



**RAPHAEL FELIPE RODRIGUES CORREA**

**CORRELAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS EPA 3051A E  
PXRF EM AMOSTRAS DE SUBPRODUTOS DE MINERAÇÃO**

**LAVRAS – MG**

**2023**

**RAPHAEL FELIPE RODRIGUES CORREA**

**CORRELAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS EPA 3051A E PXRf EM AMOSTRAS  
DE SUBPRODUTOS DE MINERAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado à  
Universidade Federal de Lavras, como parte das  
exigências do Curso de Química Bacharelado, para  
a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Ph.D. Luiz Roberto Guimarães  
Guilherme Orientador

Dra. Helen Carla Santana Amorim  
Coorientadora

**LAVRAS – MG**

**2023**

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Roberto Guilherme Guimarães e à minha coorientadora Dr. Helen Carla Santana Amorim que estiveram ao meu lado ao longo dessa jornada. Sua orientação, conhecimento e paciência foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho, mesmo à distância.

Agradeço também aos meus amigos Karina, Pedro Micael, que para além do companheirismo, me ajudaram no desenvolvimento da escrita deste trabalho com suas perspectivas e suas experiências.

Queria agradecer também a UFLA e ao DCS e a todas pessoas que conheci lá, em especial à Geila, Cynthia, Mariene e Filipe, por terem me dado a oportunidade e ensinamentos que eu pude absorver e não somente pôr em prática, mas também levar para a vida toda.

Não posso deixar de mencionar meus pais, Edmir e Daisy, que para além de tornarem possível toda essa jornada longe de casa em busca de conhecimento e de um futuro próspero, sempre estiveram ao meu lado, apoiando-me e encorajando-me nos momentos mais desafiadores. Seu amor, compreensão e incentivo foram essenciais para que eu mantivesse a motivação e a perseverança durante toda essa jornada.

Por fim, gostaria de expressar minha gratidão a todos os meus amigos, Luiza, Lucão, Gui, Gu, Kevyn, Álvaro, Duarte, Gabi, que, mesmo não colaborando diretamente com a execução deste trabalho, sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado nessa jornada.

Este trabalho não seria possível sem a colaboração de todos vocês. Sinto-me honrado e privilegiado por ter tido a oportunidade de contar com o apoio de pessoas tão incríveis em minha jornada acadêmica. Este marco representa não apenas o fim de uma etapa, mas também o início de novos desafios e conquistas. Mais uma vez, a todos que contribuíram de alguma forma, meu sincero agradecimento.

## RESUMO

O objetivo com este trabalho foi estabelecer a correlação entre os métodos analíticos pXRF (*portable X-Ray fluorescence*) e EPA 3051A (digestão ácida), por meio de regressões lineares e não-lineares entre os teores de elementos determinados por pXRF e EPA 3051A em amostras de subprodutos de mineração, a fim de avaliar o potencial de realização de análises expeditas usando pXRF. Dois grupos de subprodutos foram utilizados neste trabalho: um subproduto de mineração de níquel, proveniente de Ourilândia do Norte (PA), e pós de rocha basáltica, obtidos na região de Uberlândia (MG) e Carajás (PA). A determinação de teores totais de elementos por pXRF foi realizada nas amostras, sendo estas acondicionadas em porta amostras e seladas com um filme plástico Prolene. As amostras foram escaneadas utilizando-se um espectrômetro portátil de fluorescência de raios X, com três repetições por amostra. Depois, essas mesmas amostras foram digeridas seguindo o método EPA 3051A adaptado. Amostras de subprodutos de Mineração (escória sulfetada e pós de rocha basáltica) e dos materiais certificados BCR 176 e BCR 667 foram pesadas em duplicata e colocadas em tubos de Teflon devidamente identificados. Logo após, foi adicionado cada tubo  $\text{HNO}_3$  concentrado e deixados em pré-digestão por 2 horas. Então, os tubos foram levados ao forno micro-ondas para a digestão. Após o resfriamento, o conteúdo dos tubos de Teflon foi transferido quantitativamente para tubos de plástico. A quantificação do teor dos elementos foi realizada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente. Medidas de variabilidade dos teores médios de elementos obtidos por ambos os métodos foram calculadas. Os teores pseudo-totais de elementos obtidos por ICP OES e os teores totais de elementos determinados por pXRF foram ajustados a modelos de regressão linear e não-linear, a fim de verificar a correlação entre os dois métodos. Os resultados obtidos por este trabalho demonstraram o potencial de uso do pXRF para avaliações expeditas dos teores de Ca, Mn, Ni, Zn, Cr e P. Dessa forma, a espectrometria por pXRF pode representar uma ferramenta alternativa para a determinação de teores elementares de importância agrônômica e ambiental, reduzindo o tempo, custo e utilização de reagentes que a caracterização convencional por digestão ácida utiliza.

**Palavras-chave:** Economia Circular, pXRF, EPA 3051, mineração, caracterização química, subproduto

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Mecanismo para a fluorescência de raio X em um átomo.....	17
Figura 5.1 – Modelo de regressão de teores totais de MgO (%) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).	28
Figura 5.2 – Modelo de regressão de teores totais de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).....	28
Figura 5.3 – Modelo de regressão de teores totais de P (mg kg <sup>-1</sup> ) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).....	29
Figura 5.4 – Modelo de regressão de teores totais de Ca (%) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).	29
Figura 5.5 – Modelo de regressão de teores totais de Ti (mg kg <sup>-1</sup> ) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).....	30
Figura 5.6 – Modelo de regressão de teores totais de Cr (mg kg <sup>-1</sup> ) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).....	30
Figura 5.7 – Modelo de regressão de teores totais de Mn (mg kg <sup>-1</sup> ) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).....	31
Figura 5.8 – Modelo de regressão de teores totais de Fe (%) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).	31
Figura 5.9 – Modelo de regressão de teores totais de Ni (mg kg <sup>-1</sup> ) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).....	32
Figura 5.10 – Modelo de regressão de teores totais de Cu (mg kg <sup>-1</sup> ) determinado via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).....	32

Figura 5.11 – Modelo de regressão de teores totais de Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) determinados via fluorescência portátil de raios-X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).....33

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 – Teores médios de elementos nas amostras de subprodutos determinados via EPA 3051A e pXRF.....	23
Tabela 5.2 – Teores médios de elementos nas amostras de subprodutos determinados via EPA 3051A e pXRF.....	24
Tabela 5.3 – Teores médios de elementos nas amostras de subprodutos determinados via EPA 3051A e pXRF.....	25
Tabela 5.4 – Teores médios de elementos nas amostras de subprodutos determinados via EPA 3051A e pXRF.....	26
Tabela 5.5 – Tabela com os valores de médios de recuperação dos padrões.....	33

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	7
2	OBJETIVOS.....	9
2.1	OBJETIVO GERAL.....	9
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	10
3.1	ECONOMIA CIRCULAR.....	10
3.1.1	ECONOMIA CIRCULAR NA MINERAÇÃO.....	11
3.2	RESÍDUOS OU SUBPRODUTOS.....	12
3.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA VIA EPA 3051A.....	13
3.3.1	ICP ( <i>Inductively Coupled Plasma</i> ).....	14
3.3.2	ICP OES ( <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> ).....	14
3.4	pXRF ( <i>portable X Ray Fluorescence</i> ).....	15
3.4.1	FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	16
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1	COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS.....	19
4.2	DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DOS ELEMENTOS POR pXRF.....	19
4.3	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS POR EPA 3051A.....	19
4.4	ANÁLISES ESTATÍSTICAS.....	20
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
5.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA VIA GIGESTÃO ÁCIDA E ICP OES.....	21
5.2	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA VIA pXRF.....	22
5.3	MODELOS DE REGRESSÃO LINEAR.....	27
5.4	RECUPERAÇÃO DOS PADRÕES.....	33
6	CONCLUSÕES.....	34
7	REFERÊNCIAS.....	35

## 1 INTRODUÇÃO

De acordo com o MAPA (2023), as exportações do agro Brasileiro aumentaram de 20,6 Bilhões de dólares para 158,9 bilhões de dólares, entre os anos 2000 e 2022, com destaque para soja, carnes, milho, algodão e produtos florestais. Sendo assim possui um potencial importante a ser considerado no combate à fome e na promoção da segurança alimentar tanto no país quanto no mundo. Mesmo em um cenário de pandemia, crise, recessão em escala global, associado a uma crescente demanda por fertilizantes e esgotamento de recursos naturais, a agricultura brasileira continuou a se expandir (RANDIVE *et al.*, 2021). Assim, faz-se necessário os estudos de novas fontes de fertilizantes que seriam potencialmente capazes de diminuir a dependência nacional de fertilizantes ao mesmo tempo que reduz os custos da produção agrícola brasileira. Outro setor de destaque no Brasil, é sua produção mineral, ela contribui tanto para o crescimento econômico, quanto para o desenvolvimento social do país. O Ministério de Minas e Energia, em 2022 mostrou que o faturamento do setor de mineração no Brasil correspondeu a 80% do saldo comercial brasileiro em 2021, que foi de US\$ 61 bilhões. Porém, além do produto final, o processo metalúrgico gera subprodutos, ou escórias, que podem ser classificados como “perigosos” em função das suas características físico-químicas (ABNT, 2004), e que podem comprometer a qualidade do solo e da água, bem como a saúde humana. Assim, tais produtos devem ser processados ou armazenados adequadamente a fim de minimizar o passivo ambiental da atividade mineradora.

Reconhecendo esta conjuntura em que o país está inserido, integrar e possibilitar uma destinação à estes subprodutos em outras cadeias de produção, é o que preconiza o conceito de “Economia Circular” (VE- LENTURF E PURNELL, 2021), e visto que os subprodutos de mineração podem conter teores elevados de nutrientes, o que representa uma excelente alternativa para complementar a fertilização mineral ou compor fertilizantes organo-minerais, o que possibilita a destinação destes subprodutos à agricultura. Além disso, diversos trabalhos como os Beerling *et al.* (2018), Crusciol *et al.* (2022), Ramos *et al.* (2022), Swoboda *et al.* (2022), Theodoro and Almeida (2013) têm demonstrado os potenciais impactos positivos que esses subprodutos podem ter na fertilidade de solos tropicais ou no aumento das produtividades das culturas. Essa possibilidade de destinação para estes subprodutos abre toda uma cadeia de demanda por uma compreensão maior da composição destes potenciais fertilizantes. Isso, pois o registro e utilização desses subprodutos na agricultura estão condicionados às normas estabelecidas pelo Ministério de Agricultura, Pecuária, e Abastecimento (MAPA, 2006) que regulam as quantias mínimas de nutrientes e limites máximos de contaminantes em fertilizantes minerais, remineralizadores, e condicionadores de solo.

Para que isso seja possível, o estudo destes materiais é de extrema importância, para identificar precisamente sua composição, os perigos potenciais presentes, que demandas de nutrientes eles são capazes de suprir e que tratamentos são necessários antes de serem utilizados na agricultura, portanto, uma caracterização química é necessária. A caracterização química geralmente feita nestes materiais seguem um método convencional, de alta precisão e bastante comum, em que é feita a digestão ácida destes materiais e logo após são submetidos a um equipamento de ICP OES (espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado) ou um ICP-MS (espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado) em que são quantificados os elementos das amostras. Porém, esse é um método oneroso, que para além dos equipamentos de ICP, existe também toda uma linha de preparo da digestão, com microondas e reagentes químicos, que são consumidos a cada análise e esse processo todo exige tempo e a mão de obra necessária para preparar.

