



MIKAELA MARTINS DE BEM

**AVALIAÇÃO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A
ANÁLISE DIRETA DE SOLOS POR pXRF**

**LAVRAS - MG
2023**

MIKAELA MARTINS DE BEM

**AVALIAÇÃO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A ANÁLISE DIRETA DE
SOLOS POR pXRF**

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. Dr. Marcelo Braga Bueno Guerra
Orientador

**LAVRAS - MG
2023**

MIKAELA MARTINS DE BEM

**AVALIAÇÃO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO PARA A ANÁLISE DIRETA DE
SOLOS POR pXRF**

**EVALUATION OF CALIBRATION MODELS FOR DIRECT ANALYSIS OF SOIL
BY pXRF**

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. Dr. Marcelo Braga Bueno Guerra – UFLA

Prof. Dr. Marcelo Braga Bueno Guerra
Orientador

**LAVRAS - MG
2023**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Waldecir e Fátima, e à minha irmã, Kérolaine, meu reconhecimento vai além das palavras. Seu apoio incansável e os esforços que dedicaram para que eu estivesse aqui hoje são inestimáveis. Durante toda a minha trajetória na graduação, enfrentamos desafios juntos, celebramos vitórias e crescemos como família. Obrigado por serem a base sólida que sustentou cada passo deste caminho.

Ao Prof. Dr. Marcelo, meu orientador, pela orientação dedicada e pela sabedoria compartilhada ao longo deste processo. Sua liderança e conhecimento foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Sérgio Godinho, pela disponibilização das amostras e prestação de suporte para a realização deste trabalho.

Ao Alexandre, Geila, Lívia e Mariene, técnicos de laboratório do Departamento de Ciência do Solo, pela colaboração ao longo desses quase dois anos, durante os quais pude vivenciar diversas experiências, especialmente neste trabalho.

Aos meus companheiros de jornada científica, Pedro Micael e Shayani pelo apoio constante, pelas alegrias compartilhadas, pelos momentos desafiadores e por toda a trajetória que ultrapassou os limites acadêmicos.

A todos os meus amigos de graduação, pela amizade, incentivo e momentos compartilhados ao longo da graduação.

Ao meu namorado, Pedro, pelo amor, paciência e compreensão que tornaram possível meu foco neste trabalho.

A cada um que, de alguma forma, contribuiu para esta conquista, meu muito obrigado. Este trabalho não teria sido possível sem o apoio de cada um de vocês.

RESUMO

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica analítica que possibilita a determinação simultânea dos elementos de diversas matrizes e oferece vantagens, como a rapidez nas análises, pouco ou nenhum preparo de amostra e possui caráter não destrutivo para análise elementar. Além disso, a aplicação *in situ* por meio da pXRF (espectrometria de fluorescência de raios X portátil) amplia sua utilidade, sendo especialmente eficaz na análise de solos tropicais. Ao analisar solos, a pXRF destaca-se como uma alternativa eficiente em comparação às metodologias USEPA 3051A e USEPA 3052, que envolvem um preparo moroso das amostras. Com este estudo teve-se o objetivo de avaliar modelos de calibração por pXRF para a determinação direta de Fe, Mn e V em amostras de solos de diferentes regiões tropicais coletadas nos estados de Minas Gerais, Espírito Santo e São Paulo. O método para determinação elementar foi desenvolvido utilizando dados de referência gerados pela digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, pelo método de água régia invertida na proporção de 3 volumes de HNO₃ (65 % mm⁻¹): 1 volume de HCl (36 % mm⁻¹) e HF e quantificação por ICP OES. Os resultados indicaram que foi possível desenvolver um método de quantificação de Fe, Mn e V por pXRF para as amostras de solos tropicais, no qual, o Fe alcançou resultados mais consistentes em todos os materiais de origem quando comparado com Mn e V. O elemento Fe apresentou coeficientes de correlação lineares maiores que 0,9 para a maioria das faixas lineares de trabalho avaliadas, com os limites de detecção variando de 0,0125 a 0,1096 g kg⁻¹ e os limites de quantificação de 0,0417 a 0,3653 g kg⁻¹. Para o mesmo elemento, também foram observados coeficientes de variação médios na faixa de 0,14 a 1,04 % e as raízes quadradas dos erros quadráticos médios, oscilando em torno de 0,2364 a 31,958 g kg⁻¹. Esses resultados indicam que foi possível alcançar uma boa precisão das medidas nas análises por pXRF, além de demonstrar elevada concordância entre as concentrações previstas por pXRF e aquelas obtidas pelo método de referência (digestão ácida e ICP OES). Assim, espera-se propor novas estratégias de determinação do teor total de Fe, Mn, V e demais elementos para os mais diversos solos do Brasil.

Palavras-chave: Espectrometria de fluorescência de raios X. Solos tropicais. Efeito de Matriz. Análise elementar.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma da moagem das amostras seguida por dois métodos de preparo de amostras	36
Figura 2 – Amostra de solo na forma de pó solto para análise por pXRF	37
Figura 3 - Curvas de calibração para o Fe para todas as amostras (n = 87) utilizando o método de referência (ICP OES) e as medidas por pXRF	45
Figura 4 – Sobreposição de fragmentos de espectros de pXRF (6,0 a 6,8 keV) de amostras de solos derivadas de dois materiais de origem	47
Figura 5 – Coeficientes angulares das curvas de calibração do Fe por material de origem	48
Figura 6 - Curvas de calibração para o Fe medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (continua)	53
Figura 7 - Curvas de calibração para o Mn medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (continua)	61
Figura 8 - Curvas de calibração para o V medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (continua)	65

LISTA DAS TABELAS

Tabela 1 - Classificação de rochas e características gerais de solos formados	15
Tabela 2 - Atributos físicos dos solos que afetam a análise por pXRF	22
Tabela 3 - Classes, horizontes e materiais de origem de solos coletados por município/UF (continua).....	33
Tabela 4 - Parâmetros de desempenho analítico avaliados para o elemento Fe determinado por ICP OES	42
Tabela 5 - Parâmetros de desempenho analítico avaliados para o elemento Mn determinado por ICP OES	42
Tabela 6 - Parâmetros de desempenho analítico avaliados para o elemento V determinado por ICP OES	43
Tabela 7 - Descrição estatística dos teores totais de Fe, Mn e V determinados pelo método de referência (ICP OES).....	44
Tabela 8 – Teste ANOVA de fator único (Coeficiente angular X material de origem).....	48
Tabela 9 - Parâmetros analíticos de desempenho para determinação do teor total de Fe por pXRF	50
Tabela 10 - Parâmetros analíticos de desempenho para determinação do teor total de Mn por pXRF	51
Tabela 11 - Parâmetros analíticos de desempenho para determinação do teor total de V por pXRF	52

