study of Three Different Portable XRF Scanners to Assess the Soil Geochemistry of An Extensive Sample Dataset. **Remote Sensing**, v. 11, n. 21, p. 2490, 24 out. 2019.

DEISS, L. et al. Optimizing acquisition parameters in diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy of soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 84, n. 3, p. 930–948, 29 maio 2020.

DERPSCH, R. et al. Why do we need to standardize no-tillage research? **Soil and Tillage Research**, v. 137, p. 16–22, abr. 2014.

DI, H. J.; CAMERON, K. C. Nitrate leaching in temperate agroecosystems: sources, factors and mitigating strategies. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 64, p. 237–256, 2002.

DICK, D. P.; SANTOS, J. H. Z.; FERRANTI, E. M. Chemical characterization and

infrared spectroscopy of soil organic matter from two southern brazilian soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 1, p. 29–39, fev. 2003.

DING, G. et al. Soil Organic Matter Characteristics as Affected by Tillage Management. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, n. 2, p. 421–429, mar. 2002.

DOTTO, A. C. et al. A systematic study on the application of scatter-corrective and spectral-derivative preprocessing for multivariate prediction of soil organic carbon by Vis-NIR spectra. **Geoderma**, v. 314, p. 262–274, mar. 2018.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Análise Granulométrica. **Manual de métodos de análise de solo**, p. 574, 2017.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. [s.l: s.n.].

FAO. A primer on soil analyses using visible and near-infrared (vis-NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopy. In: **Soil spectroscopy**. Roma: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2022.

FARIA, O. C. O. et al. Estimate of carbon stock in the soil via diffuse reflectance spectroscopy (vis/nir) air and orbital remote sensing. **Revista Caatinga**, v. 36, n. 3, p. 675–689, set. 2023.

FERNANDEZ, J. A. et al. Late-season nitrogen fertilization on maize yield: A meta-analysis. **Field Crops Research**, v. 247, p. 107586, fev. 2020.

FRANCESCHINI, M. H. D. et al. Abordagens semiquantitativa e quantitativa na avaliação da textura do solo por espectroscopia de reflectância bidirecional no VIS-NIR-SWIR. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 48, n. 12, p. 1569–1582, dez. 2013.

FYSTRO, G. A. The prediction of C and N content and their potential mineralisation in heterogeneous soil samples using Vis–NIR spectroscopy and comparative methods. **Plant and Soil**, p. 139–149, 2002.

GATES, W. P. Chapter 12.3 X-ray Absorption Spectroscopy. In: [s.l: s.n.]. p. 789–864.

GOMES, L. C. et al. Modelling and mapping soil organic carbon stocks in Brazil. **Geoderma**, v. 340, n. 5, p. 337–350, abr. 2019.

GREENBERG, I. et al. Evaluation of Mid-Infrared and X-ray Fluorescence Data Fusion Approaches for Prediction of Soil Properties at the Field Scale. **Sensors**, v. 23, n. 2, p. 662, 6 jan. 2023.

HUTENGS, C. et al. Comparison of Portable and Bench-Top Spectrometers for Mid-Infrared Diffuse Reflectance Measurements of Soils. **Sensors**, v. 18, n. 4, p. 993, 27 mar. 2018.

ISLAM, K.; SINGH, B.; MCBRATNEY, A. Simultaneous estimation of several soil

properties by ultra-violet, visible, and near-infrared reflectance spectroscopy. **Soil Research**, v. 41, n. 6, p. 1101, 2003.

JANIK, L. J.; FORRESTER, S. T.; RAWSON, A. The prediction of soil chemical and physical properties from mid-infrared spectroscopy and combined partial least-squares regression and neural networks (PLS-NN) analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 97, n. 2, p. 179–188, jul. 2009.

JENKINSON, D. S. Chemical tests for potentially available nitrogen in soil. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 19, n. 3, p. 160–168, mar. 1968.

JIANG, Q. et al. Estimation of soil organic carbon and total nitrogen in different soil layers using VNIR spectroscopy: Effects of spiking on model applicability. **Geoderma**, v. 293, p. 54–63, maio 2017.

KLEBER, M. et al. Mineral–Organic Associations: Formation, Properties, and Relevance in Soil Environments. In: [s.l: s.n.]. p. 1–140.

KÖGEL-KNABNER, I. et al. Organo-mineral associations in temperate soils: Integrating biology, mineralogy, and organic matter chemistry. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 171, n. 1, p. 61–82, fev. 2008.

KÖPPEN, W.; GEIGER, R. *Klimate der Erde*. **Gotha: Verlag Justus Perthes. Wall-map 150cmx200cm.**, p. 91–102, 1928.

KUANG, B.; MOUAZEN, A. M. Influence of the number of samples on prediction error of visible and near infrared spectroscopy of selected soil properties at the farm scale. **European Journal of Soil Science**, v. 63, n. 3, p. 421–429, 10 jun. 2012.

LADONI, M. et al. Estimating soil organic carbon from soil reflectance: a review. **Precision Agriculture**, v. 11, n. 1, p. 82–99, 11 fev. 2010.

LAPERCHE, V.; LEMIÈRE, B. Possible Pitfalls in the Analysis of Minerals and Loose Materials by Portable XRF, and How to Overcome Them. **Minerals**, v. 11, n. 1, p. 33, 29 dez. 2020.

LI, H. et al. Combining Variable Selection and Multiple Linear Regression for Soil Organic Matter and Total Nitrogen Estimation by DRIFT-MIR Spectroscopy. **Agronomy**, v. 12, n. 3, p. 638, 5 mar. 2022.

LI, S. et al. In Situ Measurements of Organic Carbon in Soil Profiles Using vis-NIR Spectroscopy on the Qinghai–Tibet Plateau. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 8, p. 4980–4987, 21 abr. 2015.

LUCÀ, F. et al. Effect of calibration set size on prediction at local scale of soil carbon by Vis-NIR spectroscopy. **Geoderma**, v. 288, p. 175–183, fev. 2017.

MADHAVAN, D. B. et al. Mid-infrared spectroscopy for rapid assessment of soil properties after land use change from pastures to Eucalyptus globulus plantations. **Journal of Environmental Management**, v. 175, p. 67–75, jun. 2016.

MAHESH, B. Machine Learning Algorithms - A Review. **International Journal of**

Science and Research, v. 9, n. 1, p. 381–386, 2020.

MATOS, E. S. . et al. Carbono Total e Frações Químicas de Carbono do Solo. In: MENDOÇA, E. S.; MATOS, E. S. (Ed.). . **Matéria Orgânica do Solo - Métodos de Análises**. 2. ed. [s.l: s.n.]. p. 221.

MATTOS JUNIOR, D.; CANTARELLA, H. .; RAIJ, B. Manuseio e conservação de amostras de solo para preservação do nitrogênio inorgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, p. 423–431, 1995.

MENESES, P. R.; ALMEIDA, T. DE; BAPTISTA, G. M. D. M. **Reflectância dos materiais terrestres : análise e interpretação**. São Paulo: [s.n.].

MICHÉLI, E. et al. **Uma estrutura para classificação, correlação e comunicação internacional - Base de referência mundial para recursos do solo**. 2nd. ed. Roma: FAO, 2006.

MORONA, F. et al. Quick analysis of organic matter in soil by energy-dispersive X-ray fluorescence and multivariate analysis. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 130, p. 13–20, dez. 2017.

MORRA, M. J.; HALL, M. H.; FREEBORN, L. L. Carbon and Nitrogen Analysis of Soil Fractions Using Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v. 55, n. 1, p. 288–291, jan. 1991.

NYARKO, F.; TACK, F. M. G.; MOUAZEN, A. M. Potential of visible and near infrared spectroscopy coupled with machine learning for predicting soil metal concentrations at the regional scale. **Science of The Total Environment**, v. 841, p. 156582, out. 2022.

OLYMPUS. **Periodic table of detectable elements**.

PARIKH, S. J. et al. Soil Chemical Insights Provided through Vibrational Spectroscopy. In: [s.l: s.n.]. p. 1–148.

PNF. **PLANO NACIONAL DE FERTILIZANTES 2050 - Uma Estratégia para os Fertilizantes no Brasil**. Brasília: 2021

QI, Q. et al. Spatial distribution of soil organic carbon and total nitrogen in disturbed Carex tussock wetland. **Ecological Indicators**, v. 120, p. 106930, jan. 2021.

RAIJ, B. V. et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Potafós, 2001.

RAMESH, T. et al. Soil organic carbon dynamics: Impact of land use changes and management practices: A review. In: [s.l: s.n.]. p. 1–107.

RAMÍREZ, P. B. et al. Applying NIR and MIR spectroscopy for C and soil property prediction in northern cold-region ecosystems. Which approach works better? **Geoderma Regional**, v. 32, p. e00617, mar. 2023.

RANATUNGA, T. D. et al. Solid-State ¹³C Nuclear Magnetic Resonance

Spectroscopic Characterization of Soil Organic Matter Fractions in a Forest Ecosystem Subjected to Prescribed Burning and Thinning. **Pedosphere**, v. 27, n. 5, p. 901–911, out. 2017.

RAPHAEL, J. P. A. et al. Soil organic matter in crop rotations under no-till. **Soil and Tillage Research**, v. 155, p. 45–53, jan. 2016.

RAWAL, A. et al. Determination of base saturation percentage in agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometer. **Geoderma**, v. 338, p. 375–382, mar. 2019.

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.

RIGON, J. P. G.; FRANZLUEBBERS, A. J.; CALONEGO, J. C. Soil aggregation and potential carbon and nitrogen mineralization with cover crops under tropical no-till. **Journal of Soil and Water Conservation**, v. 75, n. 5, p. 601–609, 5 set. 2020.

ROCHA, F. A. et al. Modelo numérico do transporte de nitrogênio no solo. Parte II: Reações biológicas durante a lixiviação. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 12, n. 1, p. 54–61, fev. 2008.

ROSIN, N. A. et al. The fundamental of the effects of water, organic matter, and iron forms on the pXRF information in soil analyses. **CATENA**, v. 210, p. 105868, mar. 2022.

ROSSEL, R. A. V. et al. Using a legacy soil sample to develop a mid-IR spectral library. **Soil Research**, v. 46, n. 1, p. 1, 2008.

ROSSEL, R. A. V.; BEHRENS, T. Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra. **Geoderma**, v. 158, n. 1–2, p. 46–54, ago. 2010.

SABETIZADE, M. et al. Combination of MIR spectroscopy and environmental covariates to predict soil organic carbon in a semi-arid region. **CATENA**, v. 196, p. 104844, jan. 2021.

SALES, R. P. et al. ORGANIC MATTER FRACTIONS OF AN IRRIGATED OXISOL UNDER NO-TILL AND CONVENTIONAL TILLAGE IN THE BRAZILIAN SEMI-ARID REGION. **Revista Caatinga**, v. 30, n. 2, p. 303–312, jun. 2017.

SANTOS, U. J. DOS et al. Predicting carbon and nitrogen by visible near-infrared (Vis-NIR) and mid-infrared (MIR) spectroscopy in soils of Northeast Brazil. **Geoderma Regional**, v. 23, p. e00333, dez. 2020.

SANTOS, H. G. . et al. **Brazilian Soil Classification System**. 5th. ed. Brasília - DF: EMBRAPA: [s.n.].

SCHAEFER, C. E. G. R.; FABRIS, J. D.; KER, J. C. Minerals in the clay fraction of Brazilian Latosols (Oxisols): a review. **Clay Minerals**, v. 43, n. 1, p. 137–154, 9 mar. 2008.

SCHIRRMANN, M.; GEBBERS, R.; KRAMER, E. Performance of Automated Near-

Infrared Reflectance Spectrometry for Continuous in Situ Mapping of Soil Fertility at Field Scale. **Vadose Zone Journal**, v. 12, n. 4, p. 1–14, 2 nov. 2013.

SHI, T. et al. Comparison of multivariate methods for estimating soil total nitrogen with visible/near-infrared spectroscopy. **Plant and Soil**, v. 366, n. 1–2, p. 363–375, 6 maio 2013.

SILVA, S. et al. Proximal Sensing and Digital Terrain Models Applied to Digital Soil Mapping and Modeling of Brazilian Latosols (Oxisols). **Remote Sensing**, v. 8, n. 8, p. 614, 25 jul. 2016.

SILVERO, N. E. Q. et al. Effects of water, organic matter, and iron forms in mid-IR spectra of soils: Assessments from laboratory to satellite-simulated data. **Geoderma**, v. 375, p. 114480, out. 2020.

SISOUANE, M. et al. Prediction of organic carbon and total nitrogen contents in organic wastes and their composts by Infrared spectroscopy and partial least square regression. **Talanta**, v. 167, p. 352–358, maio 2017.

SIX, J.; PAUSTIAN, K. Aggregate-associated soil organic matter as an ecosystem property and a measurement tool. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 68, p. A4–A9, jan. 2014.

SKOOG, D. A. ; LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis**. 4. ed. Philadelphia: Saunders, 1992.

SOLLINS, P. et al. Sequential density fractionation across soils of contrasting mineralogy: evidence for both microbial- and mineral-controlled soil organic matter stabilization. **Biogeochemistry**, v. 96, n. 1–3, p. 209–231, 25 dez. 2009.

SONG, B. et al. Soil carbon fractions in grasslands respond differently to various levels of nitrogen enrichments. **Plant and Soil**, v. 384, n. 1–2, p. 401–412, 3 nov. 2014.

SONG, J. et al. Estimation of Soil Organic Carbon Content in Coastal Wetlands with Measured VIS-NIR Spectroscopy Using Optimized Support Vector Machines and Random Forests. **Remote Sensing**, v. 14, n. 17, p. 4372, 2 set. 2022.

SORIANO-DISLA, J. M. et al. The Performance of Visible, Near-, and Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy for Prediction of Soil Physical, Chemical, and Biological Properties. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 49, n. 2, p. 139–186, 17 fev. 2014a.

SORIANO-DISLA, J. M. et al. The Performance of Visible, Near-, and Mid-Infrared Reflectance Spectroscopy for Prediction of Soil Physical, Chemical, and Biological Properties. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 49, n. 2, p. 139–186, 17 fev. 2014b.

STEINBERG, C. E. W. **Ecology of Humic Substances in Freshwaters**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.

STENBERG, B. et al. Visible and Near Infrared Spectroscopy in Soil Science. In: **Advances in Agronomy**. [s.l: s.n.]. p. 163–215.

STENBERG, B. et al. Visible and Near Infrared Spectroscopy in Soil Science. In: [s.l.: s.n.]. p. 163–215.

STENBERG, B.; ROSSEL, R. A. V. Diffuse Reflectance Spectroscopy for High-Resolution Soil Sensing. In: **Proximal Soil Sensing**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2010. p. 29–47.

STONER, E. R.; BAUMGARDNER, M. F. Characteristic Variations in Reflectance of Surface Soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 45, n. 6, p. 1161–1165, nov. 1981.

TAN, W. et al. Physico-chemical protection, rather than biochemical composition, governs the responses of soil organic carbon decomposition to nitrogen addition in a temperate agroecosystem. **Science of The Total Environment**, v. 598, p. 282–288, nov. 2017.

TAN, W.; ZHOU, L.; LIU, K. Soil aggregate fraction-based ¹⁴C analysis and its application in the study of soil organic carbon turnover under forests of different ages. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, n. 16, p. 1936–1947, 17 jun. 2013.

TAVARES, T. R. et al. Assessing Soil Key Fertility Attributes Using a Portable X-ray Fluorescence: A Simple Method to Overcome Matrix Effect. **Agronomy**, v. 10, n. 6, p. 787, 1 jun. 2020.

TAVARES, T. R. et al. Multi-Sensor Approach for Tropical Soil Fertility Analysis: Comparison of Individual and Combined Performance of VNIR, XRF, and LIBS Spectroscopies. **Agronomy**, v. 11, n. 6, p. 1028, 21 maio 2021.

TERRA, F. S.; DEMATTÊ, J. A. M.; VISCARRA ROSSEL, R. A. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis–NIR and mid-IR reflectance data. **Geoderma**, v. 255–256, p. 81–93, out. 2015.

UKALSKA-JARUGA, A. et al. Characterization of Soil Organic Matter Individual Fractions (Fulvic Acids, Humic Acids, and Humins) by Spectroscopic and Electrochemical Techniques in Agricultural Soils. **Agronomy**, v. 11, n. 6, p. 1067, 26 maio 2021.

USEPA. Method 6200: Field portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment. In: **United States Environmental Protection Agency**. [s.l.: s.n.].

VAZ, S. J. **Técnicas analíticas em Química Analítica Aplicada a Poluentes Emergentes**. Berlim, Alemanha: [s.n.].