Sendo assim um método alternativo de caracterização capaz de realizar análises mais rápidas e com um processo menos dispendioso seria muito conveniente. O pXRF (*portable X-Ray Fluorescence*) apresenta um grande potencial para executar este tipo de análise, pois é um método que exige preparo nenhum das amostras, ou seja, não há gastos com a utilização de reagentes, o tempo de análise é drasticamente reduzido quando comparado à outros métodos, isso pois o tempo de uma análise pXRF dura de 60 a 90 segundos, além de também ser capaz de quantificar simultaneamente aproximadamente 20 elementos, variando de  $\text{mg kg}^{-1}$  a altas percentagens, sem necessidade de diluição ou pré-tratamentos, o que permite que a amostra não seja destruída no processo (WEINDORF E CHAKRABORTY, 2016).

Para que a utilização deste método seja possível, é necessário um estudo de correlação e calibração entre os dois métodos (digestão ácida via EPA 3051A e pXRF), visto que a natureza tão heterogênea destes subprodutos exige a geração competente de dados e a espectrometria de pXRF parece ser uma excelente ferramenta para a caracterização desses produtos. A calibração do método permitirá que a obtenção destes dados futuramente seja feita através do pXRF, sem a necessidade de utilização de inúmeros reagentes e um tempo hábil bem mais reduzido em comparação com o método convencional.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo com este trabalho é estabelecer a correlação entre os métodos analíticos pXRF (*portable X-Ray Fluorescence*) e EPA 3051A (digestão ácida), por meio de regressões lineares e não-lineares entre os teores de elementos determinados via pXRF e ICP-OES em amostras de subproduto de mineração, a fim de avaliar o potencial de realização de análises expeditas usando pXRF.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Calibrar o pXRF por meio das correlações obtidas de forma que o mesmo possa ser utilizado como método analítico independente.
- Obter uma análise dos subprodutos de mineração para que possam ser tratados e utilizados como fonte de nutrientes em atividades agrárias sem que causem algum efeito revés nas plantas ou nas pessoas que consumirem seus derivados.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 ECONOMIA CIRCULAR

Economia circular é um modelo de sistema industrial regenerativo por *design*, desde a concepção do produto à substituição do conceito de "fim da vida" de um produto por meio da restauração e reutilização (EMF, 2012). Trata-se de uma mudança na cadeia de produção que permitiria um cuidado maior com o meio ambiente, reduzindo os impactos causados pela produção em excesso, descarte de resíduos e produtos defeituosos ou estragados. Esse modelo econômico é regulado pelas leis da natureza, ou seja, o consumo do sistema deve estar dentro da capacidade de reposição do ecossistema, por meio do reaproveitamento de fluxos de materiais e energias (GHISELLINI; CIALANI; ULGIATI, 2016).

As características principais que descrevem esse modelo são (EMF, 2012 e 2015):

- necessidade de planejar os resíduos, de maneira à eliminar os resíduos e otimizar os ciclos de remanufatura e reutilização;
- versatilidade, adaptabilidade e modularidade para auxiliar no melhor equilíbrio das escalas de negócio;
- utilização de energias renováveis, o que agrega à resiliência do sistema por meio da diminuição do uso de recursos não renováveis;
- pensamento sistêmico, considerando todo o processo e todas as partes envolvidas;
- transparência das externalidades negativas, para que o preço do produto reflita o custo total da produção.

Sendo assim, para que uma economia possa alcançar o objetivo de ser autossustentável e cíclica são necessário alguns princípios reguladores, de acordo com ELLEN MACARTHUR FOUNDATION (2014), que auxiliam na manutenção destes ditos ciclos do sistema. Dentre estes princípios estão:

- A preservação e desenvolvimento do capital natural, por meio da gestão de estoques finitos e de fluxo de recursos renováveis, o que possibilita a regeneração do sistema através dos fluxos de nutrientes dentro do sistema. Sendo assim, a escolha do processo produtivo, tecnologia utilizada e recursos que melhor atendem ao projeto, de maneira a possibilitar a recirculação de materiais no próprio sistema (EMF, 2015).

- O aperfeiçoamento do rendimento dos ciclos da economia circular, tanto o biológico como o técnico, pois a contribuição para a economia advém da circularidade dos materiais e recursos. Através da extensão da vida útil do produto, preservação da energia e do valor dos materiais na utilização dos ciclos mais próximos, o que permite a maximização do número de ciclos e o tempo gasto em cada um (EMF, 2015).
- O gerenciamento das adversidades externas do sistema, o que promove eficácia do sistema, para assim reduzir os danos aos ecossistemas e à sociedade, conseqüentemente mitigando a poluição, melhorando o uso da terra, a poluição do ar, da água e da gestão de resíduos (EMF, 2015).

O primeiro princípio em especial favorece a transformação de processos de renovação e reutilização de produtos em escala industrial e permite que ele tenha um impacto significativo que evitem a acumulação quase que infinita e desenfreada de lixo e resíduos, ao contrário de esperar que alguns poucos indivíduos da sociedade façam isso de maneira espontânea, o que impede que tenham um impacto efetivo na destinação desses produtos. Esta é uma prática que é aplicada à China (YONG, R. 2007), e também faz parte dos conceitos dos 3 Rs (reduzir, reutilizar e reciclar), em especial reutilizar e reciclar. Eles são aplicados em diferentes níveis da economia e da sociedade chinesa, dentre eles destacam-se três níveis principalmente: empreendimentos, parques industriais e no nível regional (províncias, cidades, etc.), de maneira que impactem a economia do país em diferentes setores da economia.

### 3.1.1 ECONOMIA CIRCULAR NA MINERAÇÃO

O minério é comercializado de forma homogênea e fungível, visto como uma *commodity*, dessa maneira possui uma demanda de qualidade padronizada e sua concorrência é fundamentada majoritariamente no custo da tonelada. Isto representa um grande entrave para aplicação de um modelo cíclico, que tem como princípio preservação e contenção de danos ao meio ambiente, pois o contexto em que essa comercialização acontece estimula a produção com o menor custo e em grandes quantidades, o que o deixa a produção à mercê de quedas cíclicas de demanda. Estas operações de mineração produzem grandes quantidades de rochas residuais, que muitas vezes têm pouco ou nenhum valor mineral. Essas rochas residuais contêm materiais grosseiros, triturados ou em blocos que cobrem uma variedade de tamanhos, desde rochas muito grandes a partículas finas (TAYEBI-KHORAMI, 2019). Portanto, o imperativo para a inovação no setor de mineração é a redução dos custos de produção e novos métodos que permitem a extração e o processamento

rentável em depósitos de minérios complexos, ou seja, inovações incrementais (WARHURST; BRIDGE, 1996).

Isso significa que para além de uma produção que acontece em grandes escalas, essa produção tem como consequência um volume residual grande (TAYEBI-KHORAMI, 2019). Contudo, o constante desenvolvimento de novas tecnologias e infraestrutura ao redor do mundo, essa produção só tende a crescer cada vez mais, de acordo com o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), a produção mineral brasileira cresceu 7% em 2021 em relação ao ano de 2020, passando de 1,073 bilhão para 1,150 bilhão de toneladas. Este volume de produção coloca o Brasil no ranking de países com uma das maiores produções de minério, o que torna necessário pensar como a indústria opera.

Dentre os principais problemas que a aplicação de uma economia circular dentro da mineração está escassez de recursos não renováveis e hídricos, proteção ambiental, que se mostrou como um desafio crítico para a indústria de mineração (CHELGANI *et al.*, 2019) além da alta geração de resíduos, que por exemplo na produção de ferro, para cada tonelada de metal extraído dos minérios, gera-se em torno de 2 a 12 toneladas de resíduos de mineração (KINNUNEN E KAKSINEN, 2019). Para além destes desafios, o setor também enfrenta riscos ambientais potenciais, causados pelos descartes de resíduos, como por exemplo, poluição, acidificação e contaminação de águas por metais pesados e o risco do armazenamento de resíduos. Todo esse contexto faz com que uma busca por uma destinação adequada e funcional desse resíduo, que é uma consequência natural da prática da mineração, seja necessária.

### **3.2 RESÍDUOS OU SUBPRODUTOS**

O termo resíduo tem como definição um material resultante de atividades antrópicas, gerado como sobras de um processo produtivo ou que não possa ser utilizado com a finalidade para as quais foi originalmente produzido (ABNT, 2004). Já subproduto é definido como um produto ou um serviço derivado de um processo produtivo, que seja útil e comercializável, mas que não represente o produto ou o serviço primário produzido (EEA, 2007). Ou seja, são dois termos que se referem a um produto secundário de um processo que objetiva obter outro produto. Entretanto, se diferenciam no fato de que o subproduto tem alguma utilidade ou funcionalidade e as consequências da sua utilização podem ser reduzidas ou superadas já que tem destinação definida na cadeia de produção. Já o que se denomina resíduo, ou não tem uma utilidade ou suas consequências ambientais e econômicas não podem ser contornadas. De outro modo, isso significa que um resíduo pode ser um subproduto que ainda não tem utilidade definida ou encontrada e/ou suas consequências ainda não puderam ser contornadas de maneira a permitir sua utilização, e portanto, é designado como resíduo. Subprodutos e resíduos/rejeitos podem

apresentar grande variação na sua composição. Portanto, deve-se fazer uma análise criteriosa, com o objetivo de avaliar seus benefícios e malefícios, auxiliando na definição do destino ambiental e economicamente mais sustentável (BARKER *et al.*, 2000).

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA VIA EPA 3051A

Trata-se de uma metodologia de extração e caracterização química via digestão ácida bastante conhecida e tida também como a metodologia convencional, visto que é um método analítico comprovadamente confiável, com padrões capazes de atestarem e calibrarem a análise feita pelo método. Esta caracterização não acontece de forma direta, dessa forma, se utiliza da extração de micro-ondas, para que dessa maneira, possa se obter um extrato da amostra desejada. Essa extração é projetada para imitar a extração usando aquecimento convencional com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), ou alternativamente, ácido nítrico e ácido clorídrico (HCl), de acordo com o Método EPA 200.2 e Método 3050. Este método se aplica a uma variedade de amostras de sedimentos, lodos, solos e óleos extração/dissolução ácida assistida por micro-ondas para os seguintes elementos (USEPA, 2007):

\*Alumínio (Al), \*antimônio (Sb), arsênio (As), \*bário (Ba), \*berílio (Be), boro (B), cádmio (Cd), cálcio (Ca), \*cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), \*ferro (Fe), chumbo (Pb), \*magnésio (Mg), manganês (Mn), mercúrio (Hg), molibdênio (Mo), níquel (Ni), potássio (K), selênio (Se), prata (Ag), sódio (Na), estrôncio (Sr), tálio (Tl), vanádio (V) e zinco (Zn).

\*Para estes elementos normalmente é necessário a adição de HCl para atingir resultados equivalentes com o Método 3050.