LISTA DE SIGLAS

ANOVA	Análise de variância
CV	Coefficiente de variação
CRMs	<i>Certified Reference Materials</i> (Materiais de referência certificados)
EDXRF	<i>Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry</i> (Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia)
EPTs	Elementos potencialmente tóxicos
F	Razão de variâncias
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica em Chama)
gl	Graus de liberdade
ICP OES	<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado)
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado)
LOD	<i>Limit of Detection</i> (Limite de detecção)
LOQ	<i>Limit of Quantification</i> (Limite de quantificação)
MOS	Matéria Orgânica do Solo
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
PCA	<i>Principal Component Analysis</i>
pXRF	<i>Portable X-ray Fluorescence Spectrometry</i> (Espectrometria de Fluorescência de Raios X portátil)
QM	Quadrado médio
r	Coefficiente de correlação linear
RMSEP	<i>Root Mean Square Error of Prediction</i> (Raiz quadrada do erro quadrático médio da previsão)
SNR	<i>Signal-to-Noise Ratio</i> (Razão sinal-ruído)
SRM	<i>Standard Reference Material</i> (Material de referência padrão)

SQ	Soma dos quadrados
TE	Typic Eutrorthox
TH	Typic Haplorthox
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
XRF	<i>X-ray Fluorescence Spectrometry</i> (Espectrometria de Fluorescência de Raios X)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	12
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	14
2.1 Gênese e caracterização de solos	14
2.2 Solos Brasileiros	16
2.3 Técnicas Analíticas	18
2.3.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado.....	18
2.3.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios X	19
2.4 Preparo de amostras para análise elementar em solo.....	25
2.4.1 Amostragem	25
2.4.2 Secagem	26
2.4.3 Moagem.....	26
2.4.4 Análise por pXRF: Comparação entre pó solto e pastilha prensada.....	27
2.4.5 Método de referência: Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas	30
2.5 Validação de métodos analíticos.....	31
3 OBJETIVOS.....	32
3.1 Objetivo Geral.....	32
3.2 Objetivos Específicos	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1 Amostragem.....	33
4.2 Moagem	36
4.3 Preparo de amostra para determinação por pXRF	36
4.3.1 Preparo através do método do pó solto	36
4.3.2 Condições operacionais para análise por pXRF.....	37
4.4 Preparo de amostra para determinação por ICP OES	37
4.4.1 Preparo de amostra por digestão ácida assistida por radiação micro-ondas	37
4.4.2 Determinação quantitativa por ICP OES	38
4.5 Análises Estatísticas.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 Determinação do teor total de Fe, Mn e V pelo método de referência (ICP OES).....	40
5.2 Determinação do teor de Fe, Mn e V por pXRF.....	45
5.2.1 Modelos de Calibração.....	45
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	57

REFERÊNCIAS	58
ANEXOS	61

1 INTRODUÇÃO

O solo desempenha um papel essencial nos ecossistemas terrestres, sendo vital para o crescimento das plantas, fornecendo nutrientes, água e suporte físico (MENSIK *et al.*, 2021). A complexidade dos solos se reflete na variedade de elementos que podem ser encontrados. Com isso, a caracterização química dos mesmos, por exemplo, através da determinação de elementos potencialmente tóxicos para monitoramento ambiental, pode ser uma tarefa desafiadora, devido à diversidade de tipos de solos, cada um com formações e características únicas, e à influência tanto das atividades humanas quanto dos processos naturais, como o intemperismo (SANTOS, 2019; JIA *et al.*, 2020).

A determinação da concentração elementar no solo, tipicamente realizada por métodos como a Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS, acrônimo do inglês para *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) e a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, acrônimo do inglês para *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) demandam reagentes perigosos e equipamentos de custo elevado, como uso de micro-ondas para digestão das amostras, o que dificulta o monitoramento contínuo dessa matriz. Portanto, é pertinente buscar e validar métodos alternativos mais rápidos e econômicos e de elevada acurácia para a determinação da concentração de elementos químicos nos solos (MENSIK *et al.*, 2021).

Neste cenário, a Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF, acrônimo do inglês para *X-ray Fluorescence Spectrometry*) tem sido amplamente empregada para análise de solos em razão de sua capacidade de fornecer resultados rápidos, exatos e precisos e ser uma técnica não destrutiva, dentro do contexto da aplicação na química elementar. A miniaturização de equipamentos permitiu o desenvolvimento de dispositivos portáteis, facilitando a análise de amostras *in situ*. Além disso, melhorias no poder de computação, aumento da vida útil da bateria e o uso de tubos geradores de raios X de alta energia contribuíram para aprimorar a eficiência e versatilidade dessa técnica (FARIA *et al.* 2023). O referido método é mais acessível em comparação com técnicas tradicionais de laboratório, resultando em custos reduzidos de análise, com menor ou nenhuma geração de resíduos (SILVA *et al.*, 2021). Assim, nos últimos anos, a análise elementar por XRF portátil tem sido utilizada para caracterização dos solos (SILVA *et al.*, 2019), no contexto arqueológico (KENNEDY, KELLOWAY, 2021) e na avaliação de solos afetados por rejeitos de mineração (SÁ *et al.* 2023).

Diante disso, com esse estudo objetivou-se avaliar modelos de calibração em análises por pXRF, com o intuito de realizar a determinação direta de Fe, Mn e V em amostras de solos de regiões tropicais, as quais foram coletadas no Brasil.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Gênese e caracterização de solos

As rochas e os solos estão intrinsecamente relacionados, fazendo parte de um sistema geológico que resulta na formação e evolução da superfície terrestre por meio do processo conhecido como pedogênese. Esta consiste em mudanças geradas por processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nas rochas quando estas são expostas à superfície da Terra e, portanto, ficam sujeitas a diferentes condições ambientais (BECKER, 2008).