VIEIRA, R. F. **Ciclo do Nitrogênio em Sistemas Agrícolas**. [s.l.: s.n.]. v. 1

VISCARRA ROSSEL, R. A.; MCGLYNN, R. N.; MCBRATNEY, A. B. Determining the composition of mineral-organic mixes using UV–vis–NIR diffuse reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 137, n. 1–2, p. 70–82, dez. 2006.

WAN, M. et al. Rapid estimation of soil cation exchange capacity through sensor data fusion of portable XRF spectrometry and Vis-NIR spectroscopy. **Geoderma**, v. 363,

p. 114163, abr. 2020.

WANG, D. et al. Synthesized use of VisNIR DRS and PXRF for soil characterization: Total carbon and total nitrogen. **Geoderma**, v. 243–244, p. 157–167, abr. 2015.

WARTINI, N. et al. Mid-infrared spectroscopy for accurate measurement of an extensive set of soil properties for assessing soil functions. **Soil Security**, v. 6, p. 100043, mar. 2022.

WEI, Y. et al. Monitoring Soil Nitrate Nitrogen Based on Hyperspectral Data in the Apple Orchards. **Agricultural Sciences**, v. 08, n. 01, p. 21–32, 2017.

WEINDORF, D. C. et al. Characterizing soils via portable x-ray fluorescence spectrometer: 2. Spodic and Albic horizons. **Geoderma**, v. 189–190, p. 268–277, nov. 2012.

WITHEETRIRONG, Y. et al. Estimation of the Effect of Soil Texture on Nitrate-Nitrogen Content in Groundwater Using Optical Remote Sensing. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 8, n. 8, p. 3416–3436, 19 ago. 2011.

XU, G.; FAN, X.; MILLER, A. J. Plant Nitrogen Assimilation and Use Efficiency. **Annual Review of Plant Biology**, v. 63, n. 1, p. 153–182, 2 jun. 2012.

XU, S. et al. Integrating hyperspectral imaging with machine learning techniques for the high-resolution mapping of soil nitrogen fractions in soil profiles. **Science of The Total Environment**, v. 754, p. 142135, fev. 2021.

YANG, K. et al. Characterising the hydrothermal alteration of the Broadlands–Ohaaki geothermal system, New Zealand, using short-wave infrared spectroscopy. **Journal of Volcanology and Geothermal Research**, v. 106, n. 1–2, p. 53–65, abr. 2001.

YEOMANS, J. C. ; BREMNER, J. M. A. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, p. 1467–1476, 1988.

ZHANG, Y. et al. Depth-Specific Prediction of Soil Properties In Situ using vis-NIR Spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v. 81, n. 5, p. 993–1004, set. 2017.

ZHANG, Y. et al. Sediment and soil organic carbon loss during continuous extreme scouring events on the Loess Plateau. **Soil Science Society of America Journal**, v. 84, n. 6, p. 1957–1970, nov. 2020.

ZHANG, Y.; HARTEMINK, A. E. Data fusion of vis-NIR and PXRF spectra to predict soil physical and chemical properties. **European Journal of Soil Science**, v. 71, n. 3, p. 316–333, maio 2020.

ZHONG, Y.; YAN, W.; SHANGGUAN, Z. Soil carbon and nitrogen fractions in the soil profile and their response to long-term nitrogen fertilization in a wheat field. **CATENA**, v. 135, p. 38–46, dez. 2015.

ZHU, Y.; WEINDORF, D. C.; ZHANG, W. Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture. **Geoderma**, v. 167–168, p. 167–177, nov. 2011.

5. CAPÍTULO 2: MODELOS DE CALIBRAÇÃO PLSR E SUPPORT VECTOR MACHINE APLICADOS À LATOSSOLO: UM AVANÇO PARA A QUANTIFICAÇÃO DE NITROGÊNIO, CARBONO ORGÂNICO TOTAL E FRAÇÕES HUMICAS EM SOLOS ARENOSOS

RESUMO

A importância da adoção de práticas de conservação na agricultura, como o plantio direto e o consórcio entre culturas, se mostram relevantes para garantir a sustentabilidade do manejo, especialmente em regiões tropicais. O consórcio entre gramíneas e leguminosas é eficaz e beneficia os solos, especialmente os Latossolos, resultando no acúmulo de matéria orgânica, aumentando o teor de carbono e promovendo a fixação biológica de nitrogênio. Gramíneas tropicais como *Megathyrsus maximus* cv. Mombaça apresenta alta demanda por fertilizantes nitrogenados, sendo este um nutriente crucial para o crescimento das plantas. A necessidade por técnicas inovadoras para a quantificação rápida de nitrogênio e matéria orgânica no solo, tem ressaltado o uso de sensoriamento remoto e técnicas espectroscópicas como Vis-NIR-SWIR e fluorescência de raio-X. A aplicação de aprendizado de máquina, como Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR) e Support Vector Machine (SVM), são de extrema importância para a criação de modelos estatísticos a partir de dados do solo. Nesse contexto, o objetivo do trabalho foi aplicar os modelos PLSR e Support Vector Machine às amostras de solo provenientes do cultivo consorciado entre *Megathyrsus maximus* cv. Mombaça e as leguminosas Feijão Guandu e Java em um Latossolo vermelho-amarelo distrófico argilúvico, e verificar o desempenho dos modelos ao prever em condições diferenciadas o aporte de nitrogênio, carbono orgânico total e as frações húmicas do solo. O experimento está instalado na fazenda experimental da Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE) coordenadas geográficas, latitude sul 22°17'13" e longitude oeste 51°40'34". O solo é classificado como Latossolo vermelho-amarelo distrófico argilúvico. A condução do experimento ocorreu em blocos casualizados contendo quatro tratamentos sendo Mombaça com adubação nitrogenada; Mombaça consorciada com Feijão Guandu; Mombaça consorciada com Java e Mombaça sem adubação nitrogenada. Foram realizadas as análises químicas para a determinação de nitrogênio inorgânico, nitrogênio total, carbono orgânico total e o fracionamento químico da matéria orgânica do solo, como também, as análises espectrais por meio das técnicas espectroscópicas Vis-NIR-SWIR e Fluorescência de raio-X. Os resultados foram processados por meio do software RStudio v. 4.1.3, aplicando os algoritmos de aprendizado de máquina PLSR e Support Vector Machine, para o desenvolvimento dos modelos de validação. As técnicas espectroscópicas Vis-NIR-SWIR e XRF apresentaram alto desempenho na detecção de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas em Latossolo de textura média arenosa, sendo indicadas às pesquisas agrônomicas e a rotina comercial. Os modelos PLSR e Support Vector Machine exibiram excelentes resultados de validação. Portanto, possuem qualidade para o ajuste do modelo aos dados experimentais, servindo também, ao propósito da rotina comercial em análise química de solo.

Palavras-chave: Técnicas espectroscópicas. Vis-NIR-SWIR. XRF. Validação de modelos. Sistemas consorciados.

PLSR and Support Vector Machine calibration models applied to Oxisol: An advance for the quantification of nitrogen, total organic carbon and humic fractions in sandy soils

ABSTRACT

The importance of adopting conservation practices in agriculture, such as direct planting and intercropping, are relevant to ensuring sustainable management, especially in tropical regions. The consortium between grasses and legumes is effective and benefits soils, especially Oxisols, resulting in the accumulation of organic matter, increasing carbon content and promoting biological nitrogen fixation. Tropical grasses such as *Megathyrsus maximus* cv. Mombasa has a high demand for nitrogen fertilizers, which is a crucial nutrient for plant growth. Therefore, adequate fertilization is necessary to avoid loss of nitrate in the system. The need for innovative techniques for the rapid quantification of nitrogen and organic matter in soil has highlighted the use of remote sensing and spectroscopic techniques such as Vis-NIR-SWIR and X-ray fluorescence. The application of machine learning, such as Partial Least Squares Regression (PLSR) and Support Vector Machine (SVM), are extremely important for creating statistical models from soil data. In this context, the objective of the work was to apply the PLSR and Support Vector Machine models to soil samples from intercropped cultivation between *Megathyrsus maximus* cv. Mombasa and the legumes Guandu and Java Beans in a dystrophic argiluvic red-yellow Oxisol, and verify the performance of the models when predicting nitrogen, total organic carbon and humic fractions in soil. The experiment is installed on the experimental farm of the Universidade do Oeste Paulista (UNOESTE) geographic coordinates, South latitude 22°17'13" and West longitude 51°40'34". The soil is classified as an argilluvic dystrophic red-yellow Oxisol. The experiment was conducted in randomized blocks containing four treatments: Mombasa with nitrogen fertilization; Mombasa intercropped with Feijão Guandu; Mombasa intercropped with Java and Mombasa without nitrogen fertilization. Chemical analyzes were carried out to determine inorganic nitrogen, total nitrogen, total organic carbon and the chemical fractionation of soil organic matter, as well as spectral analyzes using the Vis-NIR-SWIR and X-ray Fluorescence spectroscopic techniques. The results were processed using RStudio v software. 4.1.3, applying the PLSR and Support Vector Machine machine learning algorithms to develop validation models. The Vis-NIR-SWIR and XRF spectroscopic techniques showed high performance in the detection of nitrogen, total organic carbon and humic fractions in an Oxisol with a medium sandy texture, being recommended for agronomic research and commercial routine. The PLSR and Support Vector Machine models exhibited excellent validation results. Therefore, they are capable of adjusting the model to experimental data, also serving the purpose of routine commercial soil chemical analysis.

Keywords: Spectroscopic Techniques. Vis-NIR-SWIR. XRF. Model Validation. Consortium Systems.

5.1. INTRODUÇÃO

A adesão de sistemas de conservação na agricultura, como o plantio direto ou o consórcio, são opções para garantir a sustentabilidade do manejo intensivo do solo (SILVA *et al.*, 2021). Em regiões tropicais e subtropicais os solos apresentam intenso grau de intemperismo, como no caso dos Latossolos (TIECHER *et al.*, 2020). Nele a presença de matéria orgânica se faz necessária, pois desempenha atividades fundamentais nas propriedades do solo, como a capacidade de troca catiônica, reservatório de disponibilidade de nutrientes, estabilidade aos agregados e elevada retenção de água (OORTS; VANLAUWE; MERCKX, 2003).

O consórcio ou cultivo misto é uma prática agrícola que consiste na implementação de duas ou mais culturas ao mesmo tempo e na mesma área, buscando adequar de modo eficiente as exigências das culturas aos recursos disponíveis (BATISTA; VILELA, 2023). Este sistema beneficia a fertilidade do solo por meio da fixação biológica de nitrogênio, quando empregando leguminosas; eleva a proteção da superfície do solo, devido à maior cobertura e aproveitamento de espaço, além de proporcionar resistência ao acamamento, quando cultivada em simultâneo à uma cultura suscetível a esse fator, o que não ocorreria em um monocultivo (LITHOURGIDIS *et al.*, 2011). Outro ponto relevante é que o cultivo consorciado permite a ciclagem de nitrogênio e carbono no sistema, elevando carbono orgânico total (COT) e o N orgânico disponível no solo (DINESH *et al.*, 2006).

Os gêneros de gramíneas tropicais comumente utilizadas nesse sistema são a *Urochloa* e o *Megathyrsus* por exibirem grande potencial de produção de matéria seca por área (BATISTA; VILELA, 2023). No Brasil há diversas cultivares de *Megathyrsus maximus*, dentre elas o capim Mombaça (PIETROSKI; OLIVEIRA; CAIONE, 2015). A cultivar Mombaça compõe o grupo de forrageiras vistas como exigentes em solos férteis (SOUZA *et al.*, 2005), assim, a adubação é extremamente importante para o bom desenvolvimento dessa cultivar, destacando a elevada demanda por nitrogênio e ressaltando a importância da aplicação adequada de N em sistemas de consórcio (BATISTA *et al.*, 2019).

O nitrogênio é o componente básico na composição do protoplasma das células vegetais e peça fundamental nas atividades vitais das plantas. É considerado o nutriente mais importante para o desenvolvimento e crescimento das culturas

(LADHA *et al.*, 2022). Em sistemas consorciados, a inserção de leguminosas como Feijão Guandu, Java, entre outras espécies, podem contribuir para o aumento de C no solo e melhorar a eficiência de N, diminuindo a perda de nitrato por lixiviação (LAI *et al.*, 2022). Além disso, o consórcio com leguminosas pode reduzir as aplicações de fertilizantes nitrogenados, o que colabora para a redução de danos ambientais provocados por dosagens inadequadas do nutriente (LAI *et al.*, 2022).

Por outro lado, além de implementar manejos conservacionistas que atuem reduzindo o uso de fertilizantes e a perda do mesmo, a intensificação tecnológica para a quantificação e determinação rápida de nutrientes no solo vem se tornando uma ferramenta fundamental para o avanço da praticidade da fertilidade do solo.

Normalmente, a taxa de aplicação de fertilizantes ocorre por meio de resultados de análises de solo (NG *et al.*, 2020). Essas análises muitas vezes são destrutivas e demandam o uso de muitos reagentes químicos, que se descartados de forma irregular, podem agravar os danos ambientais. Também, o processo de análise laboratorial pode demorar dias ou mesmo meses para lotes maiores (NG *et al.*, 2020). Tecnologias de sensoriamento remoto proximal possibilitam a obtenção de informações sobre os atributos do solo de forma prática, rápida e não destrutiva, sem a adição de produtos químicos, o que as tem associado à ferramentas verdes para o estudo do solo (PANDEY *et al.*, 2018).

Técnicas espectroscópicas de fluorescência de raio-X e Vis-NIR-SWIR, são ferramentas promissoras para o uso proximal, levando em consideração que ambas as técnicas proporcionam a avaliação do solo, o preparo mínimo ou nenhum nas amostras, oferecendo medições sobre diferentes constituintes do solo (TAVARES *et al.*, 2020). As técnicas de aprendizado de máquina supervisionado na ciência do solo também tem aumentado rapidamente, devido ao uso em criação de modelos estatísticos com o objetivo de “aprender” ou “compreender” a partir de dados coletados do solo (MCBRATNEY; GRUIJTER; BRYCE, 2019). Diversos tipos de modelos têm sido utilizados para calibrar dados espectrais com dados provenientes do solo. Dentre eles a regressão de mínimos quadrados parciais (PLSR) e Support Vector Machine.

Sabemos que apenas um sensor de solo não realizará a caracterização de todos os principais atributos da fertilidade do solo, o que torna necessária a procura por técnicas complementares para um uso simultâneo (ADAMCHUK *et al.*, 2011).

A hipótese do trabalho é de que os modelos de calibração baseados nos algoritmos de aprendizado de máquina PLSR e Support Vector Machine, apresentam validação satisfatória para a determinação de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas em área de consórcio entre *Megathyrus maximus* cv. Mombaça, Feijão Guandu (*Cajanus cajan*) e Java (*Macrotyloma axillare*).

O objetivo do trabalho foi aplicar os modelos PLSR e Support Vector Machine às amostras de solo provenientes do cultivo consorciado entre *Megathyrus maximus* cv. Mombaça e as leguminosas Feijão Guandu e Java em um Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico argilúvico, e verificar o desempenho dos modelos ao predizer em condições diferenciadas os aporte de nitrogênio e carbono orgânico total no solo.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

5.2.1. Descrição do local

A área de estudo está situada na Fazenda experimental da Universidade do Oeste Paulista – UNOESTE, em Presidente Bernardes/SP, localizada segundo as coordenadas geográficas, latitude sul 22°17'13" e longitude oeste 51°40'34". O experimento foi instalado em 2014, consiste em um sistema de consórcio, composto pela forrageira *Megathyrus maximum* cv. Mombaça e as leguminosas Feijão Guandú anão (*Cajanus cajan*) e *Macrotyloma axillare* cv. Java (Figura 1).