Depois da extração ou dissolução em ácido nítrico concentrado ou ácido nítrico concentrado e ácido clorídrico concentrado usando aquecimento por micro-ondas a amostra e o(s) ácido(s) são colocados em um polímero de fluorocarbono (PFA ou TFM) ou recipiente de micro-ondas de quartzo ou forro de recipiente que então é selado e aquecido na unidade de microondas por um período de tempo específico. Então, após o resfriamento, o conteúdo dos recipientes são filtrados, centrifugados ou deixados em repouso e então diluídos em volume e analisados pelo método de determinação apropriado (USEPA, 2007).

Por fim, as digestões produzidas pelo método podem ser analisadas espectrofotometria por absorção atômica por chama (FLAA), espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAA), espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (USEPA, 2007).

#### 3.3.1 ICP (*Inductively Coupled Plasma*)

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica

capaz de uma determinação multielementar em uma variedade de diferentes matrizes de amostras. Ela funciona de maneira que as amostras líquidas são injetadas em um plasma de argônio induzido por radiofrequência (RF) usando uma variedade de nebulizadores ou técnicas de introdução de amostras. A névoa da amostra que atinge o plasma é rapidamente seca, vaporizada e energizada através de excitação colisional em alta temperatura (HOU; AMAIS, 2016).

As principais vantagens analíticas do ICP sobre outras fontes de excitação se originam de sua capacidade de vaporização, atomização, excitação e ionização para uma ampla gama de elementos em várias matrizes de amostra. Isso se deve principalmente a alta temperatura, 6000-8000 K, na zona de observação do ICP, que é muito superior à temperatura máxima de chamas ou fornos (3300 K). Para além disso, tem um elevado nível de ionização para muitos elementos, capacidade de uma leitura multielementar (mais de 70 elementos), alta densidade de elétrons ( $10^{14} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) e baixos limites de detecção (0,1 - 300  $\mu\text{g}$ ) (HOU; AMAIS, 2016).

### **3.3.2 ICP OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)**

O ICP, necessariamente, atua em conjunto com algum detector, que possa receber o sinal que os íons (ou átomos) gerados, sendo a espectrometria de massas (ICP-MS) e a espectrometria de emissão atômica (ICP OES) os métodos mais comuns. Existem duas diferenças fundamentais na geração de sinais de ICP-MS e ICP OES. Para o primeiro, os íons da amostra devem ser transportados fisicamente do plasma para o espectrômetro de massa, enquanto que no ICP OES a coleta de fótons é não intrusiva. Para o segundo, as intensidades de emissão são fortemente dependentes da fração de íons (átomos) que são excitados, enquanto sinais espectrométricos de massa são dependentes da condição ionizante, porém não da excitação, do plasma. Portanto, o efeito das mudanças nas condições experimentais (como potência, taxas de fluxo de gás, localização no plasma a partir da qual o sinal é adquirido, e matriz de amostra) é bastante diferente em ICP OES e ICP-MS (OLESIK, J., 1991).

O ICP OES é uma excelente ferramenta analítica capaz de determinar elementos-traço em diferentes tipos de amostras. A leitura do ICP OES funciona de maneira que a amostra líquida é introduzida pelos nebulizadores no plasma, transformando-a em aerossol. Esse aerossol então passa por uma dessolvatação, ou seja, uma remoção das gotículas do solvente, resultando em partículas sólidas ou um aerossol seco. Depois dessa etapa, ocorre a vaporização, tornando assim as partículas em moléculas no estado gasoso. Depois de vaporizada, a amostra é então atomizada, ou seja, as moléculas gasosas são quebradas em átomos. Por fim, ocorre a excitação e ionização dos átomos, que emitem radiações em seu estado excitado. O sinal analítico é coletado por uma lente ou espelho côncavo. Essa disposição óptica forma uma imagem do ICP na abertura de entrada do dispositivo de seleção de comprimento de onda como um monocromador. O comprimento de onda específico de luz que sai do monocromador é convertida em uma sinal elétrico por um fotodetector. O sinal é amplificado e processado pelo detector eletrônico, que é então exibido e armazenado por um computador (HOU; AMAIS, 2016).

### **3.4 pXRF (*portable X Ray Fluorescence*)**

Todo esse processo em que é necessário ser feito para realizar uma caracterização química de amostras de solos, através da metodologia convencional, que apesar de se mostrar bastante eficiente, é um processo longo, demorado, e por vezes oneroso a depender da quantidade de amostra que pretende-se analisar e quantas repetições serão por amostras, principalmente por causa de todo o processo de digestão da amostra para que ela possa ser lida pelo ICP. Por outro lado a análise por fluorescência de raios X, é um método de análise direto, dessa forma, não é necessário passar por uma digestão ou qualquer outro tipo de preparação para que a amostra possa ser lida. A amostra só precisa ser lida pelo leitor de maneira que a leitura possa ser uniforme e representativa de toda aquela amostra.

A análise de fluorescência de raios X (XRF) é atualmente uma das técnicas de raios X mais amplamente aplicadas em Ciência Ambiental, Mineração, Química, Metalurgia, Arqueologia, Ciência do Solo e Agronomia. Especificamente, a XRF tem muitas vantagens sobre outras técnicas, como se trata de uma análise direta, e sem preparação (portanto sem necessidade de digestão), não há uma destruição da amostra em sua avaliação, tem uma capacidade multielementar, é de fácil utilização, ampla faixa dinâmica de análise quantitativa, relativos baixos limites de detecção, além de uma velocidade e precisão e custo relativamente baixo (WEINDORF *et al.*, 2012; SHACKLEY, 2011; OGBURN *et al.*, 2012; PARSONS *et al.*, 2012).

Embora os instrumentos de XRF tenham sido utilizados em diversos campos da ciência por várias décadas, o desenvolvimento de instrumentos portáteis de fluorescência de raios X (pXRF) foi uma tecnologia que só recentemente tornou mais disponível e acessível para uso mais amplo em desenvolvimento de pesquisas (SHACKLEY, 2012). Tanto como uma ferramenta útil para triagem, quanto para avaliação de áreas. Os analisadores pXRF permitem que as concentrações de elementos-traço *in situ* sejam determinados de forma rápida e fácil (PEINADO *et al.*, 2010).

Estes sistemas de espectrômetros podem ser divididos em dois grupos principais: sistemas dispersivos de energia (EDXRF) e sistemas dispersivos de comprimento de onda (WDXRF). Até 1970 as análises por XRF eram feitas usando WDXRF, porém com o desenvolvimento de detectores supercondutores, que são melhores em diferenciar linhas espectrais próximas ( $K\alpha$  e  $K\beta$ ), surgiu a técnica de EDXRF (KAL- NICKY; SINGHVI, 2001; WEINDORF *et al.*, 2014). A técnica de EDXRF permitiu a criação de equipamentos menores e mais compactos, que permitiu o desenvolvimento de um equipamento portátil (pXRF) que permite a análise de campo e a facilidade de manuseio, sendo necessário somente um apertar de um gatilho, estes equipamentos se diferenciam dos anteriores pois usam tubos de raio X de baixa energia de excitação, o que permite a produção de um equipamento de menor. Os elementos que podem ser analisados e seus níveis de detecção dependem principalmente do sistema espectrômetro usado e a faixa de concentração que vai de (sub) níveis de ppm a altas percentagens. A precisão e a reprodutibilidade das análises de XRF são muito altas. Resultados muito precisos são possíveis quando boas espécimes padrões estão disponíveis, mas também em aplicações onde nenhum padrão específico pode ser utilizado (BROUWER, 2010).

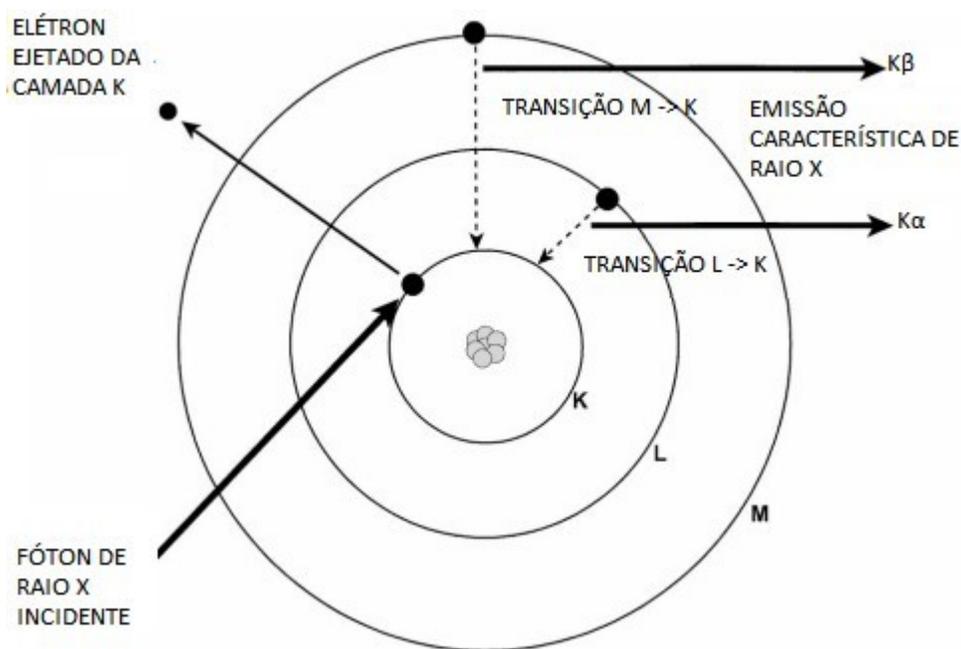
### 3.4.1 FUNDAMENTOS DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

No XRF, os raios X produzidos por uma fonte irradiam a amostra, elementos presentes na amostra emitirão radiação fluorescente de raios X com energias discretas (equivalentes às cores na luz óptica) que são características desses elementos e que cada cor diferente representa um elemento diferente. Dessa forma, ao medir as energias e determinando as cores de cada radiação emitida pela amostra, é possível determinar quais elementos estão presentes de forma qualitativa. Ao medir as intensidades das energias emitidas, também é possível determinar o quanto de cada elemento está presente na amostra. Na maioria dos casos, a fonte é um tubo de raios X, mas alternativamente pode ser um síncrotron ou um material radioativo (BROUWER, 2010). A matéria interage de três maneiras quando entra em contato com os raios X: Fluorescência, espalhamento de Compton e dispersão de Rayleigh. Sendo assim, quando fótons de raio X são direcionados a

uma chapa do material, uma fração sofrerá um espalhamento de volta. Este espalhamento pode ocorrer com perda de energia ou não, sendo o primeiro conhecido como espalhamento de Compton e o segundo como dispersão de Reyleigh. A fluorescência e o espalhamento dependem da espessura ( $d$ ) e da densidade ( $\rho$ ), a composição do material e também a energia dos raios X (BROUWER, 2010).

O mecanismo da fluorescência, demonstrado na figura 3.1, descreve como um feixe de raios X ou radiação gama incide na matéria podendo ocorrer interação por efeito fotoelétrico: onde um fóton incide sobre o átomo do material e é completamente absorvido e um elétron da camada mais interna (K) do átomo é ejetado, deixando um espaço vazio, que então é ocupado por um elétron das camadas mais externas, que emitem energia raio X característica do elemento, que ocorre pois as camadas mais internas são de menor energia, portando tem uma estabilidade maior (ASFORA, 2010). Para que essa emissão ocorra é necessário ceder ao átomo uma energia maior que a energia de ligação do mesmo (EISBERG; RESNICK, 1979).