Os solos são corpos naturais que se formam por meio da relação entre a atmosfera, hidrosfera, biosfera e litosfera. A formação destes é o resultado da interação de diversos fatores chamados de agentes de formação, que incluem clima, organismos, relevo, material de origem e tempo. Portanto, qualquer alteração pode levar a mudanças nos atributos dos solos encontrados em diferentes camadas e horizontes (PINHEIRO *et al.*, 2020).

O solo é resultado de processos de formação e modificações influenciados pela decomposição de rochas, bem como pela presença de materiais intemperizados, matéria orgânica e outros resíduos. A velocidade desse processo está intrinsecamente relacionada ao tipo de material envolvido, uma vez que as rochas, constituem em sua maioria a base do solo e podem ser divididas quanto à sua gênese em (RESENDE *et al.*, 2019):

- Rochas Ígneas: originam-se a partir da solidificação de material vulcânico, como magma ou lava. Podem ser classificadas em intrusivas (plutônicas), formadas no interior da crosta terrestre, e extrusivas (vulcânicas), formadas na superfície. Dentre elas, destacam-se o granito, gabro, basalto e riolito;
- Rochas Sedimentares: formam-se pela deposição e compactação de sedimentos ao longo do tempo, exibindo faixas heterogêneas, incluindo, ardósia, arenito, calcário e conglomerado;
- Rochas Metamórficas: resultam da transformação de rochas pré-existentes. Apresentam uma ampla variedade, e exemplos incluem gnaisse, xisto, mármore, quartzito e filito.

Para a classificação dos solos, realiza-se uma determinação de atributos físicos e químicos comuns a diferentes tipos de solos, sendo o primeiro passo dessa avaliação, o uso de critérios pedológicos (Tabela 1). Essa caracterização, como outras subsequentes aos critérios pedológicos, pode englobar aspectos como a constituição mineralógica, a cor, a granulometria, a estrutura, a cerosidade, a porosidade, a consistência, a fração de argila e a matéria orgânica, contribuindo assim para a formação de horizontes distintos. A granulometria, que descreve a proporção de partículas de areia, silte e argila, pode influenciar na capacidade de retenção de

água. A presença de matéria orgânica no solo afeta a fertilidade e a capacidade de retenção de umidade, enquanto a cor do solo pode indicar teores de matéria orgânica e compostos de ferro. A consistência e a porosidade afetam aspectos como o escoamento da água e a facilidade de escavação. Assim, todas essas informações são importantes para determinar o uso apropriado dos solos, seja na agricultura, na construção e na gestão ambiental (RESENDE *et al.*, 2014).

Tabela 1 - Classificação de rochas e características gerais de solos formados

Classificação	Rocha	Características gerais do solo
Rochas pedograníticas	Granito e quartzodiorito	Coloração amarelada e pobres em Fe ₂ O ₃
Rochas pedomáficas	Basalto e Gabro	Coloração escura devido à presença de íons de ferro (Fe ²⁺) e afinidade em relação a outros elementos de transição, como Mn, Zn, Co, Cu, entre outros
Rochas pedopelíticas pobres	Argilito e Filito	Quando jovens, os solos possuem tonalidade amarelada devido à presença de Al, possuem teores elevados de K e exibem baixa permeabilidade. Por outro lado, os solos velhos tendem a ter uma coloração avermelhada, a menos que sejam deficientes em Fe
Rochas pedopsamíticas	Arenitos e Quartzitos	São originados de areias, com diversidade de proporção silte/argila, que são associados à idade do solo e ao grau de intemperismo
Rochas pedoferruginosas	Itabiritos	Presença de agregados de minerais no solo com alto teor de elementos-traços e óxidos de Fe
Depósitos aluviais	-	Considerado universal, ou seja, apresenta variações quanto ao seu material de origem e composição
Rochas pedognáissicas	Gnaisses leuco e mesocráticos	O gnaisse leucocrático exibe uma coloração clara devido aos baixos teores de Fe ₂ O ₃ e é altamente suscetível à erosão. Já os gnaisses mesocráticos, mais ricos em minerais, apresentam uma coloração avermelhada devido aos maiores teores de Fe ₂ O ₃

Fonte: Resende *et al.* (2019).

2.2 Solos Brasileiros

O Brasil, um país com uma extensão de cerca de 8,5 milhões de quilômetros quadrados, exibe diversidade em relação a fatores geológicos, climáticos e biológicos, o que resulta em variados tipos de solos e proporções. O clima do Brasil engloba desde extremamente úmido, como nas regiões equatoriais até semiárido em regiões tropicais, cada qual com seus respectivos biomas, como a Floresta Equatorial Amazônica, a Mata Atlântica, a Caatinga, o Cerrado e os Campos Subtropicais. Além disso, as formações geológicas, incluindo rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, moldam os relevos do país e contribuem para a presença de diferentes classes de solos existentes no território brasileiro (LEPSCH, 2011).

Segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), é possível identificar 13 classes de solos em seu primeiro nível de categorização, que inclui, (SANTOS *et al.*, 2018):

- Organossolos: Esses solos se desenvolvem tanto em climas tropicais com hidromorfia, encontrados em áreas costeiras e deltas, como em climas frios e úmidos com vegetação de montanha. Tipicamente, esses solos são altamente ácidos, com elevada capacidade de troca de cátions e uma baixa saturação por íons básicos.
- Neossolos: Este tipo de solo não está diretamente associado a um clima específico, pois sua classificação está relacionada à formação. São compostos por material mineral ou orgânico com poucos horizontes discerníveis em seu perfil em razão de serem solos considerados jovens.
- Vertissolos: Esses solos são caracterizados por terem um horizonte vértico, ou seja, horizonte que possui característica de expansão e concentração das argilas, criando aspectos pedológicos distintos dependendo do conteúdo de água, e pouca variação na textura ao longo do perfil. Eles podem se desenvolver em bacias sedimentares ou a partir de sedimentos ricos em partículas finas e com alto teor de cálcio e magnésio. Podem ser rasos ou profundos, com drenagem desde imperfeita a ocasionalmente moderada.
- Espodossolos: Esses solos são geralmente pobres em nutrientes, com pH com valores moderadamente baixos (pouco ácidos) a valores baixos (muito ácidos). Apresentam baixa saturação por bases e podem conter altos níveis de alumínio extraível. Eles se desenvolvem principalmente a partir de materiais de quartzo em condições de alta umidade, em climas tropicais e subtropicais, em relevo plano ou suavemente ondulado, mas também, em regiões de clima frio e úmido, em altas altitudes.
- Planossolos: Esses solos são mal drenados, com uma camada superior ou subsuperficial onde ocorreu a remoção de minerais devido à água, possuindo uma textura

predominantemente arenosa. Podem ter ou não características como horizonte cálcico, alto conteúdo de carbonato, alto teor salino ou sálico. São mais comuns em áreas planas ou levemente onduladas, onde a água em excesso ocorre periodicamente, influenciando seu uso.