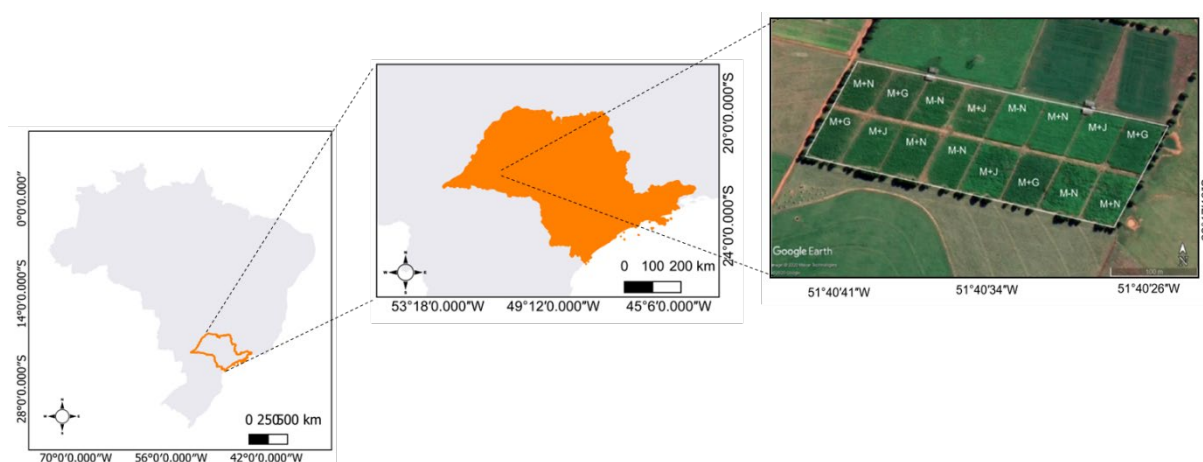


Figura 11. Vista da área experimental

O solo é classificado como Latossolo vermelho-amarelo distrófico argilúvico, com 17% de argila na camada de 0-10 cm (EMBRAPA, 2018) (Tabela 1), e o clima regional, segundo a classificação de Köppen e Geiger, (1928), é do tipo Cwa, com temperatura média anual de 25°C e regime pluviométrico descrito por dois períodos distintos, sendo um chuvoso, de outubro a março, e outro de baixa pluviosidade que compreende de abril a setembro.

Tabela 5. Análise granulométrica da área experimental

Profundidade (cm)	Granulometria (g kg ⁻¹)			Classe Textural
	Areia	Silte	Argila	
0-10	773	48	179	Média Arenosa
10-20	763	68	169	Média Arenosa
20-40	736	41	223	Média Arenosa
40-60	707	63	230	Média Arenosa
60-80	695	55	250	Média Arenosa
80-100	697	56	247	Média Arenosa

5.2.1.1. Delineamento experimental, descrição dos manejos e coleta do solo

A área experimental está estruturada com delineamento em blocos casualizados, contendo quatro manejos e quatro repetições, sendo: *Megathyrus maximum* cv. Mombaça solteira com adubação nitrogenada de cobertura (200 kg ha⁻¹ de N) (M+N); *Megathyrus maximum* cv. Mombaça solteira com ausência da adubação nitrogenada de cobertura (M-N); *Megathyrus maximum* cv. Mombaça consorciada com o Feijão Guandú sem adubação nitrogenada (M+G); *Megathyrus maximum* cv. Mombaça consorciada com a leguminosa *Macrotyloma axillare* cv. Java sem adubação nitrogenada (M+J). De 2017 ao ano de 2021 os manejos foram realizados com a sucessão da soja com a forrageira, buscando benefícios para ambas e melhorias na qualidade do solo. A partir de 2021, a área passou ser manejada apenas com manutenção da pastagem de *Megathyrus maximum* cv. Mombaça em área total. Destaca-se que toda a estruturação do delineamento foi mantida e a adubação nitrogenada foi realizada apenas nas parcelas específicas destinadas à adubação mineral. Nas demais áreas foram mantidas a pastagem sem adubação e o residual de espécies leguminosas para a manutenção da fixação biológica de N.

As amostras de solo foram coletadas com o auxílio de um trado, em dez pontos distintos dentro de cada parcela. Foram coletadas nas profundidades de 0-20 e de 80-100 cm, totalizando 80 amostras. Cada amostra teve o seu conteúdo dividido em duas partes, sendo 180g para realizar as análises espectrais, e 180g para as análises de determinação de nitrogênio e carbono orgânico total.

O conteúdo de solo destinado à determinação de nitrogênio inorgânico e total, carbono orgânico total e o fracionamento químico da matéria orgânica, foram armazenados em freezer com temperatura de -15°C. Dessa forma, se mantiveram preservados os teores de nitrogênio inorgânico até o início das análises laboratoriais (MATTOS JUNIOR, D.; CANTARELLA; RAIJ, 1995).

A parcela destinada às análises espectroscópicas foi seca em estufa de ventilação forçada à temperatura de 45°C por 24 horas (BELLINASSO; DEMATTÊ; ROMEIRO, 2010). Para o espectrorradiômetro Vis-NIR-SWIR, e o espectrômetro XRF as amostras de solo foram peneiradas em malha de 2,00 mm (9 mesh) (BELLINASSO; DEMATTÊ; ROMEIRO, 2010; ROSIN *et al.*, 2022).

5.2.2. Análises químicas

5.2.2.1. Determinação da matéria orgânica e carbono orgânico total do solo

Na determinação do teor matéria orgânica do solo, foram utilizadas 2g de solo de cada amostra, as quais foram peneiradas em peneira de 0,250 mm (60 mesh).

O procedimento foi realizado pelo método de Matos *et al.* (2017), adaptado de Yeomans e Bremner (1988). A quantidade de C orgânico foi calculada com base no volume da solução de Sal de Mohr gasto na titulação da amostra (V), do branco aquecido (Vba) e do branco não aquecido (Vbn), segundo as equações:

$$A = \left[\frac{(Vba - Vam)(Vbn - Vba)}{Vbn} \right] + (Vba - Vam)$$

Em que:

Vba: volume gasto na titulação do branco controle com aquecimento (ml);

Vbn: volume gasto na titulação do branco controle sem aquecimento (ml);

Vam: volume gasto na titulação da amostra (ml).

$$Corg (g kg^{-1}) = \frac{(A)(M)(R)(1000)}{Mam}$$

Em que:

M: molaridade do sulfato ferroso (mol ℓ^{-1});

R: 3, constante referente ao número de mols de $Cr_2O_7^-$; que reage com Fe^{2+} (1/6) multiplicado pelo número de mols de $Cr_2O_7^-$ que reage com o C (3/2), multiplicado pela massa atômica do C (12).

1000: fator de conversão de unidade (mg mg^{-1} para g kg^{-1})

M_{am} : massa da amostra (mg).

5.2.2.2. Fracionamento químico da matéria orgânica e quantificação de carbono nas frações

Para a extração das frações húmicas e quantificação do carbono orgânico em cada fração, foi utilizada a metodologia de Matos *et al.* (2017), adaptado de Yeomans e Bremner (1988).

O cálculo do teor de carbono orgânico nas frações húmicas e fúlvicas teve como base o volume da solução de Sal de Mohr gasto na titulação da amostra (V), do branco aquecido (Vba) e do branco não aquecido (Vbn), segundo as equações:

$$A_{FAF,FAH} = \left[\frac{(Vba - Vam)(Vbn - Vba)}{Vbn} \right] + (Vba - Vam)$$

Sendo:

Vba: volume gasto na titulação do branco controle com aquecimento (ml);

Vbn: volume gasto na titulação do branco controle sem aquecimento (ml);

Vam: volume gasto na titulação da amostra (ml).

$$CO_{FAF,FAH} (g kg^{-1}) = \frac{(A)(M)(R)(1000)(V_{total})}{(V_{aliquota})(M_{amostra})}$$

Em que:

M: molaridade do sulfato ferroso (mol l⁻¹);

R: 3, constante referente ao número de mols de Cr₂O₇⁻; que reage com Fe²⁺ (1/6) multiplicado pelo número de mols de Cr₂O₇⁻ que reage com o C (3/2), multiplicado pela massa atômica do C (12).

1000: fator de conversão de unidade (mg mg⁻¹ para g kg⁻¹)

V_{total}: volume total obtido com a extração de cada fração (ml)

V_{aliquota}: volume de extrato utilizado para a determinação do C (ml)

M_{amostra} : refere-se à quantidade de solo utilizada na extração das frações húmicas (mg).

Para o cálculo do teor de carbono orgânico na fração húmica teve como base o volume da solução de Sal de Mohr gasto na titulação da amostra (V), do branco aquecido (V_{ba}) e do branco não aquecido (V_{bn}), segundo as equações:

$$A_{FH} = \left[\frac{(V_{ba} - V_{am})(V_{bn} - V_{ba})}{V_{bn}} \right] + (V_{ba} - V_{am})$$

Sendo:

V_{ba} : volume gasto na titulação do branco controle com aquecimento (ml);

V_{bn} : volume gasto na titulação do branco controle sem aquecimento (ml);

V_{am} : volume gasto na titulação da amostra (ml).

$$CO_{FH} (g \text{ kg}^{-1}) = \frac{(A)(M)(R)(1000)}{M_{\text{amostra}}}$$

Em que:

M: molaridade do sulfato ferroso (mol l^{-1});

R: 3, constante referente ao número de mols de Cr_2O_7^- ; que reage com Fe^{2+} (1/6) multiplicado pelo número de mols de Cr_2O_7^- que reage com o C (3/2), multiplicado pela massa atômica do C (12).

1000: fator de conversão de unidade (mg mg^{-1} para g kg^{-1})

M_{am} : massa da amostra (mg).

5.2.2.3. Determinação do teor de nitrogênio inorgânico

Para a determinação das formas inorgânicas de N (NH_4^+ e NO_3^-) no solo, foram coletados 5 cm^3 de solo de cada amostra armazenada, o qual foi determinado conforme a metodologia de Cantarella e Trivelin (2001).

Após a extração, destilação e titulação das amostras, o cálculo para quantificação do N inorgânico, em mg kg^{-1} , foi obtido pela equação:

$$N_{\text{inorgânico}} (mg \text{ kg}^{-1}) = \frac{[(V_{H_2SO_4 \text{ amostra}} - V_{H_2SO_4 \text{ branco}}) \times F_{\text{ácido}} \times V_{\text{total}} \times 1000]}{(V_{\text{destilado}} \times M_{\text{solo}})}$$

Onde:

$V_{H_2SO_4 \text{ amostra}}$ e $V_{H_2SO_4 \text{ branco}}$: são os volumes de ácido sulfúrico, em mL, gastos nas titulações das amostras e das provas em branco;

$F_{\text{ácido}}$: é o fator do ácido sulfúrico, em mg N mL⁻¹ de ácido

V_{total} : é o volume, em mL, do extrato de KCL;

1000 (g kg⁻¹) é o fator para converter g para kg.

$V_{\text{destilado}}$: é o volume, em mL, da alíquota do extrato de KCL destilado;

M_{solo} : Massa do solo em grama.

5.2.2.4. Determinação do teor de nitrogênio total

Para a determinação do nitrogênio total no solo, foi coletada 1g de solo de cada amostra e o procedimento realizado ocorreu de acordo com a metodologia descrita por Cantarella e Trivelin (2001).

Após a digestão, destilação e titulação das amostras, o cálculo para a quantificação do N total, em mg kg⁻¹, foi obtido por meio da equação:

$$N_{\text{Total}} \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{[(V_{H_2SO_4 \text{ amostra}} - V_{H_2SO_4 \text{ branco}}) \times F_{\text{ácido}} \times V_{\text{total}} \times 1000]}{(V_{\text{destilado}} \times M_{\text{solo}})}$$

Onde:

$V_{H_2SO_4 \text{ amostra}}$ e $V_{H_2SO_4 \text{ branco}}$: são os volumes de ácido sulfúrico, em mL, gastos nas titulações das amostras e das provas em branco;

$F_{\text{ácido}}$: é o fator do ácido sulfúrico, em mg N mL⁻¹ de ácido

V_{total} : é o volume, em mL, do extrato de digestão;

1000 (g kg⁻¹) é o fator para converter g para kg.

$V_{\text{destilado}}$: é o volume, em mL, da alíquota do extrato destilado;

M_{solo} : Massa do solo em grama.

5.2.3. Análises Espectroscópicas

As leituras espectrais realizadas nesse trabalho foram executadas no Departamento de Ciência do solo na Escola superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP Piracicaba, com o auxílio do Grupo de Geotecnologias em Ciência do Solo – GEOCIS, sob a supervisão do Prof. Dr. José A. M. Demattê.

5.2.3.1. Análise espectroscópica no Visível, Infravermelho Próximo e Infravermelho de Ondas Curtas (Vis-NIR-SWIR)

A análise foi desenvolvida conforme a metodologia descrita por Bellinaso; Demattê; Romeiro, (2010), na qual, as amostras de solo foram secas em estufa de ventilação forçada à temperatura de 45°C durante 24h. Posteriormente foram moídas e peneiradas em peneira de malha de 2 mm (9 mesh), e depositadas na porção de 5g em placas de Petri, nivelando a superfície da amostra para reduzir relevos.

Os dados espectrais foram obtidos através do espectrorradiômetro FieldSpec3 (Analytical Spectral Devices, Boulder, CO, EUA), usando os comprimentos de onda de 350-2500 nm. As amostras foram posicionadas sobre uma plataforma de suporte situada a 8 cm da fibra óptica, tendo como fonte de iluminação duas lâmpadas halógenas de 50 W, espaçadas uma da outra angularmente à 90°. A distância das duas lâmpadas até o suporte com a amostra, mede 35 cm, formando um ângulo zenital de 30°. A calibração do equipamento foi realizada a cada 20 minutos, com base em uma referência de branco absoluto, através de uma placa de reflexão Spectralon® (Labsphere Inc, North Sutton, EUA) que acompanha o aparelho. Esse material oferece refletância próxima de 100% na faixa do visível e infravermelho próximo (400-2500 nm). Os espectros de refletância de cada amostra, foram alcançados através da média de 100 leituras efetuadas automaticamente pelo sensor (FRANCESCHINI *et al.*, 2013).

5.2.3.2. Análise espectroscópica em Fluorescência de raio-X (XRF)

Aproximadamente 15g das amostras foram acondicionadas em saco de polietileno de 20µm e submetida à análise em plataforma com proteção aos raios-X emitidos pelo equipamento. As amostras de solo foram analisadas no modo “Soil”, conforme a metodologia descrita por Rosin *et al.*, (2022), na qual, as amostras de

solo foram as amostras foram secas em estufa de ventilação forçada à 45°C por 24h, e posteriormente peneiradas em malhas de 2 mm (9 mesh).

A análise foi obtida através do espectrômetro portátil de fluorescência de raio-X Olympus Delta Professional (Olympus, EUA), que contém dois modos de excitação. O primeiro EM emprega 40 keV, 91,1µA, e está equipado com um filtro de alumínio de 2 mm, sendo mais adequado para quantificar os elementos: vanádio, cromo, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, tungstênio, mercúrio, arsênico, chumbo, bismuto, rubídio, urânio, estrôncio, zircônio, ítrio e molibdênio e secundariamente: titânio e manganês. O segundo EM emprega 10 keV e 80,5µA, o que beneficia o sinal dos elementos leves, principalmente o magnésio, alumínio e silício) e quantifica os elementos: magnésio, alumínio, silício, fósforo, enxofre, cloro, cálcio, titânio e manganês. O equipamento é fornecido com um ânodo de raios-X de prata de 50 keV e um detector de desvio de silício, possuindo 2.048 canais. Acompanha métodos de calibração provenientes de fábrica, denominados “Soil” e “Geochem” que atuam de forma independente e fazem a leitura de vários elementos.

**** Não foi possível realizar leituras espectrais no comprimento de onda MIR devido à necessidade de manutenção no aparelho.**

5.2.4. Análise dos dados

Após as leituras espectrais, os dados foram extraídos e tabulados em planilhas do Excel, junto aos respectivos dados das análises químicas de determinação de nitrogênio e carbono orgânico total. Os algoritmos de aprendizado de máquina utilizados foram, Regressão por Mínimos Quadrados Parciais, do inglês “Partial Least Squares Regression (PLSR) e Support Vector Machine (SVM). Esses algoritmos foram selecionados devido as suas características em trabalhar os dados, sendo PLSR regressão linear e SVM não linear (THISSEN *et al.*, 2004).