Figura 3.1 – Mecanismo para a fluorescência de raio X em um átomo.



Fonte: Kalnicky and Singhvi (2001)

Apesar do pXRF tratar-se de uma metodologia de análise que determina teores totais de elementos, o trabalho ainda o compara com uma metodologia que determina teores pseudo-totais (EPA 3051A). Está foi uma escolha feita por alguns motivos específicos, dentre eles o custo mais elevado que o método de digestão ácida de determinação de teores totais tem (EPA 3052) comparação com a EPA 3051A, para além disso, a

EPA 3052 utiliza ácido fluorídrico (USEPA, 1996), que além de ser um reagente perigoso de se trabalhar, o descarte final é ainda mais danoso ao meio ambiente, portanto os cuidados devem ser ainda maiores. No fim, optou-se pelo método EPA 3051A, pois ele apresenta resultados satisfatórios para a análise em questão.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 COLETA E PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas para a realização deste trabalho podem ser separadas em dois diferentes grupos de subprodutos: um subproduto da mineração de níquel, de Ourilândia do Norte (PA), e pós de rocha basáltica, provenientes de Uberlândia (MG) e Carajás (PA). Os tratamentos de escória de níquel analisados foram: dióxido de manganês ( $MnO_2$ ), escória de Mn (6% Mn), peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), peróxido de hidrogênio e cloreto férrico ( $FeCl_3$ ), e ácido clorídrico (HCl). A escolha dos tratamentos foi feita a partir da disponibilidade do material para utilização em fins industriais e a eficiência de oxidação de sulfetos ou de correção de pH.

Já as amostras de Carajás e Uberlândia incluem material explorado para brita (rocha basáltica) e rejeitos que não tem finalidades para uso na construção civil. Nestes locais, foram retiradas 12 subamostras de aproximadamente 2 kg ao longo do perfil de exploração, em três localidades diferentes, a fim de verificar a homogeneidade destes subprodutos.

### 4.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DOS ELEMENTOS POR pXRF

As determinações foram feitas no laboratório de Fluorescência de Raios X do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras (UFLA). Amostras de subproduto foram acondicionadas em porta amostras e seladas com um filme plástico Prolene<sup>TM</sup>. As amostras foram escaneadas utilizando-se um espectrômetro portátil de fluorescência de raios X (S1 Titan LE pXRF - Bruker Corp., Billerica, MA, USA) pelo método analítico Geoexploration, durante 90 s, com três repetições por amostra. A acurácia do equipamento foi verificada através do escaneamento dos materiais de referência BCR 176 (*Fly Ash*) e BCR 667 (*Estuarine sediment*), e da amostra de referência fornecida pelo fabricante do equipamento.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS POR EPA 3051A

As amostras foram digeridas utilizando o método EPA 3051A (USEPA, 2007) adaptado. Seguindo então a metodologia, foram pesados 0,5 g das amostras de subprodutos de mineração (escória sulfetada e pós de rocha basáltica), juntamente com os materiais certificados BCR 176 e BCR 667, em duplicata e colocadas em tubos Teflon devidamente identificados. Colocou-se 5 mL de  $HNO_3$  concentrado e deixadas em pré-digestão por 2 h. Então, os tubos foram colocados em um suporte e levados ao forno micro-ondas para a

digestão. O forno micro-ondas foi programado para elevar a temperatura a 175°C durante 5,5 minutos, e após atingir essa temperatura, continuou por mais 4,5 minutos. Após o resfriamento, o conteúdo dos tubos de Teflon foi transferido quantitativamente para tubos de plástico (50 mL) e preenchidos com água ultrapura utilizando-se uma pisseta. A suspensão de cada tubo foi filtrada em papel de filtro, e após a completa filtração, o volume do extrato foi completado para 50 mL. Posteriormente a quantificação dos teores dos elementos foi realizada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES, Agilent 5100). Os teores foram determinados no extrato obtido após a filtração, ou em extrato diluído 10 vezes para aqueles elementos com elevados teores totais (ex., Ca) conforme indicado pelos resultados prévios obtidos via pXRF.

#### 4.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os teores médios de elementos obtidos via digestão ácida e via pXRF foram calculados para cada um dos materiais, para elementos como o alumínio e o magnésio, foi necessária a conversão dos valores obtidos via digestão ácida, pois os valores dados pelo pXRF são referentes ao óxido destes elementos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ ), essa conversão foi feita utilizando de uma regra de 3, considerando V como valor e MM como massa molar:

$$V_{\text{Resultante}} = \frac{V_{\text{Obtido}} \times MM_{\text{Óxido}}}{MM_{\text{Elementar}}} \quad (4.1)$$

As medidas de variabilidade dos teores médios de elementos obtidos por ambos os métodos foram calculadas. Os teores pseudo-totais de elementos obtidos via digestão ácida e os teores totais de elementos determinados via pXRF foram ajustados a modelos de regressão linear e não-linear, a fim de verificar a correlação entre os dois métodos. O melhor modelo de regressão para cada elemento foi selecionado através do critério de informação de Akaike e Bayesiano (AIC e BIC, respectivamente), onde os menores valores de AIC e BIC indicam o melhor modelo. Quando os modelos não diferiram ( $p > 0,05$ ), o maior valor de coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi utilizado como critério de seleção. Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA VIA GIGESTÃO ÁCIDA E ICP OES

Por meio das análises é possível distinguir três grupos de amostras, pois em determinados elementos, a diferenciação é bem clara. Começando pelo magnésio, em sua forma de óxido (MgO) (Tabela 5.1), as amostras obtiveram valores médios bem diferentes: a escória sulfetada teve a média de 8,37% ao passo que os pós de rocha de Carajás e Uberlândia tiveram média de 5,41% e 1,27%, respectivamente. Para  $Al_2O_3$  (Tabela 5.1), novamente as amostras de Uberlândia tiveram teores totais médios abaixo dos outros grupos (0,95%), o que é bem próximo dos valores da escória sulfetada (1,35%) e bem diferente dos pós de rocha de Carajás (4,78%).

Ao tratarmos dos resultados de teores de Ca (Tabela 5.3), é possível evidenciar o caráter alcalino das amostras de escória, em que apresentam valores bem acima dos teores totais de Ca dos pós de rocha, isso pois o primeiro grupo apresentou valores médios de 34,39% de Ca, enquanto os outros dois apresentaram valores médios de 5,64% e 0,89% (Carajás e Uberlândia, respectivamente). Dentre os macronutrientes presentes na análise, por último temos P (Tabela 5.1), que as amostras de Uberlândia ( $784,63 \text{ mg kg}^{-1}$ ) tiveram teores médios superiores àqueles das amostras de escória sulfetada ( $303,24 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e pó de rocha de Carajás ( $214,82 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

Já nos micronutrientes, para Fe (Tabela 5.3), temos que as amostras de Carajás se destacaram com uma sutil diferença, com uma média de 5,41% de Fe presente, ao passo que as amostras de escória e de pós de rocha de Uberlândia apresentaram as médias de 2,72% e 1,75% de Fe, respectivamente. Pode-se observar também que as médias de Cr (Tabela 5.2) e Ni (Tabela 5.3) nas amostras de escória sulfetadas ( $239,58 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $6041,04 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente) tiveram valores maiores que os obtidos dos pós de rocha, tanto de Carajás ( $53,77 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $44,44 \text{ mg kg}^{-1}$ ), quanto de Uberlândia ( $14,28 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $20,84 \text{ mg kg}^{-1}$ ). As amostras de pó de rocha basáltica apresentaram, em geral, teores maiores de Ti (Tabela 5.2):  $886,58 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $1400,07 \text{ mg kg}^{-1}$  (Carajás e Uberlândia, respectivamente), enquanto as amostras de escória sulfetada tiveram uma média de  $148,78 \text{ mg kg}^{-1}$  de Ti. Os pós de rocha de Carajás ( $2887,66 \text{ mg kg}^{-1}$ ) apresentaram uma média mais alta que as médias de Mn presentes nas amostras de escória sulfetada ( $280,63 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e de Uberlândia ( $170,12 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Por fim, as amostras de pó de rocha basáltica, de maneira geral tiveram valores superiores de teor médio de Cu (Tabela 5.4), com uma média de  $104,53 \text{ mg kg}^{-1}$ , ao passo que a escória sulfetada teve uma presença de  $24,58 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cu em suas amostras. Zn (Tabela 5.4) teve valores superiores em amostras provenientes de Carajás ( $724,68 \text{ mg kg}^{-1}$ ) do que nos outros dois grupos

de amostras ( $139,61 \text{ mg kg}^{-1}$  para escória e  $26,63 \text{ mg kg}^{-1}$  para as amostras de Uberlândia). Os resultados obtidos são um reflexo das diferentes origens dos diferentes materiais de origem desses subprodutos, bem como o processo associado de extração, mineração ou mesmo do tratamento que receberam. De acordo com Balanço Mineral Brasileiro (2001), os minerais de níquel são: os sulfetos (millerita e pentlandita ( $\text{FeNi}_9\text{S}_8$ ), que se apresentam associados a outros sulfetos metálicos em rochas básicas, o que explica o caráter básico destas amostras, frequentemente acompanhados de cobre e cobalto. Já os basaltos são rochas silicáticas de origem vulcânica, com granulação fina (com grãos inferiores a 1 mm) a afaníticas, com teores de  $\text{SiO}_2$  em torno de 45 – 55%, e seus minerais mais comuns são os feldspatos (principalmente plagioclásio), piroxênios, além de material vítreo (HARTMANN, 2014). Portanto, devido a sua composição mineralógica, são uma excepcional fonte de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ , Fe, Si e, eventualmente, K, além de uma série de micronutrientes (INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO, 2017).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA VIA pXRF

Em alguns elementos os teores totais obtidos divergiram daqueles obtidos pela digestão ácida. Como pode ser visto na tabela 5.1, alguns deles se destacam, como por exemplo o MgO, que obteve valores médios muito mais próximos entre os três grupos 4,06%, 5,11% e 3,02% (para escória sulfetada, pó de rochas de Carajás e Uberlândia, respectivamente). Para  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os teores das amostras de pó de rocha basáltica obtiveram valores muito mais aproximados uns dos outros do que aqueles obtidos via digestão ácida (11,63% e 11,89% para pXRF, e 4,77% e 0,95% para EPA 3051A). Isso ocorre também para Fe (Tabela 5.3), em que as médias foram 10,60% e 9,49%). As amostras de Uberlândia obtiveram valores de Mn (Tabela 5.2) bem superiores na análise via pXRF ( $1503,74 \text{ mg kg}^{-1}$ ) em comparação com as médias obtidas via EPA 3051A ( $170,1233 \text{ mg kg}^{-1}$ ). De maneira geral, as médias obtidas via pXRF tiveram valores maiores que as obtidas via EPA 3051A, com exceção de MgO (Tabela 5.1) e Ca (Tabela 5.3). Isso pode ter ocorrido pois trata-se de uma comparação entre um método pseudo-total que está sendo comparado com um método de análise total, porém, para Ca e Mg, de acordo com Weindorf e Chakraborty (2016), a determinação via pXRF apresenta uma baixa sensibilidade de detecção de teores totais de elementos mais leves, como, por exemplo, Ca e Mg.

Tabela 5.1 – Teores médios de elementos nas amostras de subprodutos determinados via EPA 3051A e pXRF.