- Gleissolos: São solos que se caracterizam pela hidromorfia, resultante do excesso de água, seja de forma temporária ou permanente. Eles são mal drenados, e por consequência são suscetíveis à gleização, ou seja, processo onde ocorre a redução do ferro na ausência de oxigênio em razão do acúmulo de água. Esses solos podem apresentar textura arenosa e são comuns em áreas propensas à saturação de água.
- Latossolos: Esses solos estão em estágio avançado de intemperismo, têm baixa capacidade de troca de cátions na fração argila e podem variar de bem a fortemente drenados. Geralmente são solos ácidos, com baixa saturação por bases, comuns em regiões equatoriais, tropicais e algumas áreas subtropicais, principalmente em antigas superfícies de erosão.
- Chernossolos: Possuem uma faixa de pH com valores baixos (ácidos) e valores altos (básicos) e são compostos por uma alta porcentagem de argila. Apesar de serem formados por diversas condições climáticas e a partir de distintos materiais de origem, a formação e a manutenção desses solos dependem da combinação de fatores que promovem a presença de uma camada superficial rica em matéria orgânica, com elevados teores de cálcio e magnésio.
- Cambissolos: Essa classe de solos, composta por materiais minerais, possui uma diversidade de características devido à variação do material de origem, das características topográficas e das condições climáticas. Consequentemente, abrange variados perfis, desde solos fortemente drenados a solos com drenagem imperfeita, e de solos rasos a solos profundos.
- Plintossolos: Essa classe de solos é caracterizada por sua formação em condições com drenagem inadequada, sujeita a períodos temporários de excesso de umidade. São predominantemente solos fortemente ácidos, com baixa saturação por bases e uma fração de argila com baixa atividade. Alguns desses solos podem apresentar uma camada endurecida chamado horizonte plíntico, devido ao acúmulo de óxidos de ferro e alumínio. Eles são tipicamente encontrados em áreas planas ou levemente onduladas, em zonas geográficas de depressão, como várzeas.

- Luvisolos: Estes solos consistem em solos minerais não sujeitos a hidromorfia, caracterizados por um horizonte B de alta atividade de argila e alta saturação por bases. Apresentam uma faixa de pH com valores moderadamente baixos (pouco ácidos) e moderadamente altos (pouco alcalino), com baixos ou nulos teores de alumínio extraível. A drenagem destes solos varia de boa a imperfeita, e eles geralmente são rasos.
- Nitossolos: Esses solos são compostos por material mineral, apresentam um horizonte B bem definido e possuem uma textura que varia de argilosa a muito argilosa. Em geral, eles são caracterizados por pH com valores moderadamente baixos (pouco ácidos) à valores fortemente baixos (muito ácidos). A argila nesses solos pode ter baixa atividade, ou pode apresentar um caráter alumínico quando combinada com argila de alta atividade, muitas vezes com uma composição caulinítica-oxídica.
- Argissolos: Apresentam uma profundidade variável, desde aqueles com drenagem forte até os com drenagem imperfeita. São solos compostos principalmente por material mineral, e o que os distingue é a presença de um horizonte B textural com teor de argila de atividade baixa, ou, alternativamente, a presença de alta atividade desde que seja acompanhada por uma saturação por bases baixa ou características de caráter alumínico.

Embora as variações de latitude influenciem na composição do solo e sejam usadas para distinguir diferentes tipos de solo em regiões temperadas e tropicais, os principais determinantes da presença ou ausência de elementos e da formação de solos específicos são as condições de temperatura e umidade. Estas condições influenciam as transformações mineralógicas e o processo de lixiviação, resultando na formação de cada tipo de solo (SILVA *et al.*, 2021).

Os distintos tipos de solos são definidos pelos horizontes que refletem seus processos de formação a partir da decomposição da rocha matriz ou de sedimentos diversos. A diferenciação destes horizontes se dá pela variação na coloração, textura, estrutura, composição química e quantidade de matéria orgânica. Entre esses, estão os horizontes A, B e outros diagnósticos que mudam conforme sua posição no perfil do solo (SANTOS *et al.*, 2018).

2.3 Técnicas Analíticas

2.3.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) é amplamente empregada na determinação precisa e exata de múltiplos elementos em diversos tipos de amostras. Uma das principais vantagens do ICP OES, em comparação com

outras técnicas de análise elementar, reside na sua capacidade de atingir níveis elevados de eficiência e reprodutibilidade em todas as etapas do processo, incluindo vaporização, atomização, excitação e ionização. Isso se deve às temperaturas extremamente elevadas presentes na região de observação, que normalmente se situam na faixa de 6000 a 8000 K (HOU *et al.*, 2016).

O equipamento utiliza um sistema de atomização contínua, onde as amostras líquidas são introduzidas no plasma por meio de nebulização, transformando-as em gotículas. Durante esse processo, átomos, moléculas e íons previamente excitados emitem radiação em comprimentos de onda característicos dos elementos presentes na amostra. Essa radiação é posteriormente coletada e separada por um espectrômetro óptico e registrada por um detector sensível. Os dados obtidos são processados para gerar um espectro dos elementos presentes na amostra (SKOOG *et al.*, 2015).

Graças à sua capacidade de realizar análises multielementares e simultâneas, o ICP OES se destaca como uma técnica bastante utilizada na análise de solos. Sua versatilidade em determinar simultaneamente múltiplos elementos, viabiliza estudos relacionados à classificação dos solos e a avaliação de risco ambiental.