Do total de amostras, 70% foram selecionadas aleatoriamente para treinamento e 30% para teste, realizando a validação cruzada dos dados. Esse processo estatístico foi repetido 50 vezes, gerando uma média nos valores das métricas. Os algoritmos foram executados por meio dos pacotes pls e caret com o método “svm” no software RStudio® v. 4.1.3 (Figura 2d). A relação entre os valores observados e previstos foi avaliada por meio das métricas como, o coeficiente de determinação (R^2), pela raiz do erro quadrático médio (RMSE) e pela razão de desempenho para a distância interquartil (RPIQ). O R^2 indica o quanto da variação

da variável resposta pode ser explicada pelas variáveis preditivas que constituem o modelo preditivo. O RMSE calcula o erro médio entre os valores observados e previstos, e quanto menor for esta variável, melhor será o modelo. O RPIQ com valores elevados aponta uma alta concentração de estimativas em torno das médias condicionais (FARIA *et al.*, 2023). O desempenho dos modelos gerados foi avaliado conforme Terra, Demattê e Viscarra Rossel (2015), que os classificaram baseado nos valores de R^2 , sendo modelos com $R^2 \geq 0,75$: modelo bem ajustados para prever com precisão as propriedades do solo; entre R^2 0,75-0,50 modelos satisfatórios que podem ser melhorados; e $R^2 \leq 0,50$: modelos não significativos, sem capacidade de previsão.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Validação dos modelos preditivos PLSR e SVM em amostras de solo provenientes do cultivo consorciado entre *Megathyrus maximus* cv. Mombaça e as leguminosas Feijão Guandu (*Cajanus cajan*) e Java (*Macrotyloma axillare*)

Cultivo Mombaça + Guandu (M+G)

A validação dos modelos PLSR e SVM para a camada de 0-20 cm de solo na parcela de cultivo Mombaça + Guandu está descrita na (Figura 12). No modelo PLSR (Figura 12 a), a faixa espectral Vis-NIR-SWIR apresentou coeficientes de determinação adequados para os ácidos, fúlvico (R^2 0,72) e húmico (R^2 0,83). No nível de energia de XRF foram obtidos os coeficientes para amônio (R^2 0,56) e carbono orgânico total (R^2 0,73) (Figura 12 a).

Para o modelo SVM, o comprimento de onda Vis-NIR-SWIR apontou coeficiente satisfatório apenas para ácido fúlvico (R^2 0,54). Com XRF obtivemos coeficientes de determinação para amônio (R^2 0,66) e carbono orgânico total (R^2 0,69) (Figura 12 b).

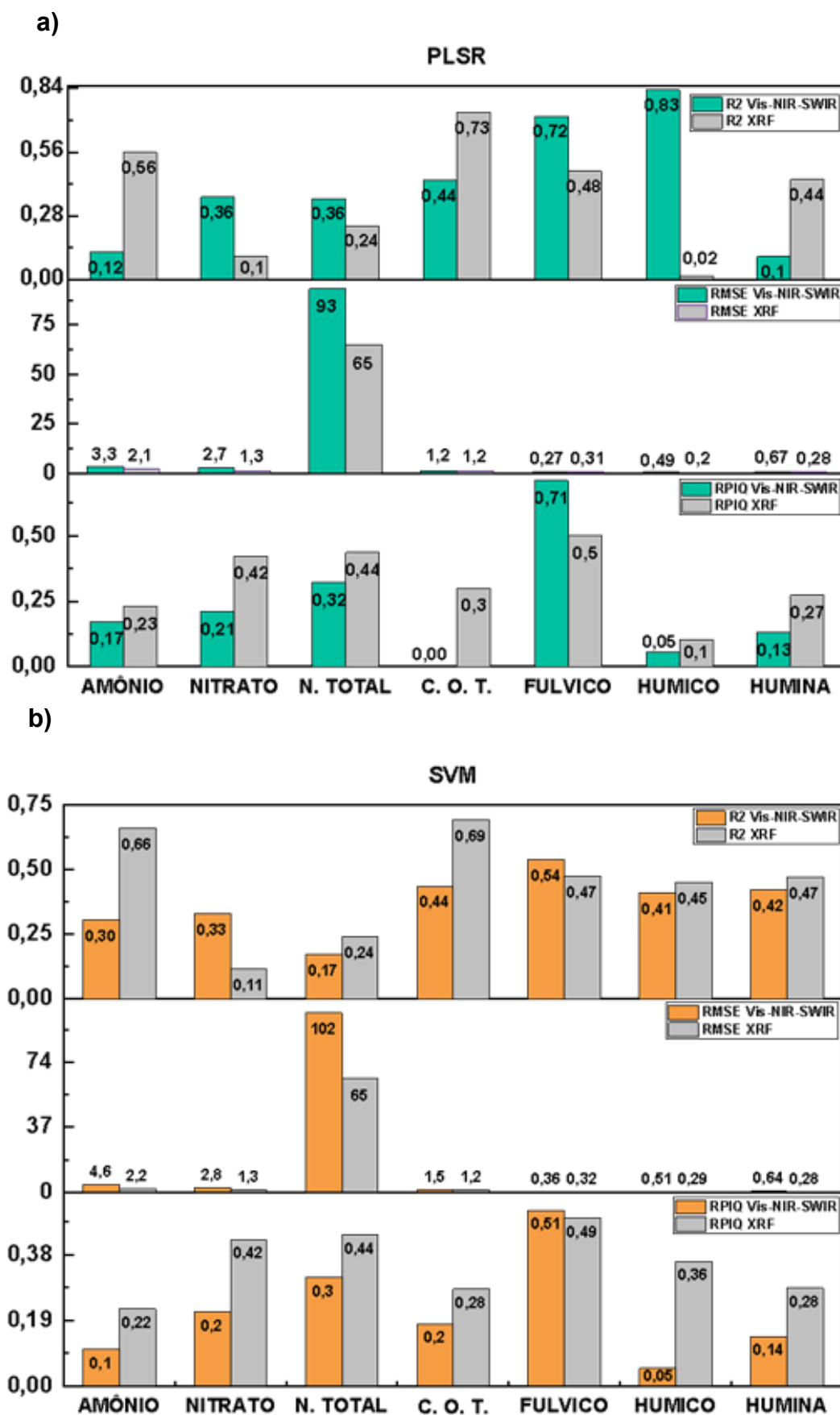


Figura 12. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça + Feijão Guandu na camada de 0-20 cm de solo.

Na camada de 80-100 cm (Figura 13), o modelo PLSR exibiu coeficientes de determinação na faixa espectral Vis-NIR-SWIR para amônio (R^2 0,73), nitrato (R^2 0,69), nitrogênio total (R^2 0,78), carbono orgânico total (R^2 0,56), ácido fúlvico (R^2 0,65) e ácido húmico (R^2 0,92) (Figura 13 a). Em XRF os coeficientes de determinação foram para nitrato (R^2 0,85), nitrogênio total (R^2 0,54), carbono orgânico total (R^2 0,88), ácido fúlvico (R^2 0,97) e húmico (R^2 0,69) (Figura 13 a).

No modelo SVM, o comprimento de onda Vis-NIR-SWIR apresentou coeficientes de determinação satisfatórios e adequados para amônio (R^2 0,58), nitrato (R^2 0,64), nitrogênio total (R^2 0,71), carbono orgânico total (R^2 0,70), ácido fúlvico (R^2 0,78) e húmico (R^2 0,60) (Figura 13 b). No XRF o modelo gerou coeficientes para nitrato (R^2 0,86), carbono orgânico total (R^2 0,88), ácido fúlvico (R^2 0,99) e húmico (R^2 0,60) (Figura 13 b).

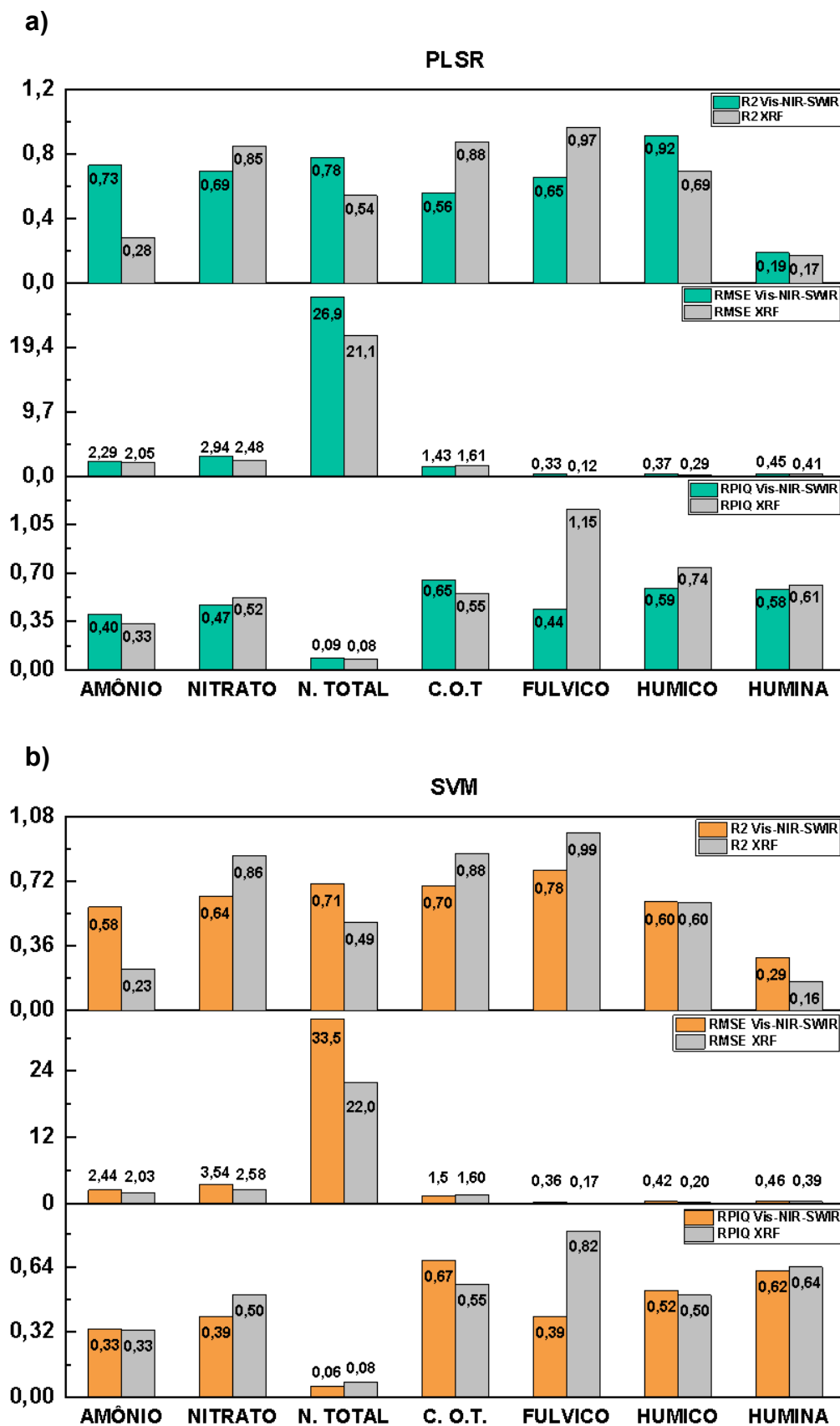


Figura 13. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça + Feijão Guandu na camada de 80-100 cm de solo.

Na camada de 0-20 cm de solo do sistema Mombaça + Guandu (Figura 12 a), notamos que no modelo PLSR, a resposta espectral Vis-NIR-SWIR expressou coeficientes de determinação adequados para os ácidos, fúlvico (R^2 0,72) e húmico (R^2 0,83). Resultados semelhantes foram obtidos por Ribeiro *et al.* (2023) na validação do modelo PLSR, sendo R^2 0,78 para ácido fúlvico e R^2 0,80 para ácido húmico. Segundo Yu *et al.* (2017) mudanças no manejo do solo é um ponto relevante que contribui para o aumento das frações de carbono. A reserva de carbono nas frações lábeis e estáveis do carbono orgânico do solo são altamente dependentes dos insumos depositados tanto acima, quanto abaixo da superfície do solo, como também da qualidade e da quantidade dos resíduos vegetais (HUANG *et al.*, 2011).

Para XRF, encontramos resultados satisfatórios para amônio (R^2 0,56) e carbono orgânico total (R^2 0,73) (Figura 12 a). Em um estudo Morona *et al.* (2017) utilizaram o espectro XRF em combinação com a regressão PLS para a previsão do conteúdo de carbono orgânico total, e obtiveram coeficientes de determinação de R^2 0,60. O plantio combinado entre gramíneas e leguminosas tem apresentado bons resultados na conservação do solo (BLANCO-CANQUI *et al.*, 2015), por auxiliar no acúmulo de N, através da fixação biológica (BRANCO *et al.*, 2017). Este sistema de cultivo também é capaz de melhorar o acúmulo de carbono orgânico total no solo (JIAN *et al.*, 2020), além de contribuir com o rendimento da cultura principal (ABDALLA *et al.*, 2019).

No modelo SVM, a resposta espectral de Vis-NIR-SWIR e de XRF apontou uma leve redução nos coeficientes de determinação para os atributos orgânicos, ácido fúlvico e carbono orgânico total (Figura 12 b), em relação ao modelo PLSR. Situação semelhante foi relatada por Campbell *et al.* (2019) na predição de carbono orgânico total na camada de 0-30 cm de solo, através do uso de Vis-NIR. O modelo PLSR apresentou R^2 0,63 enquanto o modelo SVM exibiu R^2 0,30.

Para a camada de 80-100 cm (Figura 13), as validações ocorreram para praticamente todos os atributos. No modelo PLSR (Figura 13 a), o espectro Vis-NIR-SWIR exibiu resultados satisfatórios e adequados para amônio (R^2 0,73), nitrato (R^2 0,69), nitrogênio total (R^2 0,78), carbono orgânico total (R^2 0,56), ácido fúlvico (R^2 0,65) e ácido húmico (R^2 0,92), com destaque para os compostos nitrogenados amônio, nitrato e nitrogênio total. Rawal *et al.* (2023) obtiveram R^2 0,83 para nitrogênio total, utilizando Vis-NIR-SWIR em modelo PLSR. Em sistemas de

consórcio com leguminosas, as raízes tem efeitos significativos tanto no carbono orgânico do solo quanto no conteúdo de nitrogênio (CHAMKHI *et al.*, 2022). As leguminosas são fontes naturais de nitrogênio (GHOSH *et al.*, 2007), por meio do nitrogênio atmosférico fixado ao solo de forma simbiótica, resultante da interação entre a leguminosa e o rizóbio (*Bradyrhizobium* spp.) (PEOPLES; LADHA; HERRIDGE, 1995). As predições de amônio e de nitrato foram superiores aos resultados obtidos com o Vis-NIR-SWIR no modelo SVM (Figura 13 b). Em um estudo realizado por Chen *et al.* (2022) predizendo amônio, nitrato e ureia no solo via infravermelho próximo, relataram que a precisão da detecção de amônio e de nitrato pelo modelo PLSR foi superior ao modelo SVM.

Em relação ao comprimento de onda XRF, tanto no modelo PLSR quanto no modelo SVM houve a mesma capacidade de validação (Figuras 13 a e b), exceto pela predição de nitrogênio total existente no modelo PLSR (Figura 13 a) e ausente no SVM (Figura 13 b). Resultado semelhante foi obtido por Xu *et al.* (2019) com a validação de R^2 0,50 para nitrogênio total no modelo PLSR. O N fixado no solo por meio de plantas leguminosas, como também, presente em seu tecido vegetal e incorporado ao solo, promove a disponibilidade do nutriente para outras culturas no sistema de cultivo, além de contribuir para o aporte de C no solo (LIU *et al.*, 2022). Embora o espectrômetro XRF não determine esses atributos de forma direta, outros estudos relatam a capacidade de determinação por meio de associação elementar (SHARMA *et al.*, 2015; ZHANG; HARTEMINK, 2020; GREENBERG *et al.*, 2023).

Cultivo Mombaça + Java (M+J)

A validação dos modelos PLSR e SVM para a camada de 0-20 cm de solo na parcela de cultivo Mombaça + Java está descrita na (Figura 14). O modelo PLSR apresentou resultados satisfatórios em Vis-NIR-SWIR para amônio (R^2 0,62), nitrato (R^2 0,74), ácido fúlvico (R^2 0,58) e ácido húmico (R^2 0,73) (Figura 14 a). Em XRF, apenas a fração humina exibiu resultado válido (R^2 0,65) (Figura 14 a).

Para o modelo SVM a espectroscopia Vis-NIR-SWIR exibiu resultados apenas para nitrato (R^2 0,70) e ácido húmico (R^2 0,67) (Figura 14 b).