Amostras	MgO %		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %		P mg kg <sup>-1</sup>	
	pXRF	EPA 3051A	pXRF	EPA 3051A	pXRF	EPA 3051A
<b>Esc. <i>in natura</i></b>	4,92	8,47	1,73	1,41	737,00	206,91
<b>Esc. + HCl</b>	3,31	9,41	1,70	1,22	757,00	424,80
<b>Esc. + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	4,43	8,48	2,21	1,50	950,00	222,61
<b>Esc. + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + FeCl<sub>3</sub></b>	4,42	8,53	2,01	1,33	1045,67	286,60
<b>Esc. + MnO<sub>2</sub></b>	3,51	6,99	2,21	1,39	665,00	387,74
<b>Esc. + Esc. Mn</b>	3,79	8,35	2,15	1,24	1074,00	290,82
<b>AG01</b>	4,62	5,09	10,47	4,40	191,67	206,14
<b>AG02</b>	8,23	8,62	12,57	6,36	310,60	253,88
<b>AG06</b>	4,47	4,17	14,00	3,49	143,00	226,03
<b>AG07</b>	6,68	6,75	12,81	5,97	132,00	218,34
<b>AG09</b>	6,39	6,62	12,11	5,41	217,00	221,22
<b>AG13</b>	4,02	4,13	12,49	4,10	196,00	202,76
<b>AG14</b>	4,54	5,02	10,84	4,77	242,33	203,94
<b>AG16</b>	4,91	5,41	10,82	5,35	150,40	217,68
<b>AG18</b>	4,77	5,15	11,08	4,53	273,00	217,24
<b>AG19</b>	3,76	4,25	10,56	4,12	170,33	189,79
<b>AG20</b>	3,81	4,39	10,21	4,00	190,00	206,03
<b>BT R1</b>	2,92	0,91	12,44	0,73	1406,67	716,31
<b>BT R2</b>	2,61	0,94	11,91	0,68	1288,33	603,58
<b>BT R3</b>	2,71	0,82	13,28	0,71	1776,33	1144,26
<b>Ecobrix Piso</b>	3,29	2,33	9,10	1,97	837,00	818,71
<b>BSL R1</b>	2,83	0,94	12,27	0,66	1239,00	636,24
<b>BSL R2</b>	2,68	0,96	11,68	0,68	1058,33	637,72
<b>BSL R3</b>	2,91	0,99	11,76	0,76	1154,00	630,52
<b>Ecobrix 1</b>	2,90	1,05	12,35	0,76	1205,00	661,07
<b>Ecobrix 2</b>	4,32	2,48	12,22	1,62	1670,67	1213,28

Fonte: Tabela gerada pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022) e o Google Sheets

Tabela 5.2 – Teores médios de elementos nas amostras de subprodutos determinados via EPA 3051A e pXRF.

Amostras	Ti mg kg <sup>-1</sup>		Cr mg kg <sup>-1</sup>		Mn mg kg <sup>-1</sup>	
	pXRF	EPA 3051A	pXRF	EPA 3051A	pXRF	EPA 3051A
<b>Esc. <i>in natura</i></b>	187,33	157,61	704,33	259,54	290,00	206,59
<b>Esc. + HCl</b>	240,67	137,55	719,33	269,65	226,67	302,01
<b>Esc. + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	299,67	147,81	682,67	212,59	294,00	229,99
<b>Esc. + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + FeCl<sub>3</sub></b>	246,67	134,52	713,33	282,89	290,33	224,17
<b>Esc. + MnO<sub>2</sub></b>	72,00	168,73	471,67	140,82	77213,00	70221,44
<b>Esc. + Esc. Mn</b>	0,00	146,44	594,00	271,99	299,33	440,39
<b>AG01</b>	3675,67	1206,62	0,00	55,38	4577,67	2889,59
<b>AG02</b>	4543,40	451,19	61,20	102,53	6007,80	3918,01
<b>AG06</b>	3988,00	15,63	18,50	31,25	4531,50	2916,96
<b>AG07</b>	4350,67	70,36	21,67	51,81	5612,00	3785,31
<b>AG09</b>	3994,00	479,76	25,33	49,83	3967,33	2741,09
<b>AG13</b>	3648,25	1116,27	12,50	47,35	4362,75	2767,32
<b>AG14</b>	3665,33	1158,00	23,33	52,73	3951,33	2489,90
<b>AG16</b>	3923,00	584,96	13,80	52,88	3726,80	2359,07
<b>AG18</b>	3865,00	1756,90	0,00	56,66	4132,25	2563,74
<b>AG19</b>	3691,33	1368,80	22,67	44,76	4590,00	2804,82
<b>AG20</b>	3391,25	1543,91	18,25	46,29	3992,00	2528,48
<b>BT R1</b>	19571,33	1416,83	0,00	10,82	1553,00	154,75
<b>BT R2</b>	19730,00	1886,01	68,00	11,46	1590,00	151,32
<b>BT R3</b>	18787,33	1367,23	0,00	10,10	1525,33	131,87
<b>Ecobrix Piso</b>	13666,25	447,82	110,25	36,65	1066,25	329,57
<b>BSL R1</b>	19761,50	1578,23	11,25	13,61	1544,75	137,43
<b>BSL R2</b>	19240,67	1496,51	17,67	12,12	1522,33	133,98
<b>BSL R3</b>	19553,67	1680,91	21,33	17,48	1554,33	169,73
<b>Ecobrix 1</b>	20720,00	1833,13	27,00	9,89	1687,33	176,95
<b>Ecobrix 2</b>	20496,33	893,96	0,00	6,39	1490,33	145,53

Fonte: Tabela gerada pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022) e o Google Sheets

Tabela 5.3 – Teores médios de elementos nas amostras de subprodutos determinados via EPA 3051A e pXRF.

Amostras	Fe %		Ni mg kg <sup>-1</sup>		Ca %	
	pXRF	EPA 3051A	pXRF	EPA 3051A	pXRF	EPA 3051A
<b>Esc. <i>in natura</i></b>	2,55	2,66	1407,33	5178,67	24,21	36,50
<b>Esc. + HCl</b>	2,41	3,26	1726,67	8485,56	20,72	32,35
<b>Esc. + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	2,64	2,36	1553,67	4122,17	23,45	35,97
<b>Esc. + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + FeCl<sub>3</sub></b>	2,79	3,14	1814,00	7757,31	23,58	33,38
<b>Esc. + MnO<sub>2</sub></b>	2,07	1,88	1739,67	3660,84	20,80	31,79
<b>Esc. + Esc. Mn</b>	2,59	3,04	1811,67	7041,73	24,90	36,33
<b>AG01</b>	8,46	5,18	76,00	55,41	7,44	8,28
<b>AG02</b>	14,94	6,41	122,40	46,73	1,86	1,82
<b>AG06</b>	12,22	3,21	122,50	48,52	0,20	0,14
<b>AG07</b>	9,56	5,82	85,33	44,81	5,32	5,87
<b>AG09</b>	9,87	5,77	86,00	44,23	5,24	5,89
<b>AG13</b>	9,35	4,97	80,00	38,63	8,45	8,56
<b>AG14</b>	8,85	5,84	77,00	42,72	7,30	7,23
<b>AG16</b>	10,15	6,85	83,60	44,49	4,92	4,67
<b>AG18</b>	8,45	5,45	75,50	44,14	6,53	5,76
<b>AG19</b>	9,75	5,18	78,00	39,40	7,88	7,74
<b>AG20</b>	14,97	4,83	112,75	39,78	6,37	6,13
<b>BT R1</b>	9,77	1,74	78,00	17,62	6,04	0,80
<b>BT R2</b>	9,98	1,70	83,00	19,15	5,96	0,64
<b>BT R3</b>	9,60	1,72	81,00	15,43	5,89	0,75
<b>Ecobrix Piso</b>	7,26	2,41	69,75	30,14	3,97	2,33
<b>BSL R1</b>	9,71	1,53	72,25	20,02	5,91	0,58
<b>BSL R2</b>	9,58	1,55	81,33	21,25	5,79	0,59
<b>BSL R3</b>	9,58	1,63	79,33	21,44	5,82	0,66
<b>Ecobrix 1</b>	10,03	1,67	84,00	23,40	5,99	0,67
<b>Ecobrix 2</b>	9,94	1,78	81,33	19,11	5,83	1,08

Fonte: Tabela gerada pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022) e o Google Sheets

Tabela 5.4 – Teores médios de elementos nas amostras de subprodutos determinados via EPA 3051A e pXRF.

Amostras	Cu mg kg <sup>-1</sup>		Zn mg kg <sup>-1</sup>	
	pXRF	EPA 3051A	pXRF	EPA 3051A
<b>Esc. <i>in natura</i></b>	99,33	9,09	82,33	62,66
<b>Esc. + HCl</b>	113,00	11,55	54,33	56,11
<b>Esc. + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	103,67	8,29	84,00	63,07
<b>Esc. + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + FeCl<sub>3</sub></b>	117,00	11,27	282,00	73,42
<b>Esc. + MnO<sub>2</sub></b>	191,00	96,00	274,00	527,97
<b>Esc. + Esc. Mn</b>	129,33	11,30	61,33	54,42
<b>AG01</b>	60,00	72,50	753,00	804,83
<b>AG02</b>	66,60	58,51	549,80	592,98
<b>AG06</b>	105,25	118,41	178,00	141,25
<b>AG07</b>	22,67	22,38	671,00	741,65
<b>AG09</b>	151,00	163,40	792,00	919,76
<b>AG13</b>	117,75	109,97	505,50	523,18
<b>AG14</b>	57,00	76,16	729,67	776,30
<b>AG16</b>	93,00	131,98	1108,40	1347,12
<b>AG18</b>	119,00	140,10	716,25	826,97
<b>AG19</b>	116,00	115,69	677,00	655,18
<b>AG20</b>	89,00	81,73	675,75	642,25
<b>BT R1</b>	189,00	108,53	106,00	24,91
<b>BT R2</b>	180,00	96,45	107,33	26,81
<b>BT R3</b>	180,33	144,54	98,33	19,49
<b>Ecobrix Piso</b>	146,00	106,54	72,75	45,45
<b>BSL R1</b>	177,25	98,00	106,25	22,93
<b>BSL R2</b>	169,67	98,59	104,33	23,50
<b>BSL R3</b>	171,67	100,05	105,00	26,61
<b>Ecobrix 1</b>	177,00	102,34	111,00	22,94
<b>Ecobrix 2</b>	190,00	144,84	100,33	27,04

Fonte: Tabela gerada pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022) e o Google Sheets