Chand e Prasad (2013) demonstraram a eficácia do ICP OES na quantificação dos elementos, Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de sedimentos, utilizando duas abordagens na preparação das amostras: a digestão ácida com água régia assistida por radiação micro-ondas em frasco fechado e o método de dissolução através de fusão alcalina. Os resultados do estudo mostraram que tanto a fusão alcalina quanto a dissolução por via úmida, quando combinadas com a análise por ICP OES, constituem métodos excelentes para a análise de sedimentos. No estudo mencionado, o método de fusão alcalina propiciou resultados satisfatórios para os elementos Al, Co, Cr, Fe e Mn, enquanto a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas foi apropriada para a determinação dos elementos As, Cu, Ni, Pb e Zn.

2.3.2 Espectrometria por Fluorescência de Raios X

A técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X é amplamente reconhecida por suas inúmeras vantagens para a avaliação do conteúdo total de elementos químicos em amostras sólidas e líquidas. Distingue-se por sua eficácia, rapidez, pelo mínimo preparo de amostras, e por ser uma técnica não destrutiva. A aplicação do XRF para a avaliação da constituição do solo vem sendo utilizada como forma de aprimorar os procedimentos analíticos, especialmente na caracterização rápida de elementos em solos agrícolas. Além disso, a miniaturização dos equipamentos (pXRF, acrônimo do inglês para, *Portable X-ray*

Fluorescence Spectrometry), associada às melhorias instrumentais, tornou tal técnica atrativa para análises diretas no campo (FARIA *et al.*, 2023; TAVARES *et al.*, 2023).

O XRF explora a interação de raios X com a matéria para identificar e quantificar elementos químicos em uma amostra. Isso é feito considerando a interação entre o feixe de raios X proveniente de um tubo e a subsequente radiação de raios X emitida pelos átomos da amostra que foram previamente irradiados. Os metais escolhidos como alvo no tubo de raios X têm alto ponto de fusão e número atômico, o que permite a produção de radiação primária de alta intensidade. Em seguida, os raios X primários podem passar por um filtro para eliminar comprimentos de onda indesejados e atingem a superfície da amostra. Os átomos da amostra são excitados pelo feixe de raios X, removendo-se elétrons das camadas internas (ionização). Para recuperar estabilidade, os átomos preenchem as órbitas internas vazias com elétrons das camadas externas mais energéticas. Durante essa transição, é liberada energia na forma de fótons (raios X), resultando na fluorescência. Um detector identifica e mede as diferentes energias dos fótons da fluorescência. Como cada elemento químico possui linhas espectrais características, e a intensidade dessas linhas está relacionada ao teor do elemento na amostra, é possível identificar os elementos presentes na amostra e determinar suas concentrações (SILVA *et al.*, 2021).

Deste modo, a análise por XRF pode ser conduzida de três maneiras distintas (LAPERCHÉ, LEMIERE, 2020; WILLIAMS *et al.*, 2020):

- Método *in-situ*: Quando o XRF portátil é diretamente aplicado ao material, sem a necessidade de coleta ou preparação prévia da amostra.
- Método de campo: Quando uma amostra é coletada e acondicionada em um saco plástico transparente, normalmente Prolene[®], em função da maior eficiência de transmissão dos raios X. Em seguida, o XRF portátil é utilizado para determinar os elementos de interesse.
- Método *ex-situ*: Quando o material é retirado do local e passa por um processo que inclui secagem, peneiramento, moagem e homogeneização. Após essa preparação, a amostra é colocada em recipientes, normalmente porta-amostras específicos para XRF, e levados para análise.

Apesar da existência de distintas formas de determinação, de acordo com Laperche e Lemiere (2020), as medições conduzidas *in situ* com um pXRF geralmente não alcançam o mesmo nível de acurácia em comparação as análises laboratoriais. Na Tabela 2, são destacadas as principais características da matriz do solo que podem influenciar as análises por pXRF, como o tamanho das partículas, a heterogeneidade da amostra, a interferência espectral, o teor

de umidade e a porosidade. No entanto, para análises biológicas e físicas complementares, realizar as medições próximo ao local de coleta resultaram em um ótimo conjunto de dados.

Tabela 2 - Atributos físicos dos solos que afetam a análise por pXRF

Fator Físico	Descrição	Impacto nas análises por XRF
Heterogeneidade	Grau de uniformidade da composição química da amostra	A análise por XRF portátil é realizada em pequenas quantidades de amostras, restrito pelo diminuto tamanho da janela de medição (<1 cm ²) e pelas características de focalização e baixa penetração do feixe de raios X. Portanto, no geral, apenas as camadas superficiais das partículas são analisadas. Nesse contexto, torna-se necessário garantir que todas essas camadas sejam o mais homogêneas e representativas possíveis (LAPERCHE, LEMIERE, 2020).
Interferência espectral	Sobreposição ou influência de linhas espectrais	Conforme Gallhofer <i>et al.</i> (2018), diversos fatores podem provocar interferências espectrais em elementos críticos nas análises por XRF. Por exemplo, dependendo da matriz, o elemento V com linhas K α_1 (4,952 keV) e K α_2 (4,944 keV) pode ser suscetível a influências de Ti com a linha espectral de K $\beta_{1,3}$ (4,931 keV). Ainda, os picos de espalhamento Compton, como o pico de Rh K α (20,216) Compton pode sobrepor Nb (16,615) em análises de sedimentos, influenciando assim a quantificação elementar.
Teor de umidade	Quantidade de água presente em uma amostra	Conforme observado por Stockmann <i>et al.</i> (2016), nas amostras de solo com umidade presente, a água tem a capacidade de absorver ou dispersar uma fração dos raios X primários que normalmente atingiriam as partículas do solo. Portanto, recomenda-se realizar a secagem de amostras de solo com elevados níveis de umidade ou adotar a estratégia de correção do efeito matricial, a qual se baseia na utilização do pico de espalhamento Compton (GU <i>et al.</i> , 2019).
Teor de matéria orgânica	Quantidade de material de origem vegetal ou animal, como folhas ou detritos orgânicos	A matéria orgânica do solo (MOS) é capaz de absorver ou dispersar os raios X primários, o que pode levar a uma subestimação de alguns elementos determinados no solo. Para eliminar esse efeito, a MOS pode ser removida através da calcinação, que envolve o aquecimento da amostra do solo a altas temperaturas. Com isso, quanto menor a quantidade de MOS no solo, menos haverá interferências espectrais (SILVA <i>et al.</i> , 2019).
Porosidade	O tamanho dos poros de uma amostra	Hangen <i>et al.</i> (2016) estabeleceram uma relação direta entre a porosidade do solo e a umidade do solo. Eles concluíram que o diâmetro dos poros em solo desidratado é um parâmetro capaz de descrever o efeito de atenuação da umidade nas medições por XRF portátil em amostras de solo.
Tamanho das partículas	Tamanho das partículas a serem analisadas, que influencia diretamente na homogeneidade	A intensidade dos raios X emitidos variam de acordo com a distribuição do tamanho das partículas, maiores partículas (> 2 mm) interferem mais nas análises quando comparadas com menores partículas (< 2 mm) (LAPERCHE, LEMIERE, 2020).