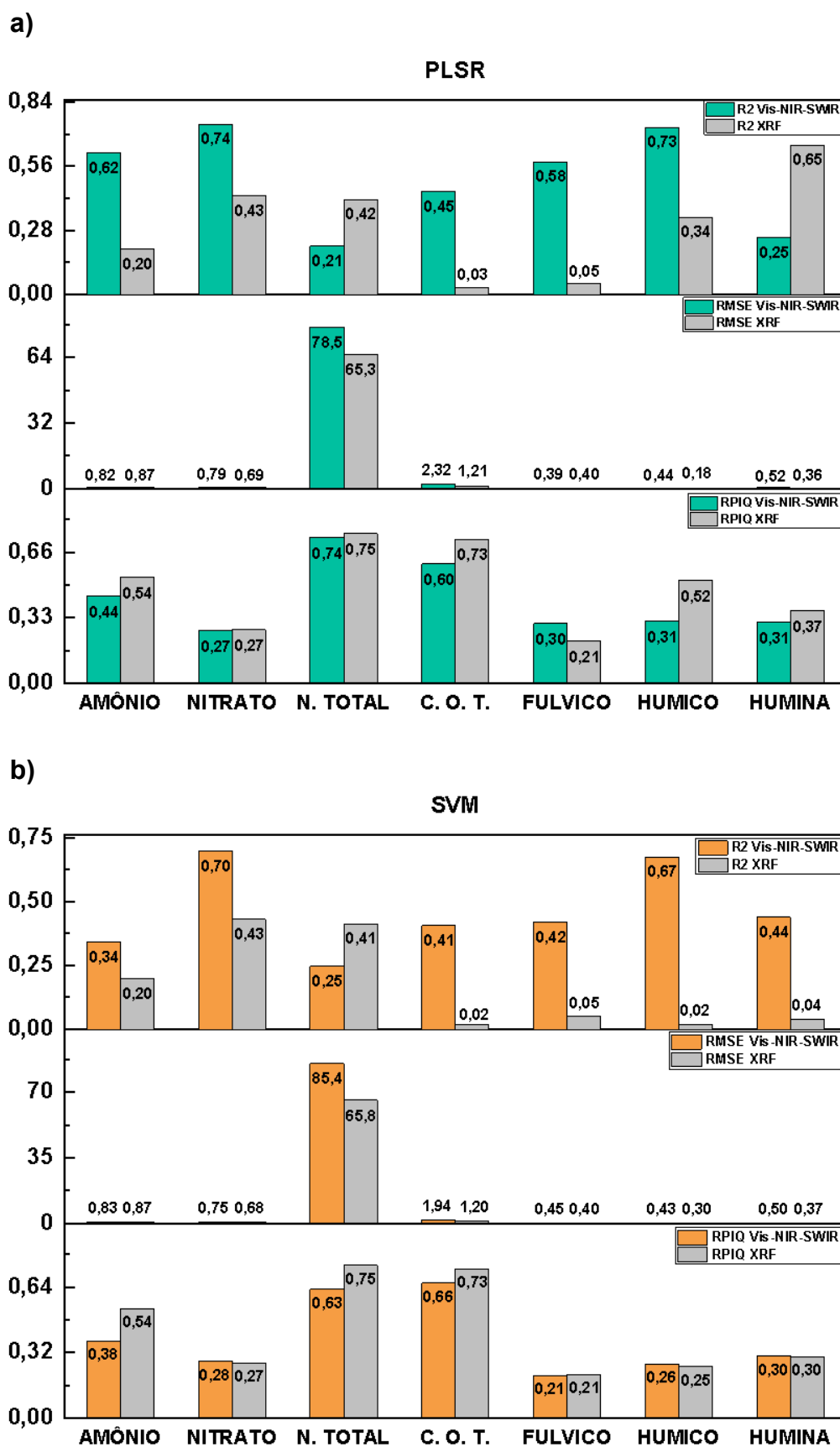


Figura 14. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça + Java na camada de 0-20 cm de solo.

Na camada de 80-100 cm (Figura 15), o modelo PLSR apontou resultados adequados no comprimento de onda Vis-NIR-SWIR, para amônio (R^2 0,73), nitrato (R^2 0,62), nitrogênio total (R^2 0,60), carbono orgânico total (R^2 0,73) e humina (R^2 0,86) (Figura 15 a). Em XRF, os resultados foram adequados para amônio (R^2 0,85), nitrato (R^2 0,62), nitrogênio total (R^2 0,59), carbono orgânico total (R^2 0,99) e humina (R^2 0,99) (Figura 15 a).

No modelo SVM, a espectroscopia Vis-NIR-SWIR apresentou coeficientes de determinação válidos para amônio (R^2 0,85), nitrato (R^2 0,72), nitrogênio total (R^2 0,68), carbono orgânico total (R^2 0,74), ácido húmico (R^2 0,87) e humina (R^2 0,94) (Figura 15 b). Com XRF tivemos amônio (R^2 0,84), nitrogênio total (R^2 0,59), carbono orgânico total (R^2 0,99), ácido fúlvico (R^2 0,50), húmico (R^2 0,58) e humina (R^2 0,51) (Figura 15 b).

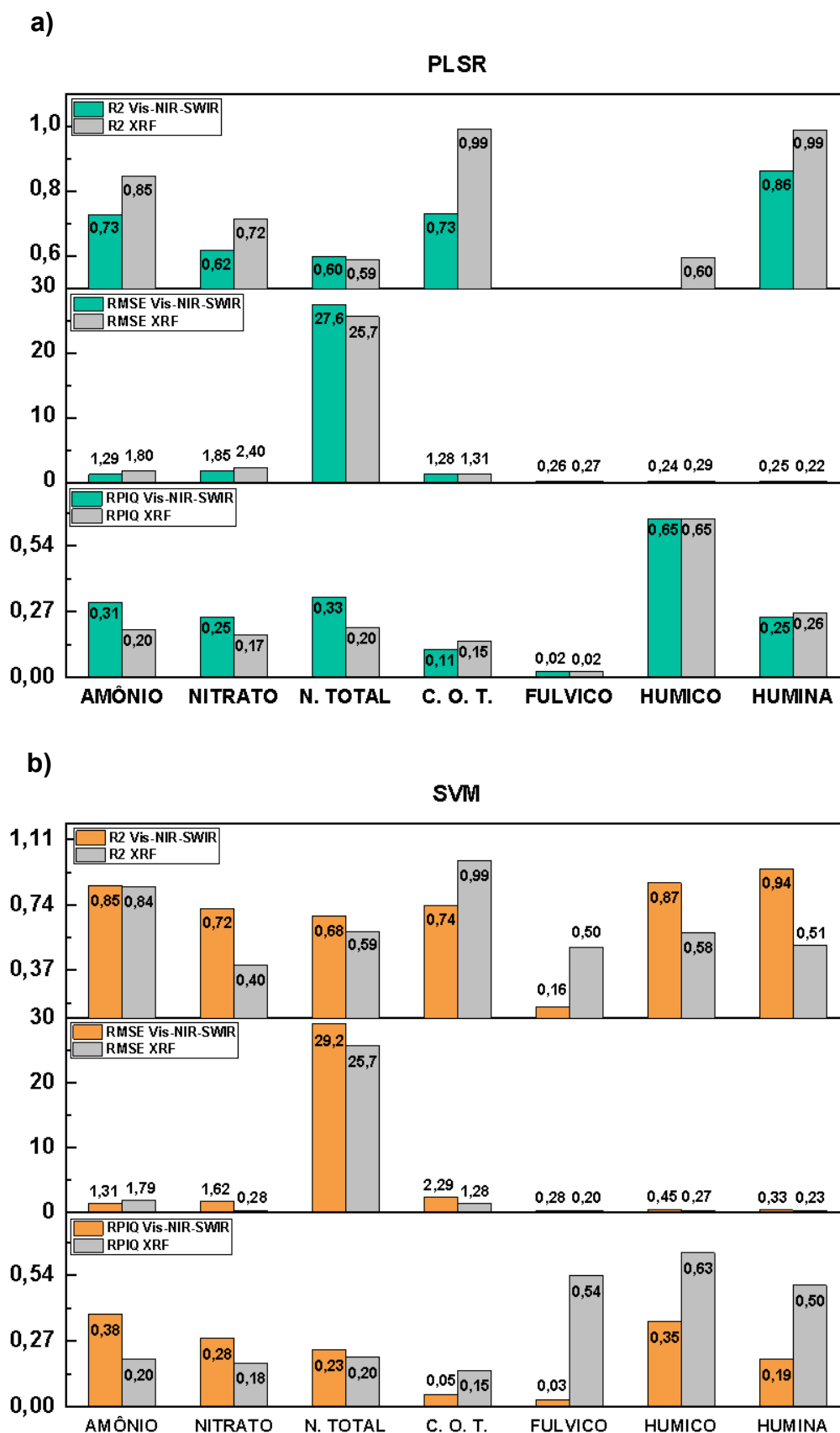


Figura 15. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça + Java na camada de 80-100 cm de solo.

Na camada de 0-20 cm de solo do cultivo Mombaça + Java (Figura 14), o modelo PLSR apresentou resultados satisfatórios e adequados para amônio (R^2 0,62), nitrato (R^2 0,74), ácido fúlvico (R^2 0,58) e ácido húmico (R^2 0,73) no comprimento de onda Vis-NIR-SWIR (Figura 14 a). Chen *et al.* (2022a) obtiveram R^2 0,88 para amônio, resultado superior ao modelo SVM. Em outro estudo, Ehsani *et al.* (1999) avaliando o conteúdo de nitrato no solo, atingiram o coeficiente de determinação de 0,82 com o modelo PLSR. Recentemente, a espectroscopia UV-Vis-NIR vem sendo mais utilizada para a quantificação de matéria orgânica do solo, carbono orgânico, e frações húmicas (GAO *et al.*, 2017). A matéria orgânica proveniente de cultivos conservacionistas não só contribui para o acúmulo de N na biomassa vegetal (ESPINOZA; OVALLE; DEL POZO, 2020), como também, é responsável pela estabilização dos agregados e manutenção da biologia do solo (HUANG *et al.*, 2010). É composta entre 80 a 90%, por frações húmicas (MACHADO *et al.*, 2020), denominadas ácidos fúlvicos, húmicos e fração humina (GHABBOUR *et al.*, 2017). Essas frações são altamente capazes de manter o carbono conservado no solo (LOSS *et al.*, 2016) e de refletir a longo prazo, a capacidade do solo em se manter saudável e produtivo (GHABBOUR *et al.*, 2013).

No modelo SVM somente a espectroscopia Vis-NIR-SWIR apresentou resultados, e ainda assim, apenas para nitrato (R^2 0,70) e ácido húmico (R^2 0,67) (Figura 14 b). Este modelo vem sendo frequentemente aplicado à conjuntos de dados espectrais Vis-NIR (BALABIN; SAFIEVA; LOMAKINA, 2007), gerando resultados de calibração mais precisos que o método PLSR, em alguns estudos (THISSEN *et al.*, 2004). No entanto, possíveis redundâncias nos dados, como a colinearidade entre eles, e às vezes, o ruído contido nos dados espectrais, podem reduzir a capacidade de estimativa e a eficiência computacional do modelo SVM (ANDERSEN; BRO, 2010). Estas informações podem explicar o baixo desempenho do modelo SVM às respostas espectrais de Vis-NIR-SWIR e até mesmo ao XRF em relação ao resultados do modelo PLSR (Figura 14 b).

Na camada de 80-100 cm, o modelo PLSR exibiu resultados satisfatórios no comprimento de onda Vis-NIR-SWIR, sendo amônio (R^2 0,73), nitrato (R^2 0,62), nitrogênio total (R^2 0,60), carbono orgânico total (R^2 0,73) e humina (R^2 0,86) (Figura 15 a). Os sistemas de cultivo com leguminosas trazem inúmeros benefícios para a fertilidade do solo, como o incremento no teor de carbono orgânico, de frações húmicas, e aumento na disponibilidade de nitrogênio e fósforo (STAGNARI *et al.*,

2017). Algumas espécies de leguminosas possuem sistemas radiculares profundos, que proporcionam a solubilização de nutrientes pelos exudatos radiculares, como também influenciam positivamente na infiltração de água em camadas mais profundas do solo (STAGNARI *et al.*, 2017). A resposta espectral de XRF apresentou coeficientes de determinação satisfatórios para amônio (R^2 0,85), nitrato (R^2 0,62), nitrogênio total (R^2 0,59), e maior destaque para carbono orgânico total (R^2 0,99) e humina (R^2 0,99) (Figura 15 a). A espectroscopia de fluorescência pode ser uma opção para complementar a espectroscopia de refletância (VAUDOUR *et al.*, 2018). A técnica de fluorescência consiste em medir a fotoluminescência de moléculas que emitem luz ao absorverem a energia eletromagnética (SAUER; HOFKENS; ENDERLEIN, 2010). Assim como o quartzo (HENKEL, 1989), os constituintes da matéria orgânica ácidos fúlvico, húmico e humina apresentam propriedades fluorescentes (SENESI *et al.*, 1991). Este comportamento é altamente dependente do caráter alifático da molécula, do teor de grupos carboxílicos, presença de grupos amida ou estruturas de polissacarídeos (DEL VECCHIO; BLOUGH, 2004). Tal fato pode explicar o alto desempenho nos resultados de validação de carbono orgânico total e das frações húmicas.

O modelo SVM na camada de 80-100 cm (Figura 15 b) apresentou resultados preditivos para Vis-NIR-SWIR e XRF, sutilmente melhores do que os resultados do modelo PLSR. Xu *et al.* (2021) tiveram resultados em SVM superiores ao modelo PLSR onde o amônio apresentou R^2 de 0,70, o nitrato (R^2 0,82) e o nitrogênio total (R^2 0,94). O método PLSR criado por Wold; Martens; Wold (1983), tornou-se o método de calibração mais aplicado para a estimativa de carbono orgânico e compostos da matéria orgânica, devido ao fato de conseguir modelar com sucesso a relação linear entre dados espectrais e dados químicos (PENG *et al.*, 2014). Entretanto, a não linearidade entre os dados espectrais e dados químicos ocorre frequentemente, e normalmente é provocada por variações nos instrumentos utilizados para as medições espectrais, como enfraquecimento de lâmpadas ou sensibilidade do sensor (GE *et al.*, 2011), e principalmente às características heterogêneas do solo (ZHU *et al.*, 2007). Com isso, métodos não lineares, como a regressão de máquinas de suporte de vetores (SVM), podem em alguns momentos, apresentar resultados mais favoráveis do que os métodos lineares (WALCZAK; MASSART, 1996).

Cultivo Mombaça com adubação nitrogenada mineral (M+N)

A validação dos modelos PLSR e SVM para a camada de 0-20 cm de solo na parcela de cultivo Mombaça com adubação nitrogenada mineral está descrita na (Figura 16). O modelo PLSR exibiu resultados satisfatórios no comprimento de onda Vis-NIR-SWIR, sendo carbono orgânico total (R^2 0,69), ácido fúlvico (R^2 0,51) e húmico (R^2 0,64) (Figura 16 a). Para XRF, amônio (R^2 0,89), nitrogênio total (R^2 0,72) e humina (R^2 0,75) (Figura 16 a).

No modelo SVM coeficientes de determinação foram elevados para amônio (R^2 0,68), ácidos fúlvico (R^2 0,73) e húmico (R^2 0,56) com a técnica espectroscópica Vis-NIR-SWIR (Figura 16 b). No XRF, os resultados para amônio (R^2 0,79), nitrogênio total (R^2 0,71) e humina (R^2 0,81) foram ótimos (Figura 16 b).