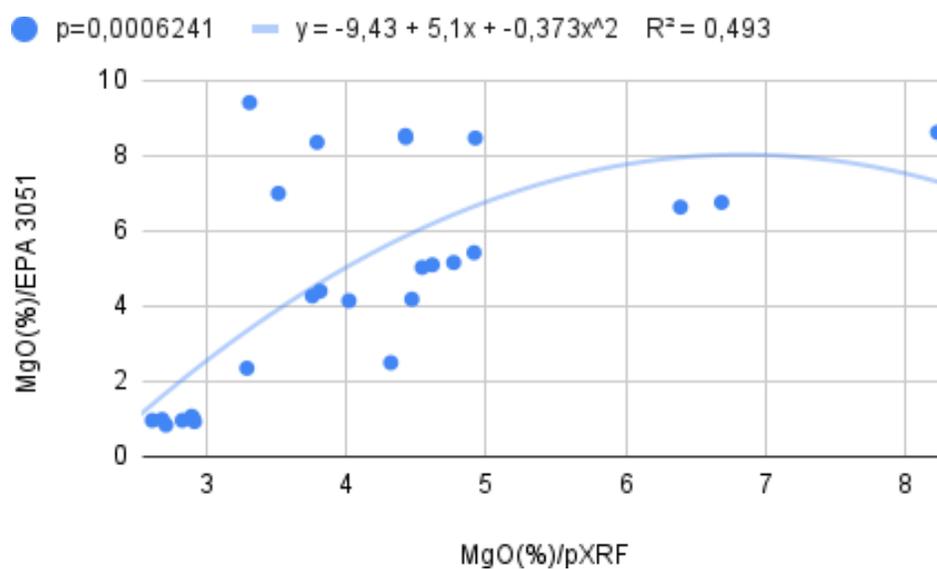
### 5.3 MODELOS DE REGRESSÃO LINEAR

Os elementos Ca (Figura 5.4), Cr (Figura 5.6), Mn (Figura 5.7) e Ni (Figura 5.9) apresentaram coeficientes de determinação ( $R^2$ ) com valores satisfatórios (0,958; 0,919; 0,950; 0,926) para os modelos de regressão linear desenvolvidos. Outro elemento que obteve um alto  $R^2$  foi P (0,807) (Figura 5.3), ao passo que os modelos para MgO (Figura 5.1) e Ti (Figura 5.5) obtiveram valores intermediários para seus  $R^2$  (0,493 e 0,463, respectivamente). Uma das amostras de escória sulfetada (tratada com  $MnO_2$ ) teve de ser removida da base de dados tanto para a plotagem do gráfico, quanto para a obtenção das médias e do modelo de regressão, pois alterava desproporcionalmente teor médio de Mn neste material (77213,00  $mg\ kg^{-1}$  para EPA 3051A e 70221,44  $mg\ kg^{-1}$  para pXRF). Para os demais elementos, os coeficientes de determinação dos modelos foram baixos ( $< 0,30$ ) e, ou, não significativos. De modo geral, esses resultados são satisfatórios, levando-se em consideração o reduzido número de observações e a composição heterogênea dos diferentes subprodutos.

Valores de  $R^2$  acima de 0,80 demonstram o potencial que a espectrometria por pXRF tem para prever os teores totais de elementos de interesse agrônômico e ambiental, determinados via métodos convencionais. Estes valores são corroborados por outros trabalhos na literatura como: Silva *et al.* (2019) através da digestão ácida EPA 3051A, seguida por determinação em ICP OES, e pXRF, e encontraram coeficientes de determinação de 0,87 para Ca, 0,85 para Mn, 0,95 para Cr, e 0,90 para Ni para solos tropicais. Andrade *et al.* (2020) foi outro trabalho que desenvolveu modelos lineares generalizados e encontraram um coeficiente de determinação de 0,71 para Ca, evidenciando o potencial da espectrometria de pXRF para a predição dos teores de Ca trocável e fertilidade em solos tropicais.

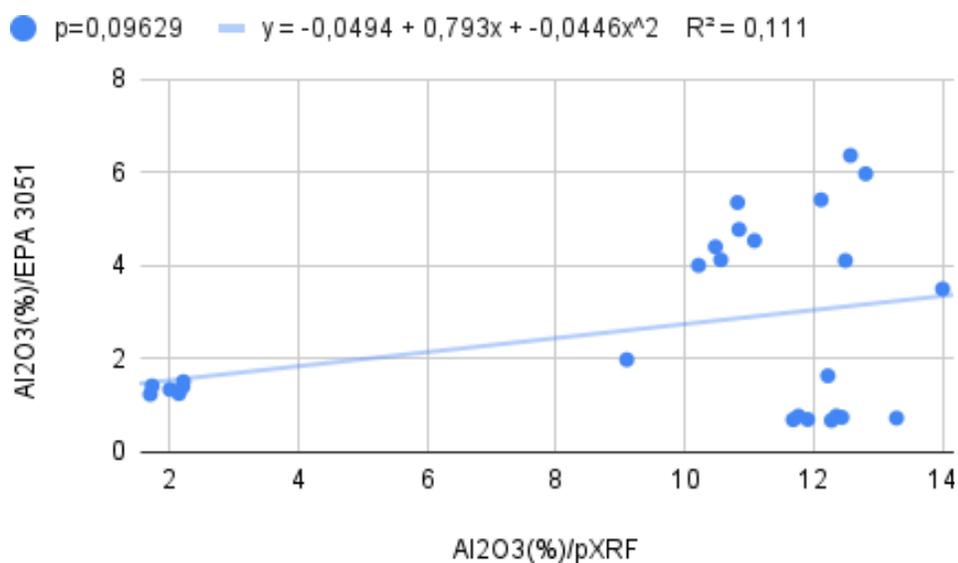
Se analisarmos também os p-valores obtidos para cada elemento, é notável que, com exceção de Al, Fe e Cu, que tiveram p-valores de quase 0,10, ou seja, não-significativos, todos os outros elementos analisados foram significativos (p-valor  $< 0,05$ ), com um destaque para P, Ca, Mn, Ni e Zn que obtiveram valores  $< 10^{-8}$ .

Figura 5.1 – Modelo de regressão de teores totais de MgO (%) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).



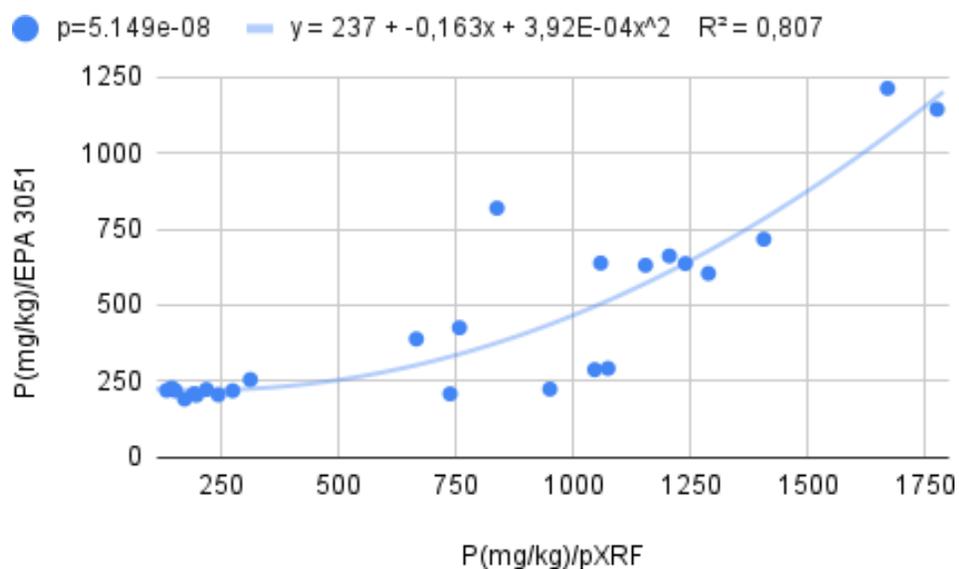
Fonte: Gráfico gerado pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022)

Figura 5.2 – Modelo de regressão de teores totais de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).



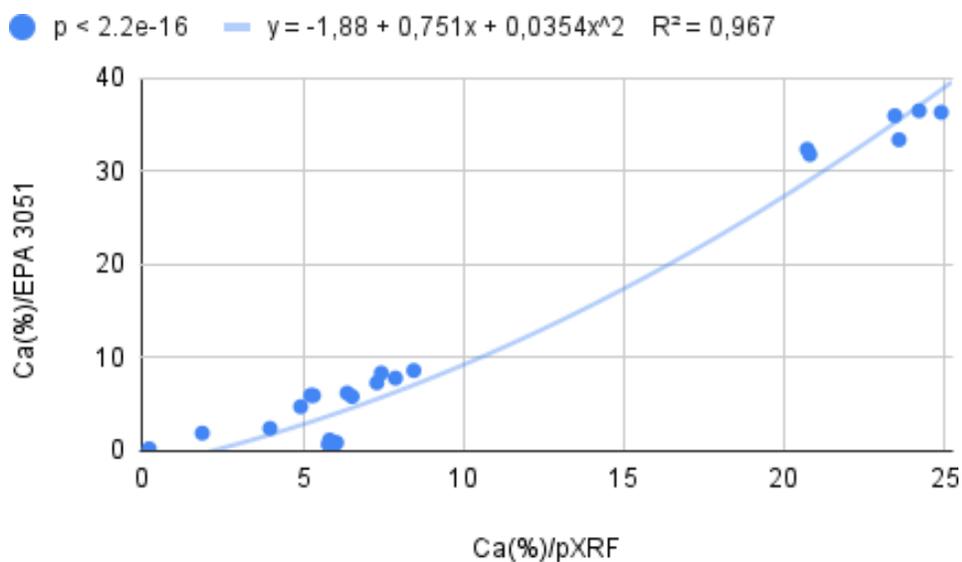
Fonte: Gráfico gerado pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022)

Figura 5.3 – Modelo de regressão de teores totais de P ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).



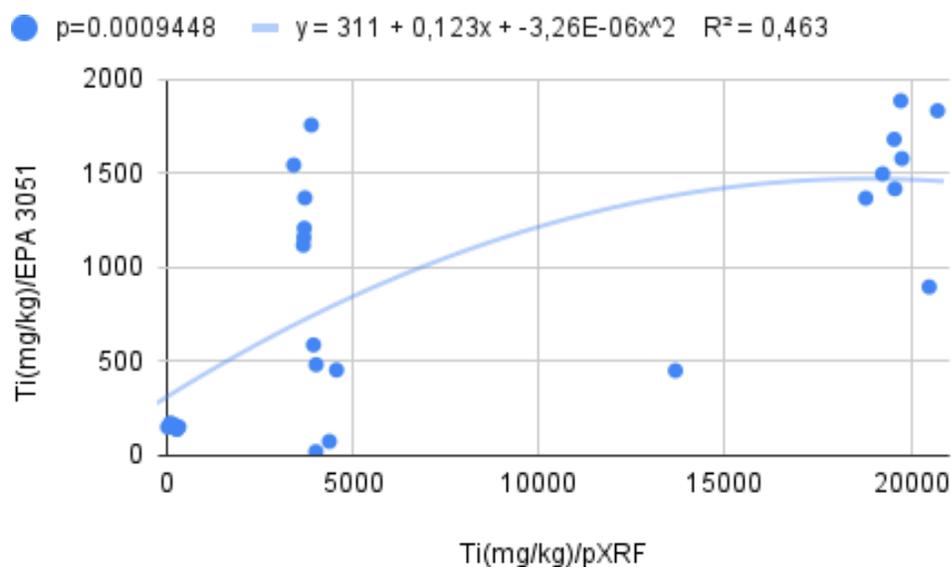
Fonte: Gráfico gerado pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022)

Figura 5.4 – Modelo de regressão de teores totais de Ca (%) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).