Fonte: Citada na tabela

Quando se trata de análise por pXRF, é comum a necessidade de recalibrar os equipamentos, utilizando padrões que correspondam à matriz das amostras, a fim de assegurar a confiabilidade dos resultados. Isso ocorre devido ao fato de que interferências espectrais são a principal razão para a obtenção de resultados imprecisos quando se utiliza o equipamento. De acordo com um estudo de Gallhofer *et al.* (2018), é aconselhável verificar a correspondência entre os padrões e as amostras não apenas em termos de composição química, mas também em relação aos dados espectrais. Qualquer elemento presente nos padrões, mas ausente nas amostras, pode causar discrepâncias nos espectros de XRF, o que pode levar a uma calibração incorreta.

A calibração em pXRF também pode ser conduzida usando resultados obtidos por outras técnicas analíticas, como por exemplo Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES). Silva *et al.* (2019) investigaram a aplicação do pXRF (S1 Titan - Bruker) na determinação da composição elementar de solos tropicais. Dois modos operacionais (Modo Trace e Modo Geral) e dois intervalos de tempo de varredura (30 e 60 s) foram avaliados. Para a análise usando ICP OES, a preparação das amostras seguiu o protocolo USEPA 3051A. O estudo teve como objetivo avaliar como os dados gerados pelo pXRF se correlacionavam com os resultados da análise convencional. Foi aplicada uma regressão linear para criar modelos de calibração. Resultados apropriados foram alcançados, com elevados coeficientes de correlação linear (R^2) para elementos como Ca (0,87), Cu (0,90), Fe (0,95), Mn (0,85), Cr (0,95), V (0,72) e Ni (0,90). Os elementos Al, K, Zn, Ti e Zr, no entanto, não apresentaram resultados estatisticamente significativos. Os elementos Ca, Cu e Ni foram melhor preditos pelo modo Trace, enquanto Cr, Mn e V tiveram melhor desempenho com o Modo Geral. Já o Fe apresentou bons resultados em ambos os modos operacionais. Além disso, os modelos de predição do teor de Ca trocável com base no teor de Ca total medido pelo pXRF alcançaram um R^2 de até 0,85.

Mensik *et al.* (2021) compararam as concentrações dos elementos As, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em solo aluvial. Essas medições foram efetuadas utilizando pXRF no local de coleta e no laboratório. Em seguida, foram obtidas equações de regressão para cada elemento por meio do método de construção do modelo de regressão, que comparou os resultados do pXRF com a análise laboratorial de referência (ICP OES). Observou-se que o elemento Pb apresentou alta correlação tanto nas medições de campo (R^2 de 0,96) quanto nas análises de laboratório (R^2 de 0,99). O Zn também demonstrou alta correlação, com R^2 superior a 0,90 em ambas as abordagens. Por outro lado, para os elementos As, Cu, Mn e Ni, a correlação variou, sendo menor no campo em comparação com o laboratório.

Dunnington *et al.* (2019) avaliaram a exatidão analítica usando quatro equipamentos pXRF calibrados de fábrica em amostras de sedimentos aquáticos. Esta avaliação envolveu a comparação das concentrações elementares obtidas por meio de digestão ácida total e determinação por ICP OES em relação às concentrações determinadas pelo pXRF. Os critérios de qualidade dos dados em relação à precisão e exatidão variaram entre as diferentes combinações de elementos e dispositivos de análise. Os valores reportados pelos equipamentos de pXRF para Al, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Pb, Ti e Zn demonstraram variações relativas de cerca de 10 % em comparação com as concentrações obtidas pela digestão total e determinação por ICP OES. Contudo, no caso de As, Cu, Fe, Pb e Zn, as diferenças relativas em relação às concentrações extraíveis foram de aproximadamente 20 %. Em termos gerais, nenhum dos dispositivos de pXRF alcançou o nível mais elevado de qualidade de dados em todas as categorias, porém os dados evidenciam que uma variedade de equipamentos pXRF calibrados de fábrica são capazes de realizar determinações das concentrações totais em sedimentos aquáticos.

Lubos *et al.* (2016) compararam seis diferentes análises multielementares de sedimentos para fins arqueológicos. Essas amostras foram submetidas à extração com HNO₃, HCl, Água Régia, DTPA (Ácido Dietilenotriaminopentacético) e NH₄NO₃, e os elementos extraídos presentes foram determinados por ICP OES. Os resultados obtidos foram comparados entre si e com o teor total de elementos obtido por pXRF. Foi constatada que a extração com DTPA e NH₄NO₃ não é adequada para análises multielementares no contexto arqueológico, uma vez que apresentaram baixas correlações com os demais métodos. Por outro lado, os resultados obtidos com HNO₃, HCl, Água Régia e pXRF apresentaram altas correlações para os elementos Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, P, Si, Sr, Ti e Zn. Ainda, as amostras puderam ser separadas em diferentes categorias, sendo elas, estrutura, detritos mistos e locais distantes, obtendo sucesso para todos esses métodos, utilizando métodos multivariados (PCA, acrônimo para *Principal Component Analysis*).