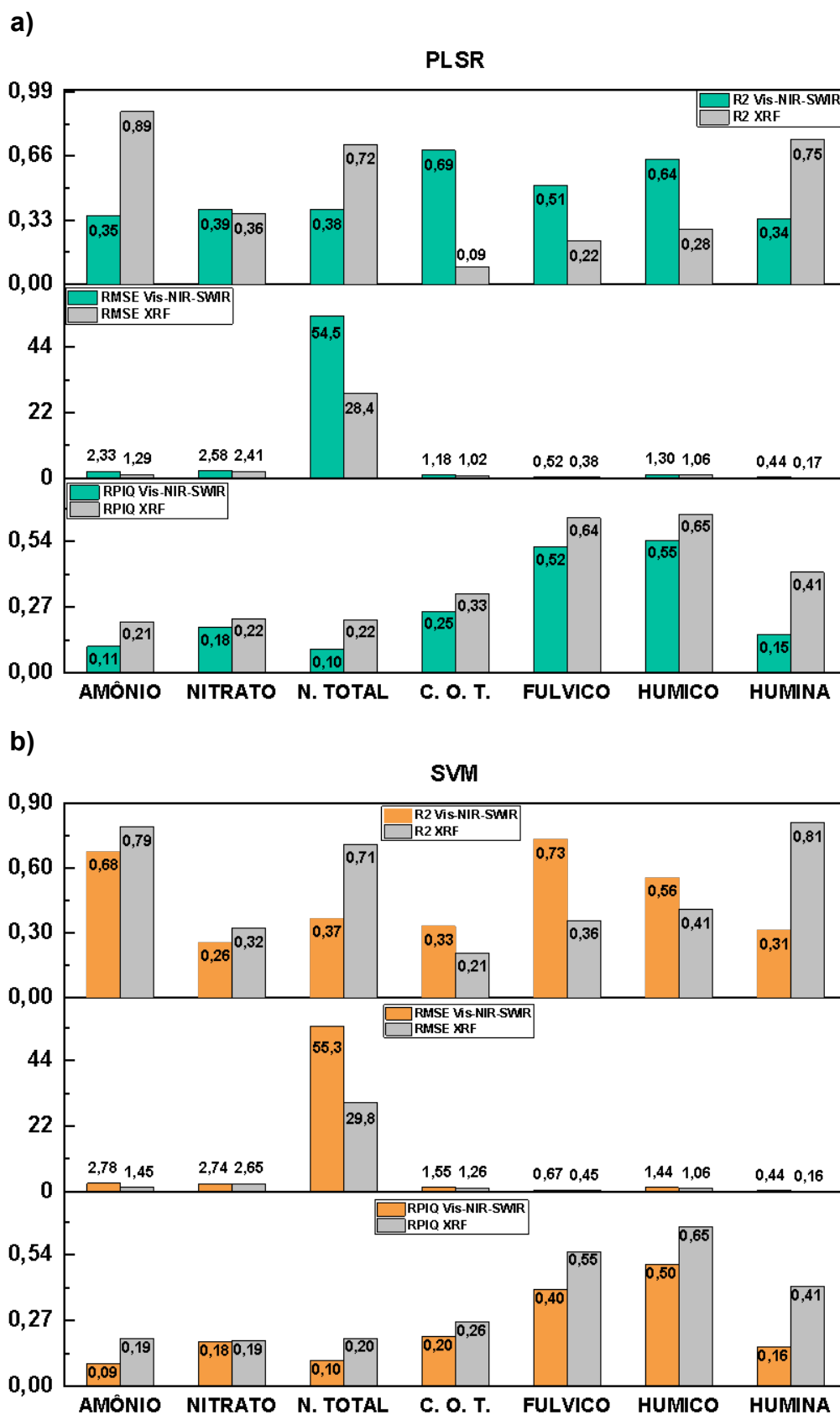


Figura 16. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça com adubação nitrogenada na camada de 0-20 cm de solo.

Para a camada de 80-100 cm, no modelo PLSR o comprimento de onda Vis-NIR-SWIR exibiu resultados satisfatórios apenas para nitrato (R^2 0,86) e para carbono orgânico total (R^2 0,68) (Figura 17 a). Em XRF, para amônio (R^2 0,64), nitrato (R^2 0,54) e carbono orgânico total (R^2 0,52) (Figura 17 a).

No modelo SVM o Vis-NIR-SWIR apontou coeficientes de determinação satisfatório apenas para nitrato (R^2 0,73) e carbono orgânico total (R^2 0,58) (Figura 17 b). No XRF apenas para amônio (R^2 0,67) e nitrato (R^2 0,56) (Figura 17 b).

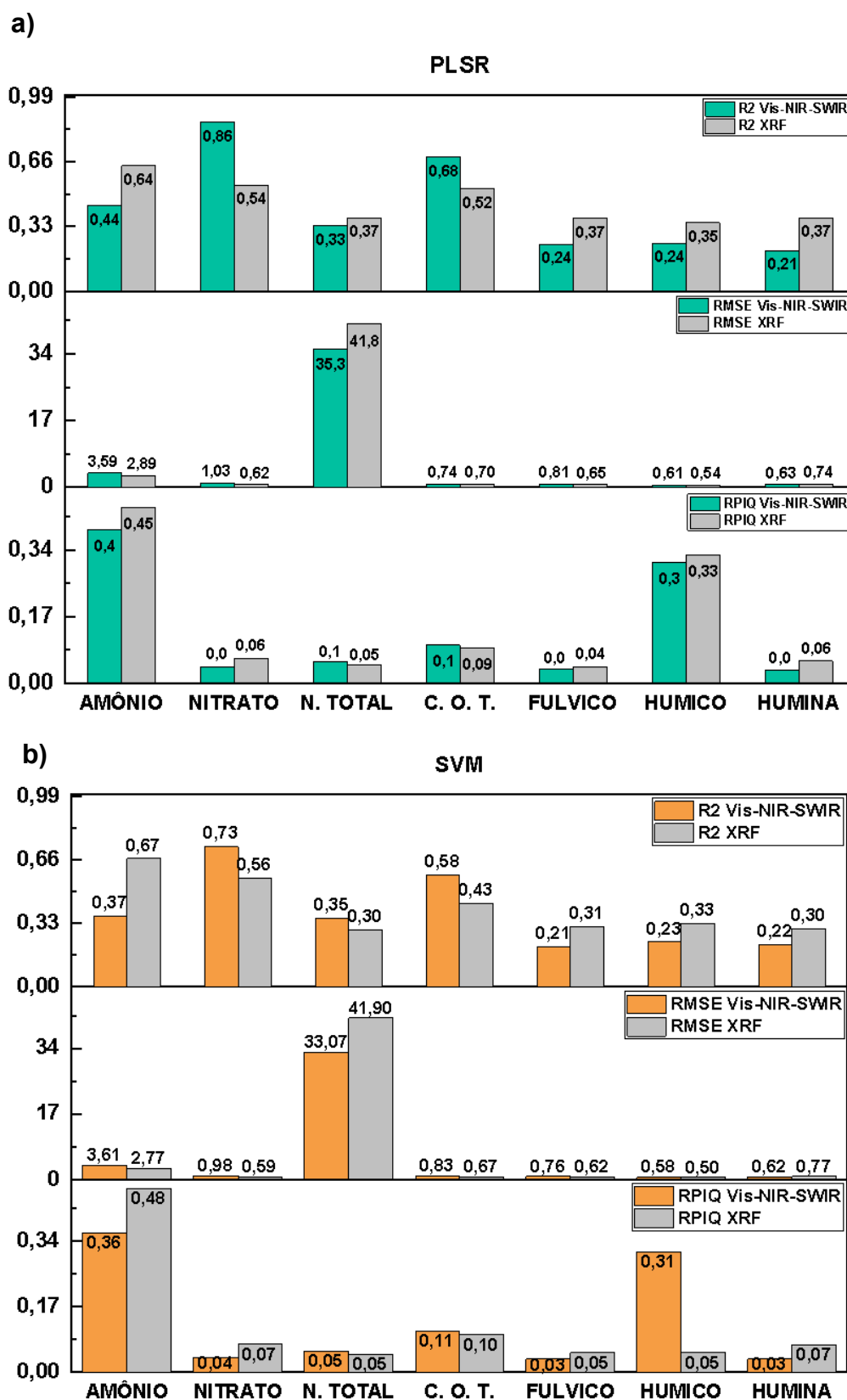


Figura 17. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça com adubação nitrogenada na camada de 80-100 cm de solo.

Na camada de 0-20 cm de solo do cultivo de Mombaça com adubação nitrogenada mineral, no modelo PLSR a resposta espectral de Vis-NIR-SWIR foi para o carbono orgânico total (R^2 0,69) e os ácidos fúlvico (R^2 0,51) e húmico (R^2 0,64) (Figura 16 a). Em um estudo, Vasques; Grunwald e Sickman (2009) modelando o carbono orgânico total via Vis-NIR na camada de 0-30 cm de solo, encontraram carbono orgânico total (R^2 0,86) e o carbono recalcitrante (fração de carbono mais estável de baixa decomponibilidade como os ácidos fúlvicos e húmicos) de (R^2 0,82) no PLSR, superando os demais modelos. Quantificar os compartimentos de carbono orgânico no solo auxilia em nossa compreensão sobre como as formas estáveis de C estão se mantendo ou se perdendo no solo, no contexto da atual variação climática (VASQUES; GRUNWALD; SICKMAN, 2009).

Com XRF obtivemos bons resultados para amônio (R^2 0,89), nitrogênio total (R^2 0,72) e humina (R^2 0,75) (Figura 16 a). Resultados satisfatórios também foram obtidos por Andrade *et al.* (2020) com nitrogênio total (R^2 0,50) e matéria orgânica do solo (R^2 0,56), no modelo Random Forest. A aplicação de fertilizantes à base de nitrogênio mineral é uma das ferramentas de manejo altamente relevantes para garantir e elevar a produtividade nos sistemas agrícola (KIRSCHKE; SPOTT; VETTERLEIN, 2019).

No modelo SVM, a resposta espectral de Vis-NIR-SWIR foi satisfatória para amônio (R^2 0,68) e ácidos fúlvico (R^2 0,73) e húmico (R^2 0,56) (Figura 16 b). Em um estudo, Tomás *et al.* (2022) avaliando as propriedades de um solo de floresta para o estudo de humus via Vis-NIR, encontraram R^2 0,71 para nitrogênio total e R^2 0,72 para carbono orgânico total no modelo SVM. Para XRF o destaque foi para humina (R^2 0,81) (Figura 16 b). A disponibilidade de nutrientes no solo compõe a base para tomadas de decisões assertivas no desenvolvimento de estratégias de gestão do manejo. Devido à isso, se faz necessário atualizar e complementar os métodos atuais de quantificação das propriedades húmicas do solo (TOMÁS *et al.*, 2022).

Para a camada de 80-100 cm, no modelo PLSR a resposta espectral de Vis-NIR-SWIR foi somente para nitrato (R^2 0,86) e para carbono orgânico total (R^2 0,68) (Figura 17 a). Mohamed *et al.* (2020) obtiveram por meio do Vis-NIR valores de coeficientes de determinação para N de R^2 0,89 e R^2 0,75 para matéria orgânica do solo, no modelo PLSR. O processo de mineralização do nitrogênio no solo é considerado um ponto crítico da fertilidade, relevante para fornecer e avaliar o teor de N prontamente assimilável pelas plantas. Entretanto, se não for manejado

cuidadosamente, o conteúdo de N mineral no solo pode exceder as necessidades da cultura, e então o residual de nitrato levará ao aumento da lixiviação ao longo do perfil do solo (RUMA *et al.*, 2024).

No XRF foram obtidos coeficientes para amônio (R^2 0,64), nitrato (R^2 0,54) e carbono orgânico total (R^2 0,52) (Figura 17 a). O nitrogênio assimilável refere-se ao nitrogênio presente no solo que consegue ser facilmente absorvido pelas plantas (MENGEL; HÜTSCH; KANE, 2006). Esse conceito inclui principalmente o nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$), nitrogênio nítrico ($N-NO_3^-$), e alguns simples compostos de peptídeos e proteínas (CHEN *et al.*, 2022b). No entanto, o mecanismo de atuação de cada fração de nitrogênio é diferente. O $N-NH_4^+$ possui facilidade de dissolução em água para gerar íons de amônio e serem absorvidos rapidamente pelas plantas (CHEN *et al.*, 2022b), enquanto o $N-NO_3^-$ apresenta facilidade em ser perdido com a água e estar suscetível à lixiviação (LI *et al.*, 2021). Os solos arenosos apresentam maior suscetibilidade de lixiviação de NO_3^- em comparação aos argilosos (BEAUDOIN *et al.*, 2005), e por isso, a determinação dos diferentes tipos de N presentes nos solos é de grande valia para a produção agrícola (CHEN *et al.*, 2022b).

Os resultados no modelo SVM (Figura 17 b) não se distanciaram muito dos valores obtidos pelo modelo PLSR (Figura 17 a). No comprimento de onda Vis-NIR-SWIR os resultados para nitrato foram (R^2 0,73) e carbono orgânico total (R^2 0,58), e no XRF obtivemos para amônio (R^2 0,67) e nitrato (R^2 0,56) (Figura 17 b). Em um estudo recente de Asgari *et al.* (2020), caracterizando carbonatos e matéria orgânica por energia refletida, obtiveram bons resultados com os modelos PLSR e SVM, sendo R^2 0,84 e R^2 0,85, respectivamente para matéria orgânica, e R^2 0,77 e R^2 0,78 para carbonatos. Contudo, a quantificação eficaz e precisa do teor de N e matéria orgânica em solos agrícolas possui a função de guiar de forma ágil o uso estratégico de fertilizantes nitrogenados na agricultura de precisão (CHEN *et al.*, 2022b).

Cultivo Mombaça sem adubação nitrogenada (M-N)

A validação dos modelos PLSR e SVM para a camada de 0-20 cm na parcela de cultivo Mombaça sem adubação nitrogenada está descrita na (Figura 18). No modelo PLSR o comprimento de onda Vis-NIR-SWIR indicou coeficientes satisfatórios para amônio (R^2 0,54) e ácidos fúlvico (R^2 0,57) e húmico (R^2 0,74) (Figura 18 a). Em XRF, para amônio (R^2 0,86), nitrogênio total (R^2 0,76) e ácidos fúlvico (R^2 0,86) e húmico (R^2 0,66) (Figura 18 a).

No modelo SVM, o Vis-NIR-SWIR apontou resultados satisfatórios para nitrogênio total (R^2 0,63) e ácido húmico (R^2 0,58) (Figura 18 b). Em XRF, para amônio (R^2 0,79), nitrogênio total (R^2 0,73) e ácidos fúlvico (R^2 0,83) e húmico (R^2 0,67) (Figura 18 b).

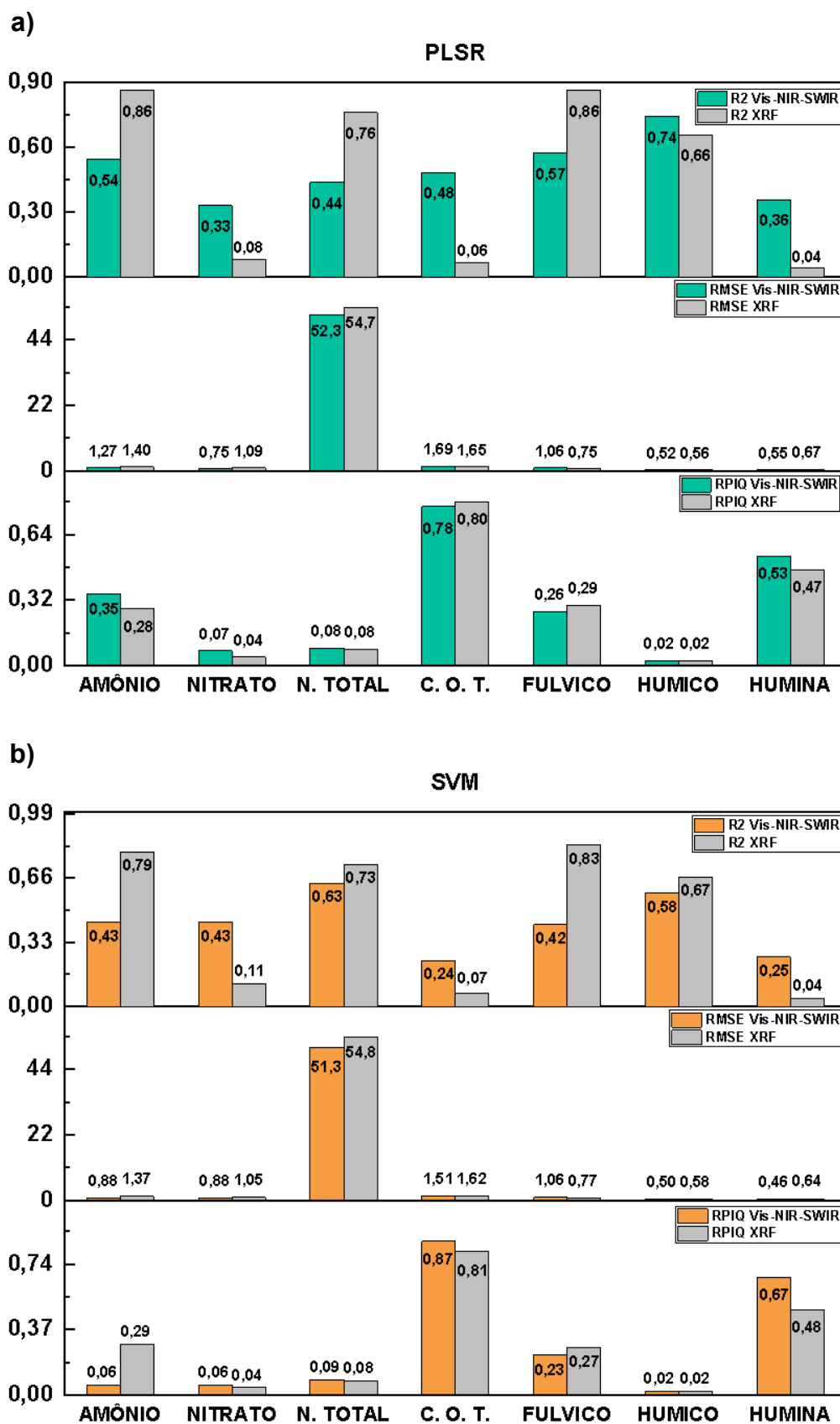


Figura 18. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça sem adubação nitrogenada na camada de 0-20 cm de solo.