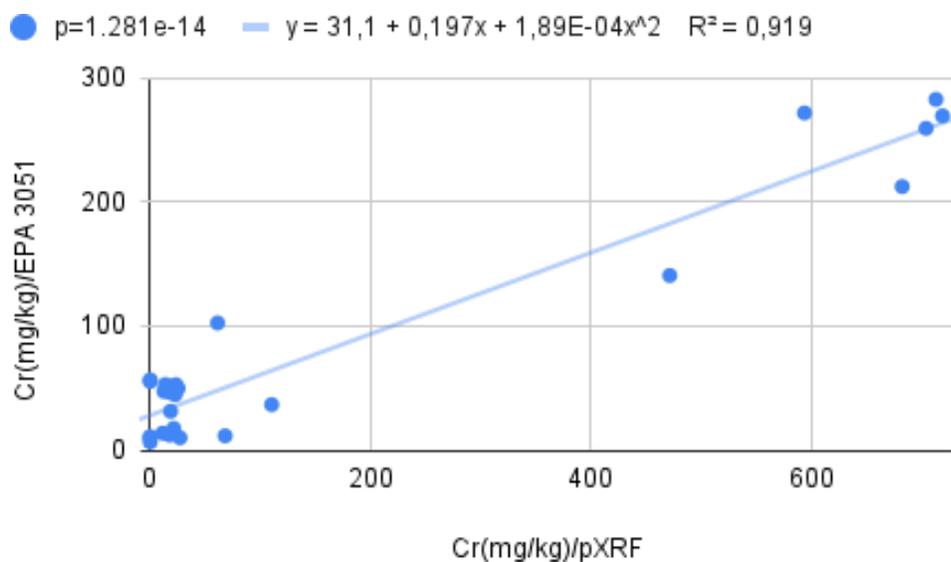
Fonte: Gráfico gerado pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022)

Figura 5.5 – Modelo de regressão de teores totais de Ti ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).



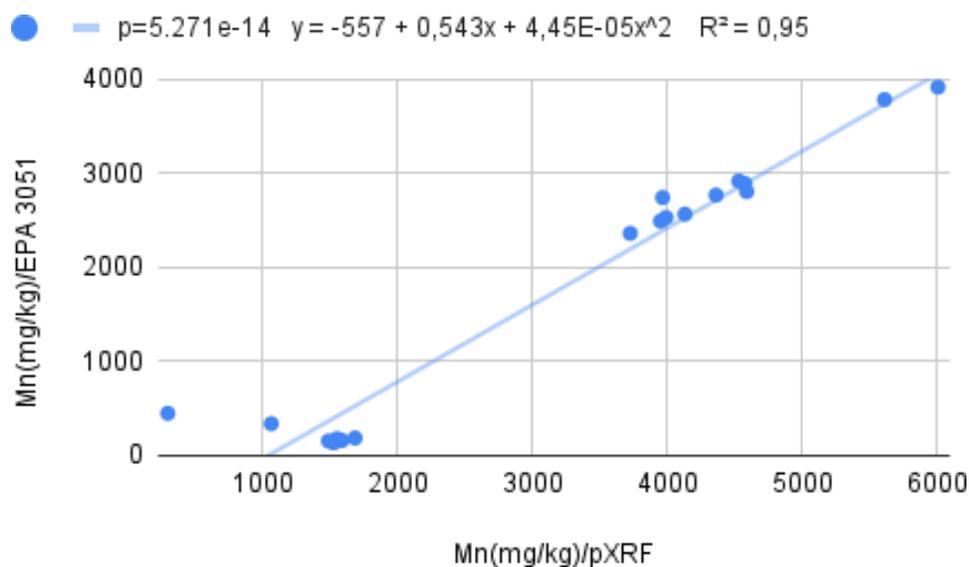
Fonte: Gráfico gerado pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022)

Figura 5.6 – Modelo de regressão de teores totais de Cr ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).



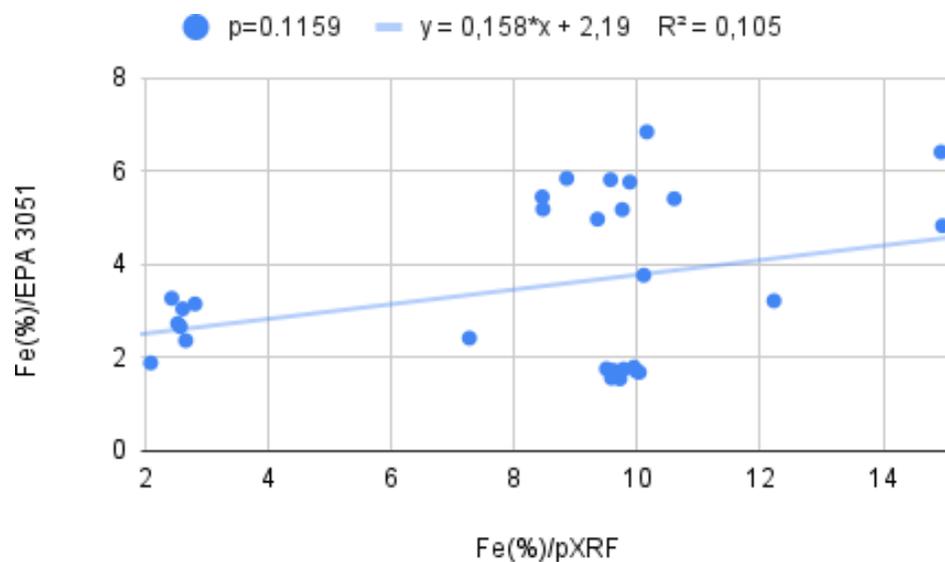
Fonte: Gráfico gerado pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022)

Figura 5.7 – Modelo de regressão de teores totais de Mn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).



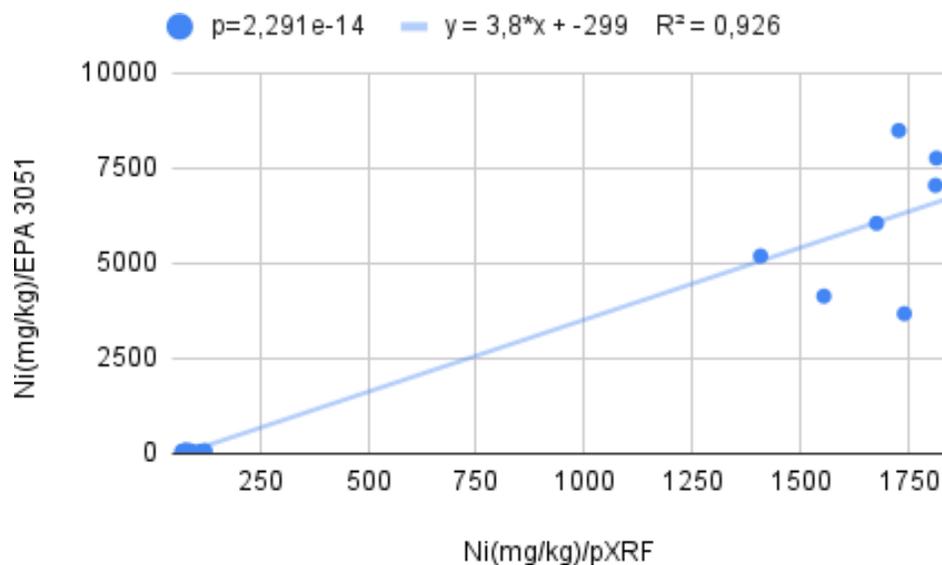
Fonte: Gráfico gerado pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022)

Figura 5.8 – Modelo de regressão de teores totais de Fe (%) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).



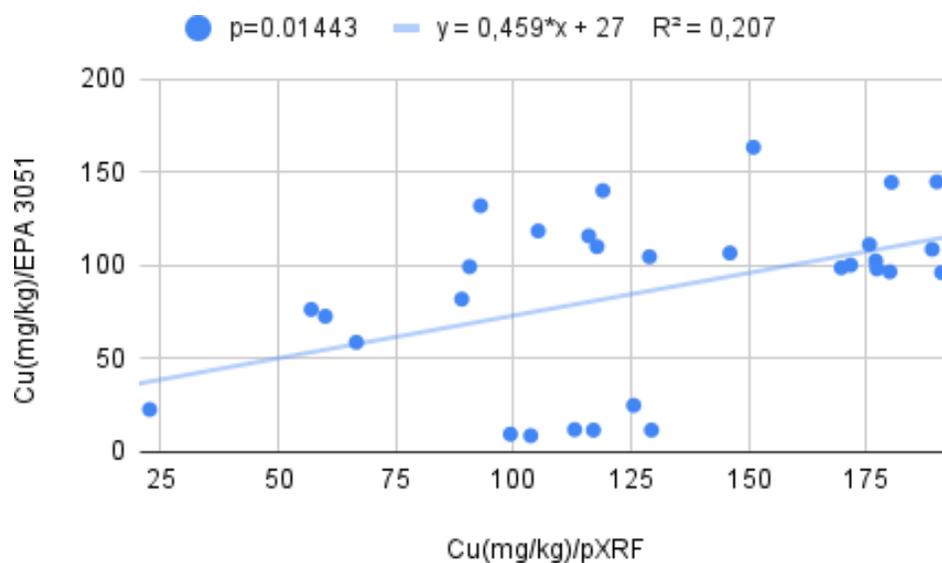
Fonte: Gráfico gerado pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022)

Figura 5.9 – Modelo de regressão de teores totais de Ni ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) determinados via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).



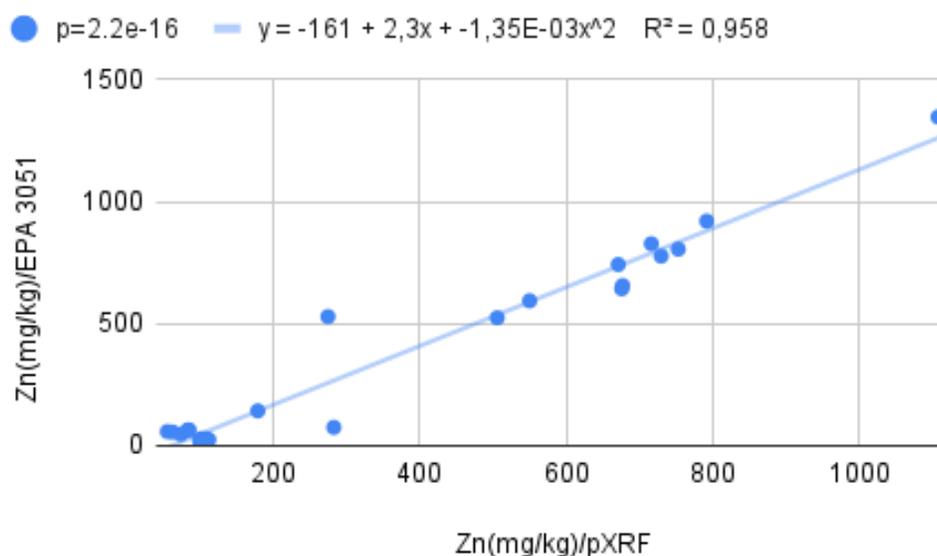
Fonte: Gráfico gerado pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022)

Figura 5.10 – Modelo de regressão de teores totais de Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) determinado via fluorescência portátil de raios X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).



Fonte: Gráfico gerado pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022)

Figura 5.11 – Modelo de regressão de teores totais de Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) determinados via fluorescência portátil de raios-X (pXRF) e teores pseudo-totais determinados via digestão ácida (EPA 3051A).