Além dos fatores intrínsecos das amostras elencados na Tabela 2, parâmetros instrumentais como corrente, tensão, filtros e tempo de irradiação podem afetar as análises por pXRF. Caputo (2023) conduziu um estudo de otimização das condições operacionais com equipamento de fluorescência de raios X portátil (S1 Titan 800, Bruker), avaliando uma amostra de solo afetada pela deposição de rejeitos de mineração resultantes do rompimento da barragem de Fundão, localizada em Mariana –MG. Os elementos selecionados nesta otimização foram Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, V e Zn. Como resultado, a tensão de 50 kV, corrente de 10,5 µA e a ausência de filtro, demonstrou a melhor razão sinal-ruído (SNR, acrônimo para *signal-to-noise*

ratio) para a maioria dos elementos avaliados. Além disso, o tempo de 20 s foi o valor que apresentou coeficiente de variação inferior a 5 % para maioria dos elementos avaliados, garantindo melhor frequência analítica.

Conforme Silva *et al.* (2021), a seleção de vários tempos de varredura para cada elemento não é prática, considerando a capacidade do pXRF de determinar diversos elementos simultaneamente. Estudos que investigaram os tempos de varredura revelaram que menos de 2 % das análises demonstraram diferenças significativas nos teores de elementos como Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, P, Ti, V, Zn e Zr entre varreduras de 30 e 60 s. Além disso, ao examinar amostras representativas de solos brasileiros, não foram observadas diferenças significativas para Fe e Ti entre esses mesmos tempos de varredura. Em sua maioria, tais estudos sugerem que estender o tempo de varredura no XRF portátil não acarreta diferenças substanciais nos teores dos elementos determinados, resultando em economia de tempo sem comprometer a exatidão analítica.

2.4 Preparo de amostras para análise elementar em solo

O preparo de amostras corresponde a um conjunto de procedimentos que visam adequar a amostra, de acordo com suas características e com o problema analítico, para a análise de acordo com a técnica a ser utilizada. É uma etapa crítica para a quantificação elementar, em razão das dificuldades na representatividade da amostra, contaminação cruzada, precisão e exatidão das análises, matrizes complexas, baixas concentrações dos elementos que se deseja quantificar, tempo de preparo da amostra, recursos utilizados, dentre outros (KRUG *et al.*, 2019).

A determinação *in situ*, é o método mais simples para a realização desses estudos. Esse método permite a determinação direta das espécies químicas de interesse, eliminando a necessidade de uma etapa morosa de preparo de amostras. Entre as opções comercialmente disponíveis, a XRF se destaca. Todavia, em algumas situações, a análise diretamente em campo pode não ser viável em consequência dos fatores já discutidos anteriormente. Nesses casos, é necessário realizar tratamentos preliminares, como, secagem, moagem, peneiramento, solubilização ou extração (KRUG *et al.*, 2019).

2.4.1 Amostragem

Para garantir a precisão das análises químicas é indispensável realizar um processo adequado de amostragem. O objetivo principal desse procedimento é selecionar uma porção de material que seja representativa da composição química do todo. Caso as amostras não sejam

representativas, os resultados analíticos podem ser comprometidos, resultando em inferências incorretas sobre o objeto em estudo. A eficácia da amostragem depende, em grande parte, da aplicação de um planejamento bem definido, que abrange desde a seleção até a preparação das amostras, passando pela coleta, armazenamento, transporte e remoção de materiais indesejados, como pedras, galhos e raízes. Estes podem estar presentes no local da coleta e posteriormente serem removidos por peneiramento no laboratório (KRUG *et al.*, 2019; MATUSIEWICZ, 2017).

2.4.2 Secagem

Após a etapa de amostragem, como parte do processo para reduzir a quantidade de água presente no material, é realizado o procedimento de secagem da amostra até que a massa permaneça constante, com o objetivo de minimizar interferentes e aumentar a precisão analítica. Esse procedimento pode ser realizado de várias maneiras, incluindo o uso de estufas de alta temperatura, agentes dessecantes e até mesmo o processo de liofilização. A temperatura e o tempo de secagem variam de acordo com os tipos de amostras e a metodologia empregada. Em amostras como solos, por exemplo, a secagem em estufa é comumente conduzida a uma temperatura de 105 °C, a menos que haja preocupações específicas com a volatilização de elementos ou a possível decomposição térmica das amostras. Por outro lado, em solos que contenham aluminatos e silicatos, pode ser necessária a utilização de temperaturas ainda maiores (KRUG *et al.*, 2019).

No estudo conduzido por Xue *et al.* (2023) foram determinados As, Cu, Ni, Pb, Sb e Zn por pXRF, sob duas condições distintas: secagem ao ar e secagem em estufa a 70 °C por 48 h. Na secagem ao ar, os teores reportados foram 131, 120, 60, 145, 240 e 154 mg kg⁻¹, respectivamente, enquanto nas amostras secas em estufa, essas concentrações aumentaram para 367, 179, 145, 295, 479 e 276 mg kg⁻¹, respectivamente. Os resultados obtidos revelaram uma diminuição dos teores desses elementos nas amostras originais (submetidas à secagem ao ar) em comparação com aquelas que passaram pelo processo de secagem em estufa, evidenciando assim, que o teor de umidade presente nas amostras pode ter influenciado nas medições, não somente no efeito esperado de diluição do analito.

2.4.3 Moagem

Mesmo a amostragem sendo conduzida de forma correta, é comum que as amostras apresentem heterogeneidade em termo de composição química e tamanho das partículas. Por essa razão, a moagem é utilizada para uniformizar as amostras, assegurando que a parcela

selecionada na etapa de preparação retrate a totalidade (KRUG *et al.*, 2019). A escolha entre os métodos de moagem depende dos objetivos da análise, interferências que podem afetar a integridade da amostra, assim como a natureza do que se deseja avaliar e a quantidade de amostras disponíveis.

Freitas *et al.* (2021) investigaram a influência do tamanho de grão em amostras de solo na análise por XRF, usando dois equipamentos portáteis (Bruker Tracer 5i e um confeccionado em laboratório), e um de bancada (Shimadzu EDX-720). Amostras de solo foram analisadas em diferentes granulometrias: > 2 mm, < 2, < 0,7, < 0,3, < 0,125 mm, e feito a posterior quantificação dos elementos Al, Ca, Cu, Fe, K, Mn, Si, Ti e Zn. Concluiu-se que o tamanho do grão afetou os resultados quantitativos, mas de maneira variável dependendo do elemento e do equipamento. Para o espectrômetro EDX-720 e o espectrômetro confeccionado em laboratório, a melhor condição que inclui todos os elementos foi em granulometrias < 0,125 mm. Já no Tracer 5i, a granulometria melhor foi a < 0,06 mm. Ao avaliar as concentrações medidas por cada equipamento, observou-se que o espectrômetro fabricado em laboratório apresentou diferenças menos significativas entre as concentrações em diferentes tamanhos de grão, evidenciando divergências apenas para Fe e Zn. Em contrapartida, os elementos K, Ti e Mn não exibiram diferenças significativas nos espectrômetros EDX-720 e Tracer 5i.