Na camada de 80-100 cm, o modelo PLSR exibiu coeficientes de determinação satisfatórios em Vis-NIR-SWIR, sendo amônio (R^2 0,60), carbono orgânico total (R^2 0,69) e humina (R^2 0,61) (Figura 19 a). Em XRF, para amônio (R^2 0,80), nitrato (R^2 0,50) e carbono orgânico total (R^2 0,62) (Figura 19 a).

No modelo SVM, Vis-NIR-SWIR com resultados satisfatórios apenas para carbono orgânico total (R^2 0,55) e humina (R^2 0,67) (Figura 19 b). Em XRF, para amônio (R^2 0,85) e nitrato (R^2 0,52) (Figura 19 b).

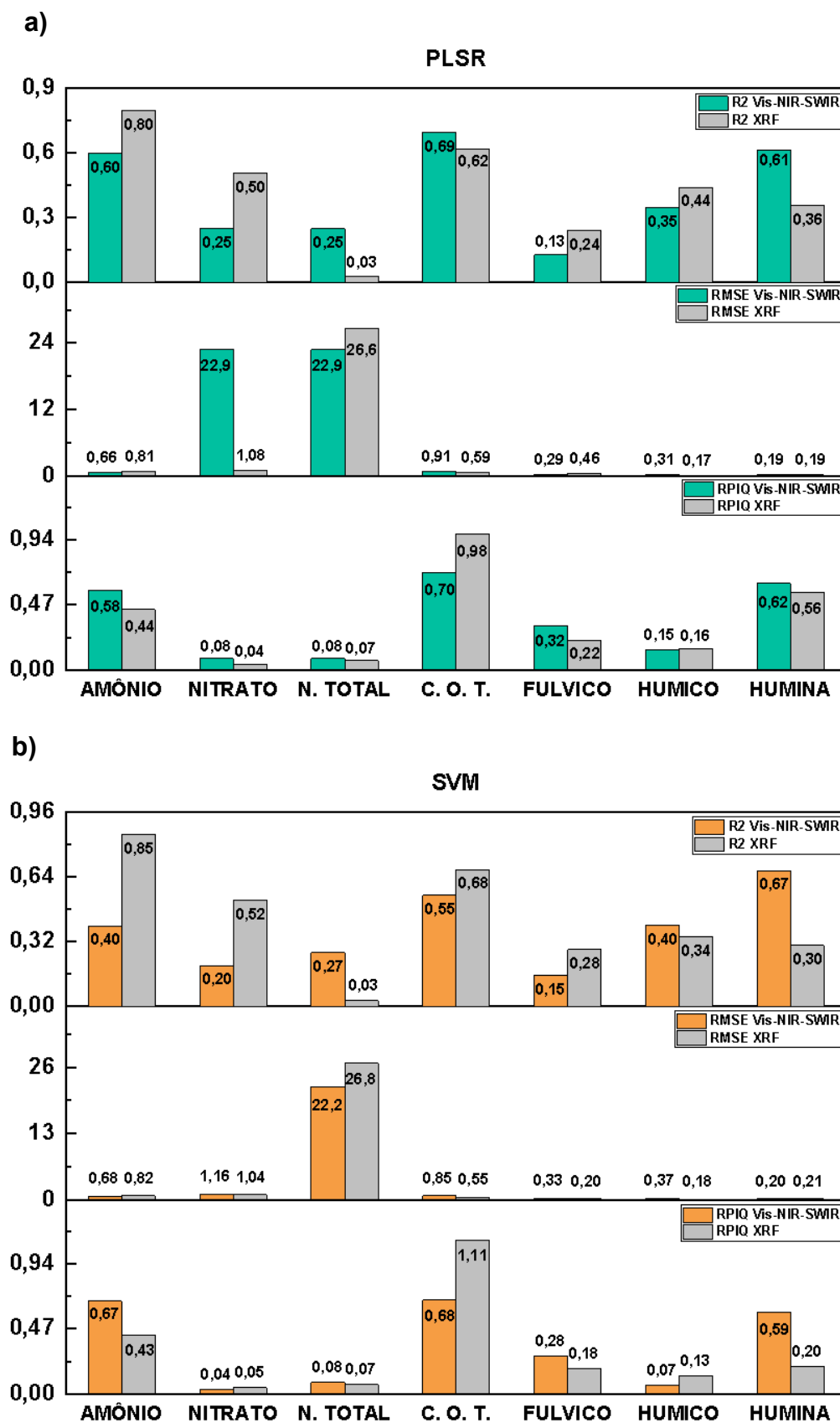


Figura 19. Modelos a) PLSR e b) SVM aplicados ao cultivo de Mombaça sem adubação nitrogenada na camada de 80-100 cm de solo.

Na camada de 0-20 cm do cultivo Mombaça sem adubação nitrogenada, no modelo PLSR o comprimento de onda Vis-NIR-SWIR apontou coeficientes satisfatórios para amônio (R^2 0,54), ácidos fúlvico (R^2 0,57) e húmico (R^2 0,74) (Figura 18 a). O nitrogênio é um dos nutrientes limitantes para o crescimento e desenvolvimento das plantas. Em sistemas com a ausência desse nutriente, os microrganismos nativos do solo assumem essa função, disponibilizando nutrientes por meio de processos de mineralização (DALAL, 1998). O N microbiano imobilizado pode sofrer uma remineralização e se tornar prontamente assimilável pelas plantas (NH_4^+ e NO_3^-), tendo em vista que o N da biomassa microbiana se permite mineralizar dez vezes mais rápido do que o N contido na biomassa vegetal (SMITH; PAUL, 1990). Linsler *et al.* (2017) mensuraram o carbono da biomassa microbiana via espectroscopia NIR e obtiveram R^2 0,57 com o modelo PLSR.

No comprimento de onda XRF os resultados de validação para amônio (R^2 0,86), nitrogênio total (R^2 0,76), ácido fúlvico (R^2 0,86) e húmico (R^2 0,66) foram satisfatórios (Figura 18 a). As frações de ácidos fúlvicos e húmicos são componentes relevantes do solo, pois atuam na melhoria dos agregados, e na fertilidade do solo bem como, na redução da acidez e alcalinidade do solo (NGUYEN *et al.*, 2021). Essas substâncias também conseguem doar elétrons para óxidos metálicos pouco solúveis e poluentes, interrompendo o processo redox do metal e interferindo na transformação do poluente (ZHANG *et al.*, 2015). Isso ocorre devido à composição das moléculas de ácido fúlvico e húmico conterem, hidroxila, carboxila, quinona e outros agrupamentos funcionais. Tais agrupamentos funcionais podem complexar e adsorver os metais reduzindo a toxicidade do solo (VERGNOUX *et al.*, 2011). De acordo com Kou *et al.* (2022), em solo agrícola sem adição de fertilizante nitrogenado, a distribuição de frações húmicas no solo foi melhor, comparado à solos com doses elevadas de N, uma vez que estas promovem alterações em comunidades bacterianas, ocasionando mudanças na composição e grau de humificação dos ácidos fúlvicos e húmicos (KOU *et al.*, 2022).

No modelo SVM, a espectroscopia Vis-NIR-SWIR apontou resultados satisfatórios para nitrogênio total (R^2 0,63) e ácido húmico (R^2 0,58) (Figura 18 b). Já no XRF, observamos boas validações para amônio (R^2 0,79), nitrogênio total (R^2 0,73), ácido fúlvico (R^2 0,83) e húmico (R^2 0,67) (Figura 18 b). Sistemas de pastagens manejados de forma adequada, podem promover benefícios ao solo, como o acúmulo de matéria orgânica, retenção de água, ciclagem de nutrientes e

aumento do estoque de carbono total nos solos (FRANZLUEBBERS; STUEDEMANN; FRANKLIN, 2012). A quantificação do estoque de carbono e teores de nitrogênio no solo, importantes constituintes da matéria orgânica, torna possível compreender os impactos do manejo nos sistemas de cultivos (BALDOTTO *et al.*, 2015).

Para a camada de 80-100cm do solo, no modelo PLSR o comprimento de onda Vis-NIR-SWIR exibiu coeficientes de determinação satisfatórios, sendo amônio (R^2 0,60), carbono orgânico total (R^2 0,69) e humina (R^2 0,61) (Figura 19 a). Em XRF os valores foram amônio (R^2 0,80), nitrato (R^2 0,50) e carbono orgânico total (R^2 0,62) (Figura 19 a). O crescimento radicular das gramíneas, e suas interações no solo, exercem um papel fundamental na matéria orgânica e no reservatório de nutrientes (LI; ZHANG; ZHANG, 2013). A biomassa subterrânea compõe mais de 80% da biomassa total das pastagens e são de grande importância para o ciclo do carbono e de nutrientes (MOKANY; RAISON; PROKUSHKIN, 2006). Para Santos *et al.* (2011), a biomassa radicular expressou correlações positivas com as frações estáveis de C orgânico (ácidos fúlvico, húmico e humina) do solo de pastagem brasileiras.

No modelo SVM houve boas validações, tanto para Vis-NIR-SWIR com resultados satisfatórios para carbono orgânico total (R^2 0,55) e humina (R^2 0,67) (Figura 19 b), quanto para XRF, com amônio (R^2 0,85) e nitrato (R^2 0,52) (Figura 19 b). O cultivo de gramíneas tropicais contribui com a expansão de vias no solo, devido a maior produção de biomassa radicular, facilitando a entrada de carbono e beneficiando o ciclo do carbono no solo (HU *et al.*, 2016).

A boa qualidade de um solo não se resume apenas à uma questão de vigor e produtividade das plantas, mas trata-se da integridade do agroecossistema de modo geral. Solos saudáveis se tornam base para comunidades biológicas que promovem a diversidade de organismos, beneficiando não somente a área agrônômica, mas também o ambiente (ALYOKHIN; NAULT; BROWN, 2020).

5.4. CONCLUSÕES

- As técnicas espectroscópicas Vis-NIR-SWIR e XRF apresentaram alto desempenho na detecção de nitrogênio, carbono orgânico total e frações húmicas em Latossolo de textura média arenosa, sendo indicadas às pesquisas agronômicas e a rotina comercial.
- Os modelos PLSR e Support Vector Machine exibiram excelentes resultados de validação. Portanto, possuem qualidade para o ajuste do modelo aos dados experimentais, servindo também, ao propósito da rotina comercial em análise química de solo.

Considerações finais

Os Latossolos assim como outras classes de solos possuem suas particularidades quanto à cor, textura, porosidade, consistência, entre outras características, o que interfere diretamente na interação dos minerais presentes no solo. Solos arenosos tradicionalmente apresentam baixo teor de matéria orgânica, alta porosidade e facilidade na infiltração de água. No entanto, baixa capacidade de retenção de água, favorece a perda de nutrientes no perfil do solo, como no caso do nitrato (NO_3^+). Este elemento possui extrema mobilidade quando em contato com água, o que permite maior taxa de lixiviação, e que se estabeleça em camadas profundas do solo, podendo alcançar o lençol freático. Neste contexto, para manejar um sistema de cultivo de forma sustentável, é preciso entender o que o solo tem a nos oferecer, e o que ele necessita.

A implementação de práticas agrícolas conservacionistas em solos arenosos contribui para a boa estruturação do solo, acrescentando material orgânico e promovendo a ciclagem de carbono e outros nutrientes. Normalmente a determinação de nitrogênio e carbono do solo ocorre de forma química e através de métodos demorados em termos de execução. Neste sentido, técnicas espectroscópicas vem sendo empregadas à ciência do solo para a determinação de diversos atributos, de forma rápida e não poluente.

O objetivo geral desta pesquisa agrônômica foi estudar métodos de calibração e de validação de modelos para a quantificação de nitrogênio e carbono orgânico total em Latossolo via espectroscopia. Para isso, foram utilizadas técnicas espectroscópicas que abrangem os comprimentos de onda na faixa do Visível, Infravermelho próximo e Infravermelho de ondas curtas (Vis-NIR-SWIR), Infravermelho médio (MIR) e Fluorescência de raio-X (XRF), na leitura das amostras. Posteriormente na etapa de modelagem dos dados, foram testados os algoritmos de aprendizado de máquina denominados Cubist, PLSR, Random Forest e Support Vector Machine, para finalmente, aplicar os modelos que apresentaram desempenho satisfatório durante a modelagem. Seguindo essas etapas foi possível obter os modelos mais adequados para a determinação de nitrogênio e carbono orgânico total em solo arenoso, destacando positivamente os modelos desenvolvidos pelo Support Vector Machine e por PLSR. O estudo também trouxe informações

relacionadas às bandas sensíveis à cada elemento no solo, além da correlação que os elementos demonstraram com as técnicas espectroscópicas aplicadas.

Com a aplicação dos modelos desenvolvidos por PLSR e Supporte Vector Machine às amostras de solo cultivadas com *Megathyrus maximum* cv. Mombaça e as leguminosas Feijão Guandu (*Cajanus cajan*) e Java (*Macrotyloma axillare*), encontramos resultados excelentes, o que tornou a validação dos modelos um êxito. As técnicas espectroscópicas Vis-NIR-SWIR e XRF apresentaram desempenho surpreendente para as amostras de solo cultivadas. As técnicas apresentaram valores com coeficientes de determinação (R^2) elevados, apresentando alta qualidade no ajuste do modelo aos dados experimentais.

Por fim, salientamos que as técnicas Vis-NIR-SWIR e XRF, podem ser aplicadas para a detecção de nitrogênio e carbono orgânico total em Latossolo de textura média arenosa, entretanto, vale lembrar que as técnicas diferem em seus modos de ação. Em relação aos modelos desenvolvidos, PLSR e Support Vector Machine, ambos apresentaram desempenho elevado, no entanto, não é possível afirmar com exatidão qual é o mais indicado para a determinação de nitrogênio e carbono orgânico total em Latossolo, pois não foi aplicada uma análise estatística para tal confirmação.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, M. et al. A critical review of the impacts of cover crops on nitrogen leaching, net greenhouse gas balance and crop productivity. **Global Change Biology**, v. 25, n. 8, p. 2530–2543, 13 ago. 2019.
- ADAMCHUK, V. I. et al. **Sensor fusion for precision agriculture**. Thomas, C ed. Rijeka, Croácia: [s.n.].
- ALYOKHIN, A.; NAULT, B.; BROWN, B. Soil conservation practices for insect pest management in highly disturbed agroecosystems – a review. **Entomologia Experimentalis et Applicata**, v. 168, n. 1, p. 7–27, 6 jan. 2020.
- ANDERSEN, C. M.; BRO, R. Variable selection in regression—a tutorial. **Journal of Chemometrics**, v. 24, n. 11–12, p. 728–737, 10 nov. 2010.
- ANDRADE, R. et al. Assessing models for prediction of some soil chemical properties from portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometry data in Brazilian Coastal Plains. **Geoderma**, v. 357, p. 113957, jan. 2020.
- ASGARI, N. et al. Carbonates and organic matter in soils characterized by reflected energy from 350–25000 nm wavelength. **Journal of Mountain Science**, v. 17, n. 7, p. 1636–1651, 16 jul. 2020.
- BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z.; LOMAKINA, E. I. Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (NIR) spectroscopy data for gasoline properties prediction. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 88, n. 2, p. 183–188, set. 2007.
- BALDOTTO, M. A. et al. Estoque e frações de carbono orgânico e fertilidade de solo sob floresta, agricultura e pecuária. **Revista Ceres**, v. 62, n. 3, p. 301–309, jun. 2015.
- BATISTA, K. et al. Impacts of the nitrogen application on productivity and nutrients concentrations of the corn-Congo grass intercropping system in the dry season. **Acta Agriculturae Scandinavica, Section B — Soil & Plant Science**, v. 69, n. 7, p. 567–577, 3 out. 2019.
- BATISTA, K.; VILELA, L. A. F. Tropical Grasses—Annual Crop Intercropping and Adequate Nitrogen Supply Increases Soil Microbial Carbon and Nitrogen. **Agronomy**, v. 13, n. 5, p. 1275, 28 abr. 2023.
- BEAUDOIN, N. et al. Nitrate leaching in intensive agriculture in Northern France: Effect of farming practices, soils and crop rotations. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 111, n. 1–4, p. 292–310, dez. 2005.
- BELLINASSO, H.; DEMATTÊ, J. A. M.; ROMEIRO, S. A. Soil spectral library and its use in soil classification. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 3, p. 861–870, jun. 2010.
- BLANCO-CANQUI, H. et al. Cover Crops and Ecosystem Services: Insights from Studies in Temperate Soils. **Agronomy Journal**, v. 107, n. 6, p. 2449–2474, nov. 2015.
- BRANCO, C. M. et al. Managing the trade off between nitrogen supply and retention

with cover crop mixtures. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 237, p. 121–133, jan. 2017.