Fonte: Gráfico gerado pelo autor usando o programa R, versão 4.0.3 (R Core Team, 2022)

#### 5.4 RECUPERAÇÃO DOS PADRÕES

Na tabela 5.5 é possível ver a recuperação em % que os padrões BCR 176 (*Fly Ash*) e BCR 667 (*Estuarine sediment*) obtiveram. Isso permite ter uma noção da acurácia das análises feitas e pode-se notar que a recuperação obtida foi acima de 70% apenas para Cu, Zn e Mn para o padrão BCR 176, havendo uma recuperação baixíssima para Cr, de 18,9%. Para o padrão BCR 667, a média de recuperação foi um pouco melhor, porém ainda assim, somente Cu e Mn tiveram uma recuperação acima de 70%.

Tabela 5.5 – Tabela com os valores de médios de recuperação dos padrões.

Elemento	BCR 176			BCR 667		
	Leitura ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Referência ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Recuperação (%)	Leitura ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Referência ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Recuperação (%)
<b>Cr</b>	153	810	18,9	77	178	43,5
<b>Cu</b>	800	1050	76,2	50	60	84,2
<b>Fe</b>	6982	13100	53,3	28876	44800	64,5
<b>Ni</b>	56	117	48,3	84	128	65,2
<b>Zn</b>	14977	16800	89,2	122	175	69,9
<b>Mn</b>	539	730	73,9	713	920	77,5

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos por este trabalho demonstraram o potencial de uso do pXRF para predição de teores de elementos de interesse agrônômico e ambiental, determinados via métodos convencionais de Ca ( $R^2 = 0,967$ ), Mn ( $R^2 = 0,955$ ), Ni ( $R^2 = 0,926$ ), Zn ( $R^2 = 0,958$ ), Cr ( $R^2 = 0,919$ ), e P ( $R^2 = 0,807$ ).

Dessa

forma, a espectrometria por pXRF pode representar uma ferramenta alternativa para a determinação de teores elementares de importância agrônômica e ambiental, reduzindo o tempo, custo e utilização de reagentes que a caracterização convencional por digestão ácida utiliza. Porém, considerando as recuperações obtidas pelos padrões se faz necessário estudos complementares para utilização deste método para que ele possa ser utilizado de maneira independente.

## 7 REFERÊNCIAS

- ASFORA, Viviane Khoury. **Fluorescência de raios X por dispersão de energia aplicada à caracterização de tijolos de sítios históricos de Pernambuco**. Orientador: Profa. Dra. Helen Jamil Khoury. 2010. Tese de mestrado (Pós-Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. NBR 10004. **Resíduos Sólidos: classificação**. Rio de Janeiro, 2004.
- BARKER, A. V.; STRATTON, M. L.; RECHCIGL, J. E. **Soil and by-product characteristics that impact the beneficial use of by-products**. [S. l.]: Madison: Soil Science Society of America, 2000. 169-213 p.
- BEERLING, D.J. et al. **Farming with crops and rocks to address global climate, food and soil security**. Nature Plants: [s. n.], 2018. 138–147 p. v. 4(3).
- BROUWER, Peter. **Theory of XRF: Getting acquainted with the principles**. 3. ed. The Netherlands: PANalytical, 2010. 59 p. ISBN 90-9016758-7.
- CENTRAL ANALÍTICA – INSTITUTO DE QUÍMICA – USP. **Espectrometria de emissão óptica com plasma – ICP OES**. Disponível em:  
[http://ca.iq.usp.br/novo/paginas\\_view.php?idPagina=13](http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=13). Acesso em: 18 mar 2022.
- CHELGANI, S. C. *et al.* **A comparative study on the effects of dry and wet grinding on mineral flotation separation - a review**. Journal of Materials Research and Technology, [s. l.], 2019, v. 8, n. 5, 5004–5011 p.
- CRISTINA SOCORRO DA SILVA. **Balanco Mineral 2001**. [S. l.], 2001. Disponível em:  
<https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/dnpm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-niquel>. Acesso em: 15 dez. 2022.
- CRUSCIOL, C.A.C., DE CAMPOS, M., MOMESSO, L., BOSSOLANI, J.W., MORETTI, L.G., PORTUGAL, J.R., DE MELO, C.V.C.B., CALONEGO, J.C., **Nickel Ore Mining Waste as a Promising Source of Magnesium and Silicon for a Smart-Agricultural Management**. Front. Environ. Sci.], 2022. cap 10, p. 1–11. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.880613>;
- DECHEN, ANTÔNIO ROQUE, NACHTGALL, GILMAR RIBEIRO. **Elementos Requeridos à Nutrição de Plantas**. Separata de: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO (Viçosa, MG). Fertilidade do Solo. Viçosa, MG: [s. n.], 2007. cap. 3, p. 92-124.

- R. EISBERG, R. RESNICK. **Física Quântica**. Editora Campus,. 928p. 9 ed.1994,. I. S. B. N. 97885700130952. Melissinos and. Napolitano. Experiments in Modern.
- EMF - ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **Towards the circular economy: economic and business rationale for an accelerated transition**. Isle of Wight: EMF, 2012. v. 1.
- EMF - ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **Towards the circular economy: accelerating the scale-up across global supply chains**. Isle of Wight: EMF, 2014. v. 1.
- EMF - ELLEN MACARTHUR FOUNDATION. **Towards the circular economy: business rationale for an accelerated transition**. Isle of Wight: EMF, 2015. v. 1.
- EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. **EEA multilingual environmental glossary**. Copenhagen, 2007. Disponível em: <<http://glossary.eea.europa.eu/EEAGlossary/>>.
- GHISELLINI, P.; CIALANI, C.; ULGIATI, S. **A review on circular economy: The expected transition to a balanced interplay of environmental and economic systems**. Journal of Cleaner Production, [s. l.], v. 114, p. 11–32, 2016.
- HARTMANN, L. A. **A história natural do Grupo Serra Geral desde o Cretáceo até o Recente**. Ciência e Natura, v. 36, p. 173-182, 2014. DOI: 10.5902/2179460X13236.
- HOU, Xiandeng; AMAIS, Renata S. **Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. Encyclopedia of Analytical Chemistry, [s. l.], 2016. DOI: 10.1002/9780470027318.a5110.pub3.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Relatório anual de atividades: junho 2016 a junho 2017**. Belo Horizonte, 2017.
- KALNICKY, D. J., & SINGHVI, R.. **Field Portable XRF Analysis of Environmental Samples**. Journal of Hazardous Material, v. 83, 93-122, 2001. DOI: 10.1016/S0304-3894(00)00330-7
- KINGSTON,H. M.,HASWELL, S., **Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications**. ACS Professional Reference Book Series, American Chemical Society, Washington, DC 1997.
- KINNUNEN, P. H. M.; KAKSONEN, A. H. **Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization**. Journal of Cleaner Production, [s. l.], v. 228, p. 153–160, 2019.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (MAPA). **INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA No 27, 05 de junho de 2006**. Diário Oficial da União. [s.l: s.n.], 2006.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, GOVERNO DO BRASIL, 2022. **Mineração tem saldo de US\$ 49 bilhões em 2021 e garante balança comercial positiva**. Disponível em:

<https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2022/02/mineracao-tem-saldo-de-us-49-bilhoes-em-2021-e-garante-balanca-comercial-positiva>. Acesso em: 17 de dezembro de 2022.

OLESIK, J. W. **Analytical Chemistry: Elemental Analysis Using ICP-OES and ICP/MS**. 1. ed. [S. l.: s. n.], 1991. 12A–21A p. v. 63. DOI: 10.1021/ac00001a711.

RAMOS, Claudete Gindri et al. **Possibilities of using silicate rock powder: An overview**. Geoscience Frontiers: Elsevier, [s. l.], 28 fev. 2021. DOI: 10.1016/j.gsf.2021.101185.

RANDIVE, K., RAUT, T., JAWADAND, S.. **An overview of the global fertilizer trends and India's position in 2020**. Mineral Economics. p. 371–384. DOI: 10.1007/s13563-020-00246-z.

RIBEIRO, B. T.; SILVA, S. H. G.; SILVA, E. A.; GUILHERME, L. R. G. **Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical**. Soil Science: Ciência e Agrotecnologia, [s. l.], p. 245–254, 2017. DOI 10.1590/1413-70542017413000117.

SILVA, E.A., WEINDORF, D.C., SILVA, S.H.G., RIBEIRO, B.T., POGGERE, G.C., CARVALHO, T.S., GONÇALVES, M.G.M., GUILHERME, L.R.G., CURTI, N. **Advances in Tropical Soil Characterization via Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry**. Pedosphere 29, p. 468–482, 2019. DOI: 10.1016/S1002-0160(19)60815-5.

STEEHLER, J. K. Ewing's Analytical Instrumentation Handbook. Journal of Chemical Education, [s. l.], v. 82, n. 9, ed. 3, p. 1315, 2005. DOI 10.1021/ed082p1315.

SWOBODA, P.; DÖRING, T.F.; HAMER, M. **Remineralizing soils? The agricultural usage of silicate rock powders: A review**. Sci. Total Environ, [s. l.], 2022. DOI 10.1016/j.scitotenv.2021.150976.

TAYEBI-KHORAMI, EDRAKI, CORDER, GOLEV. **Re-Thinking Mining Waste Through an Integrative Approach Led by Circular Economy Aspirations**. Minerals, 2019, v. 9, n. 5, p. 286. DOI: 10.3390/min9050286.

THEODORO, S.H., ALMEIDA, E. DE **Agrominerais e a construção da soberania em insumos agrícolas no Brasil**. Agriculturas 10, 2013, p. 22–28.

USEPA, **Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils**. 2007.

USEPA, **Method 3052 (SW-846)**: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. 1996.

VELENTURF, A.P.M., PURNELL, P. **Principles for a sustainable circular economy**. Sustain. Prod. Consum., 2021. v. 27, p. 1437-1457. DOI: 10.1016/j.spc.2021.02.018;

WARHURST, A.; BRIDGE, G. **Improving environmental performance through innovation: Recent trends in the mining industry**. Minerals Engineering, [s. l.], v. 9, n. 9, p. 907–921, 1996.

WEINDORF, D.C., ZHU, Y., HAGGARD, B., LOFTON, J., CHAKRABORTY, S., BAKR, N., ZHANG, W., WEINDORF, W.C. AND LEGORIA, M. **Enhanced Pedon Horizonation Using Portable X-ray Fluorescence Spectrometry**. Soil Science Society of America Journal, 76. p. 522-531, 2012. DOI: 10.2136/sssaj2011.0174.

WEINDORF, D. C., BAKR, N., ZHU, Y. **Advances in Portable X-ray Fluorescence (PXRF) for Environmental, Pedological, and Agronomic Applications**. Advances in Agronomy, p. 1–45, 2014. doi:10.1016/b978-0-12-802139-2.00001-9.

WEINDORF, D. C., CHAKRABORTY, S. **Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Analysis of Soils**. Methods of Soil Analysis, v. 1, n. 1, 2020. DOI: 10.1002/saj2.20151

YONG, R. **The circular economy in China: 3R Initiatives and Circular Economy**. Journal of Material Cycles and Waste Management, [S. l.], p. 121-129, 26 set. 2007.