CAMPBELL, P. M. M. et al. Digital Soil Mapping of Soil Properties in the “Mar de Morros” Environment Using Spectral Data. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, 7 jan. 2019.

CANTARELLA, H.; TRIVELIN, P. C. O. Determinação de nitrogênio inorgânico em solo pelo método da destilação a vapor. In: **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. p. 285.

CHAMKHI, I. et al. Legume-based intercropping systems promote beneficial rhizobacterial community and crop yield under stressing conditions. **Industrial Crops and Products**, v. 183, p. 114958, set. 2022.

CHEN, Z. et al. No Title Rapid Detection of Different Types of Soil Nitrogen Using Near-Infrared Hyperspectral Imaging. **Molecules**, v. 27, n. 6, p. 2017, 2022a.

CHEN, Z. et al. Rapid Detection of Different Types of Soil Nitrogen Using Near-Infrared Hyperspectral Imaging. **Molecules**, v. 27, n. 6, p. 2017, 21 mar. 2022b.

DALAL, R. C. Soil microbial biomass—what do the numbers really mean? **Australian Journal of Experimental Agriculture**, v. 38, n. 7, p. 649, 1998.

DEL VECCHIO, R.; BLOUGH, N. V. On the Origin of the Optical Properties of Humic Substances. **Environmental Science & Technology**, v. 38, n. 14, p. 3885–3891, 1 jul. 2004.

DINESH, R. et al. Long-term effects of leguminous cover crops on biochemical and biological properties in the organic and mineral layers of soils of a coconut plantation. **European Journal of Soil Biology**, v. 42, n. 3, p. 147–157, jul. 2006.

EHSANI, M. . et al. A NIR Technique for Rapid Determination of Soil Mineral Nitrogen. **Precision Agriculture**, v. 1, n. 2, p. 219–236, 1999.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. [s.l: s.n.].

ESPINOZA, S.; OVALLE, C.; DEL POZO, A. The contribution of nitrogen fixed by annual legume pastures to the productivity of wheat in two contrasting Mediterranean environments in central Chile. **Field Crops Research**, v. 249, p. 107709, abr. 2020.

FARIA, O. C. O. et al. Estimate of carbon stock in the soil via diffuse reflectance spectroscopy (vis/nir) air and orbital remote sensing. **Revista Caatinga**, v. 36, n. 3, p. 675–689, set. 2023.

FRANCESCHINI, M. H. D. et al. Abordagens semiquantitativa e quantitativa na avaliação da textura do solo por espectroscopia de reflectância bidirecional no VIS-NIR-SWIR. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 48, n. 12, p. 1569–1582, dez. 2013.

FRANZLUEBBERS, A. J.; STUEDEMANN, J. A.; FRANKLIN, D. H. Water infiltration and surface-soil structural properties as influenced by animal traffic in the Southern Piedmont USA. **Renewable Agriculture and Food Systems**, v. 27, n. 4, p. 256–265, 26 dez. 2012.

- GAO, J. et al. Spectral characteristics of dissolved organic matter in various agricultural soils throughout China. **Chemosphere**, v. 176, p. 108–116, jun. 2017.
- GE, Y. et al. Comparison of soil reflectance spectra and calibration models obtained using multiple spectrometers. **Geoderma**, v. 161, n. 3–4, p. 202–211, mar. 2011.
- GHABBOUR, E. A. et al. Measuring the Retained Water and Sequestered Organic Carbon Contents of Soil Profiles in Aroostook and Piscataquis Counties, Maine, USA. **Soil Horizons**, v. 54, n. 6, 2013.
- GHABBOUR, E. A. et al. National Comparison of the Total and Sequestered Organic Matter Contents of Conventional and Organic Farm Soils. In: [s.l: s.n.]. p. 1–35.
- GHOSH, P. K. et al. Legume Effect for Enhancing Productivity and Nutrient Use-Efficiency in Major Cropping Systems—An Indian Perspective: A Review. **Journal of Sustainable Agriculture**, v. 30, n. 1, p. 59–86, 31 maio 2007.
- HENKEL, G. The Henkel Glossary of Fluorescent Minerals. In: **Fluorescent Mineral Society**. 15. ed. Tarzana, CA, USA: [s.n.].
- HU, Y.-L. et al. Root rather than leaf litter input drives soil carbon sequestration after afforestation on a marginal cropland. **Forest Ecology and Management**, v. 362, p. 38–45, fev. 2016.
- HUANG, S. et al. Soil aggregation and organic carbon fractions affected by long-term fertilization in a red soil of subtropical China. **Geoderma**, v. 154, n. 3–4, p. 364–369, jan. 2010.
- HUANG, Z. et al. Soil carbon pools, plant biomarkers and mean carbon residence time after afforestation of grassland with three tree species. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 43, n. 6, p. 1341–1349, jun. 2011.
- JIAN, J. et al. A calculator to quantify cover crop effects on soil health and productivity. **Soil and Tillage Research**, v. 199, p. 104575, maio 2020.
- KIRSCHKE, T.; SPOTT, O.; VETTERLEIN, D. Impact of urease and nitrification inhibitor on NH_4^+ and NO_3^- – dynamic in soil after urea spring application under field conditions evaluated by soil extraction and soil solutions. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 182, p. 441–450, 2019.
- KÖPPEN, W.; GEIGER, R. Klimate der Erde. **Gotha: Verlag Justus Perthes. Wall-map 150cmx200cm.**, p. 91–102, 1928.
- KOU, B. et al. Differential responses of the properties of soil humic acid and fulvic acid to nitrogen addition in the North China Plain. **Environmental Research**, v. 214, p. 113980, nov. 2022.
- LADHA, J. K. et al. Biological nitrogen fixation and prospects for ecological intensification in cereal-based cropping systems. **Field Crops Research**, v. 283, p. 108541, jul. 2022.
- LAI, H. et al. Nitrogen Distribution and Soil Microbial Community Characteristics in a Legume–Cereal Intercropping System: A Review. **Agronomy**, v. 12, n. 8, p. 1900, 13 ago. 2022.
- LI, L.; ZHANG, L.; ZHANG, F. Crop mixtures and the mechanisms of overyielding. p.

382–395, 2013.

LI, S. et al. Negative pressure irrigation increases vegetable water productivity and nitrogen use efficiency by improving soil water and NO₃–N distributions.

Agricultural Water Management, v. 251, p. 106853, maio 2021.

LINSLER, D. et al. Near-infrared spectroscopy for determination of soil organic C, microbial biomass C and C and N fractions in a heterogeneous sample of German arable surface soils. **Archives of Agronomy and Soil Science**, v. 63, n. 11, p. 1499–1509, 19 set. 2017.

LITHOURGIDIS, A. S. et al. An alternative pathway for sustainable agriculture.

Australian Journal of Crop science, v. 5, n. 4, p. 396–410, 2011.

LIU, C. et al. Diversifying crop rotations enhances agroecosystem services and resilience. In: [s.l: s.n.]. p. 299–335.

LOSS, A. et al. Soil fertility, humic fractions and natural abundance of ¹³C and ¹⁵N in soil under different land use in Paraná State, Southern Brazil. **Idesia (Arica)**, v. 34, n. 1, p. 27–38, fev. 2016.

MACHADO, W. et al. Spectroscopic characterization of humic and fulvic acids in soil aggregates, Brazil. **Heliyon**, v. 6, n. 6, p. e04078, jun. 2020.

MATOS, E. S. . et al. Carbono Total e Frações Químicas de Carbono do Solo. In: MENDOÇA, E. S.; MATOS, E. S. (Ed.). . **Matéria Orgânica do Solo - Métodos de Análises**. 2. ed. [s.l: s.n.]. p. 221.

MATTOS JUNIOR, D.; CANTARELLA, H. .; RAIJ, B. Manuseio e conservação de amostras de solo para preservação do nitrogênio inorgânico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, p. 423–431, 1995.

MCBRATNEY, A.; GRUIJTER, J.; BRYCE, A. Pedometrics timeline. **Geoderma**, v. 338, p. 568–575, mar. 2019.

MENGEL, K.; HÜTSCH, B.; KANE, Y. Nitrogen fertilizer application rates on cereal crops according to available mineral and organic soil nitrogen. **European Journal of Agronomy**, v. 24, n. 4, p. 343–348, maio 2006.

MOHAMED, E. S. et al. Vis-NIR Spectroscopy and Satellite Landsat-8 OLI Data to Map Soil Nutrients in Arid Conditions: A Case Study of the Northwest Coast of Egypt. **Remote Sensing**, v. 12, n. 22, p. 3716, 12 nov. 2020.

MOKANY, K.; RAISON, R. J.; PROKUSHKIN, A. S. Critical analysis of root : shoot ratios in terrestrial biomes. **Global Change Biology**, v. 12, n. 1, p. 84–96, 21 jan. 2006.

MORONA, F. et al. Quick analysis of organic matter in soil by energy-dispersive X-ray fluorescence and multivariate analysis. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 130, p. 13–20, dez. 2017.

NG, W. et al. Developing a soil spectral library using a low-cost NIR spectrometer for precision fertilization in Indonesia. **Geoderma Regional**, v. 22, p. e00319, set. 2020.

NGUYEN, H. V.-M. et al. Changes in structural characteristics of humic and fulvic acids under chlorination and their association with trihalomethanes and haloacetic

- acids formation. **Science of The Total Environment**, v. 790, p. 148142, out. 2021.
- OORTS, K.; VANLAUWE, B.; MERCKX, R. Cation exchange capacities of soil organic matter fractions in a Ferric Lixisol with different organic matter inputs. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 100, n. 2–3, p. 161–171, dez. 2003.
- PANDEY, S. et al. Improving fertilizer recommendations for Nepalese farmers with the help of soil-testing mobile van. **Journal of Crop Improvement**, v. 32, n. 1, p. 19–32, 2 jan. 2018.
- PENG, X. et al. Estimating Soil Organic Carbon Using VIS/NIR Spectroscopy with SVMR and SPA Methods. **Remote Sensing**, v. 6, n. 4, p. 2699–2717, 25 mar. 2014.
- PEOPLES, M. B.; LADHA, J. K.; HERRIDGE, D. F. Enhancing legume N₂ fixation through plant and soil management. In: **Management of Biological Nitrogen Fixation for the Development of More Productive and Sustainable Agricultural Systems**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995. p. 83–101.
- PIETROSKI, M.; OLIVEIRA, R. DE; CAIONE, G. ADUBAÇÃO FOLIAR DE NITROGÊNIO EM CAPIM MOMBAÇA (*Panicum maximum* cv. Mombaça). **REVISTA DE AGRICULTURA NEOTROPICAL**, v. 2, n. 3, p. 49–53, 27 out. 2015.
- RAWAL, A. et al. Visible and near-infrared spectroscopy predicted leaf nitrogen contents of potato varieties under different growth and management conditions. **Precision Agriculture**, 15 nov. 2023.
- RIBEIRO, S. G. et al. Reflectance spectroscopy in the prediction of soil organic carbon associated with humic substances Sharon Gomes Ribeiro Marcio Regys Rabelo de Oliveira Letícia Machado Lopes Mirian Cristina Gomes Costa Raul Shiso Toma Isabel Cristina da Silva Araújo Luis . **Revista Brasileira de Ciencia do solo**, 2023.
- ROSIN, N. A. et al. The fundamental of the effects of water, organic matter, and iron forms on the pXRF information in soil analyses. **CATENA**, v. 210, p. 105868, mar. 2022.
- RUMA, F. Y. et al. Visible and near infrared spectroscopy for predicting soil nitrogen mineralization rate: Effect of incubation period and ancillary soil properties. **CATENA**, v. 235, p. 107649, fev. 2024.
- SANTOS, N. Z. DOS et al. Forages, cover crops and related shoot and root additions in no-till rotations to C sequestration in a subtropical Ferralsol. **Soil and Tillage Research**, v. 111, n. 2, p. 208–218, jan. 2011.
- SAUER, M.; HOFKENS, J.; ENDERLEIN, J. **Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging: from ensemble to single molecules**. 2011. ed. Weinheim, Germany: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- SENESI, N. et al. CHARACTERIZATION, DIFFERENTIATION, AND CLASSIFICATION OF HUMIC SUBSTANCES BY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY. **Soil Science**, v. 152, n. 4, p. 259–271, 1991.
- SHARMA, A. et al. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 4. Cation exchange capacity (CEC). **Geoderma**, v. 239–240, p. 130–134, fev. 2015.
- SILVA, M. A. et al. Plantas de cobertura isoladas e em mix para a melhoria da

qualidade do solo e das culturas comerciais no Cerrado. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 12, p. e11101220008, 12 set. 2021.

SMITH, J.; PAUL, E. The significance of soil microbial biomass estimation. **Soil Biology and Soil Biochemistry**, v. 6, p. 357–396, 1990.

SOUZA, É. M. DE et al. Efeitos da irrigação e adubação nitrogenada sobre a massa de forragem de cultivares de *Panicum maximum* Jacq. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 34, n. 4, p. 1146–1155, ago. 2005.

STAGNARI, F. et al. Multiple benefits of legumes for agriculture sustainability: an overview. **Chemical and Biological Technologies in Agriculture**, v. 4, n. 1, p. 2, 2 dez. 2017.

TAVARES, T. R. et al. Combined Use of Vis-NIR and XRF Sensors for Tropical Soil Fertility Analysis: Assessing Different Data Fusion Approaches. **Sensors**, v. 21, n. 1, p. 148, 29 dez. 2020.

TERRA, F. S.; DEMATTÊ, J. A. M.; VISCARRA ROSSEL, R. A. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis-NIR and mid-IR reflectance data. **Geoderma**, v. 255–256, p. 81–93, out. 2015.

THISSEN, U. et al. Comparing support vector machines to PLS for spectral regression applications. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 73, n. 2, p. 169–179, out. 2004.

TIECHER, T. et al. Effect of 26-years of soil tillage systems and winter cover crops on C and N stocks in a Southern Brazilian Oxisol. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 44, 25 nov. 2020.

TOMÁS, F. et al. Estimating Forest Soil Properties for Humus Assessment—Is Vis-NIR the Way to Go? **Remote Sensing**, v. 14, p. 1368, 2022.

VASQUES, G. M.; GRUNWALD, S.; SICKMAN, J. O. Modeling of Soil Organic Carbon Fractions Using Visible–Near-Infrared Spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v. 73, n. 1, p. 176–184, jan. 2009.

VAUDOUR, E. et al. Predicting Key Agronomic Soil Properties with UV-Vis Fluorescence Measurements Combined with Vis-NIR-SWIR Reflectance Spectroscopy: A Farm-Scale Study in a Mediterranean Viticultural Agroecosystem. **Sensors**, v. 18, n. 4, p. 1157, 10 abr. 2018.

VERGNOUX, A. et al. Quantitative and mid-infrared changes of humic substances from burned soils. **Environmental Research**, v. 111, n. 2, p. 205–214, fev. 2011.

WALCZAK, B.; MASSART, D. L. The Radial Basis Functions — Partial Least Squares approach as a flexible non-linear regression technique. **Analytica Chimica Acta**, v. 331, n. 3, p. 177–185, set. 1996.

WOLD, S.; MARTENS, H.; WOLD, H. No Title. **The multivariate calibration problem in chemistry solved by the PLS method**, p. 286–293, 1983.

XU, D. et al. Multi-sensor fusion for the determination of several soil properties in the Yangtze River Delta, China. **European Journal of Soil Science**, v. 70, n. 1, p. 162–173, 28 jan. 2019.

XU, S. et al. Integrating hyperspectral imaging with machine learning techniques for the high-resolution mapping of soil nitrogen fractions in soil profiles. **Science of The Total Environment**, v. 754, p. 142135, 2021.

YEOMANS, J. C. .; BREMNER, J. M. A. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, p. 1467–1476, 1988.

YU, P. et al. Soil organic carbon fractions are affected by different land uses in an agro-pastoral transitional zone in Northeastern China. **Ecological Indicators**, v. 73, p. 331–337, fev. 2017.

ZHANG, D. et al. Humic as an electron donor for enhancement of multiple microbial reduction reactions with different redox potentials in a consortium. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 119, n. 2, p. 188–194, fev. 2015.

ZHU, D. et al. The performance of v-support vector regression on determination of soluble solids content of apple by acousto-optic tunable filter near-infrared spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 598, n. 2, p. 227–234, ago. 2007.