2.4.4 Análise por pXRF: Comparação entre pó solto e pastilha prensada

A preparação de amostras para análise elementar por meio da técnica de fluorescência de raios X envolve a aplicação de uma variedade de métodos, os quais são selecionados de acordo com as características do equipamento de XRF empregado e com os objetivos da investigação. Amostras sólidas podem ser processadas pela confecção de pastilhas prensadas e pó solto, com o intuito de aprimorar a sensibilidade, confiabilidade e a capacidade de detecção dos elementos de interesse (ICHIKAWA, NAKAMURA, 2016).

A princípio, é relevante pulverizar as amostras quando as partículas possuem maiores granulometrias, uma vez que os erros de análise ao medir essas amostras resultam, principalmente, dos efeitos de heterogeneidade. No método de análise de pó solto, tanto amostras de referência quanto amostras desconhecidas devem ser uniformes, assegurando assim, um nível consistente de homogeneidade. Além da granulometria, os aspectos associados à heterogeneidade podem ser classificados em mais dois tipos: o efeito mineralógico e a segregação. Nesse sentido, a pulverização pode contribuir para reduzir esses efeitos (YAMADA, 2014).

Em situações que demandaram a recuperação das amostras, ou seja, quando essas amostras precisaram ser utilizadas para outras análises, o método de pó solto é o mais aplicável, realizado sob condições de vácuo ou não, empregando um conjunto de porta-amostras e filmes de polipropileno[®]. O Método USEPA 6200, estabelecido pelo *United States Environmental Protection Agency* (USEPA), é o procedimento empregado como padrão para análises elementares em solo e sedimentos utilizando pXRF. Esse método é flexível, permitindo a realização de análises tanto no próprio local (*in situ*) como em laboratório (*ex situ*), abrangendo um total de 26 analitos, tais como Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V e Zn. Na abordagem *in situ*, a análise é realizada diretamente no local da amostra sem alterar sua integridade, ideal para estudos ambientais em campo. Por outro lado, na análise *ex situ*, é necessária a coleta da amostra, seguida por sua preparação e acondicionamento na forma de pó em porta-amostras para a análise posterior (USEPA-1, 2007).

Para o método de pó solto, é aconselhável avaliar previamente a reprodutibilidade desse procedimento (TAKAHASHI, 2015). Outro fator crítico a ser levado em consideração é a espessura da amostra de solo contida no suporte da amostra. Como a intensidade dos raios X característicos se reduz na análise de amostras de espessuras gradativamente menores que a espessura infinita, é fundamental garantir que a quantidade de amostra no suporte seja suficiente para alcançar uma espessura infinita para as linhas alvo de raios X de interesse e para o tipo particular de matriz investigada. Recomenda-se, no mínimo, uma espessura de 10 mm para análises de solo (SILVA *et al.*, 2021).

Por outro lado, outro método aplicável é o que se baseia no preparo das pastilhas prensadas, produzidas ao compactar pós soltos em um anel ou copo usando um conjunto de matrizes e uma prensa. A eficácia desse processo de peletização depende das propriedades da amostra e do tamanho das partículas. Muitas vezes, são empregados agentes aglutinantes, como ceras, pós à base de poliestireno ou ácido bórico, para facilitar a formação das pastilhas. A utilização desses aglutinantes é necessária, uma vez que, sem eles, partículas finas de pó podem se desprender da superfície da pastilha, levando à contaminação da janela de medida do espectrômetro. Outra abordagem adotada é o método de pastilhas duplas, que é empregada quando a quantidade de amostra é muito reduzida para o pastilhamento convencional. Nesse caso, ácido bórico é primeiro prensado e, posteriormente, coberto com uma pequena quantidade da amostra pulverizada, sendo então submetido a uma segunda prensagem para criar uma pastilha dupla (TAKAHASHI, 2015).

Mijatovic *et al.* (2023) realizaram um estudo que explorou três métodos de preparo de amostras para análise de argilas por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF,

acrônimo do inglês para *Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*). Esses métodos incluíram o uso de pó solto, pastilha prensada com aglutinante e pastilha prensada previamente calcinada, para determinação dos elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si e Ti. Os resultados revelaram que o pó solto é o método mais simples, porém, acarreta dificuldades na quantificação de Mg, Na e S, com recuperações superiores a 120 %, devido aos efeitos do tamanho das partículas. Partículas de maior tamanho resultam na redução da intensidade de sinal detectado, o que, por sua vez, restringe a capacidade do instrumento em realizar medições precisas dessas amostras. A pastilha prensada com aglutinante ofereceu resultados melhores devido ao preenchimento dos espaços entre as partículas pelo ligante. A pastilha prensada do material previamente calcinado demandou maior quantidade de massa para seu preparo, resultando em um aumento no consumo de CRMs (acrônimo do inglês para *Certified Reference Materials*), o que pode não ser favorável devido ao elevado custo desses materiais. No entanto, as vantagens decorrentes da maior resistência e durabilidade das mesmas em comparação com a pastilha prensada com aglutinante, que frequentemente apresentam rachaduras, tornam esse método promissor. Assim, em geral, as recuperações estiveram na faixa de 80 a 120%, exceto para elementos de menores números atômicos (Mg, Na e S) que tiveram recuperações aumentadas exclusivamente na abordagem pó solto.

Tavares *et al.* (2019) conduziram uma avaliação do desempenho de um equipamento de pXRF na estimativa dos teores de nutrientes trocáveis em 58 amostras de solo, usando o preparo de amostra de pastilhas prensadas e a forma de pó solto. No procedimento de peletização, as amostras de solo com partículas menores que 2 mm foram submetidas à secagem a 105 °C por 24 h, seguido de moagem em um moinho de bolas com movimento planetário. As amostras foram então comprimidas por meio de uma prensa hidráulica para a formação de pastilhas. Para o método de pó solto, as amostras foram secas e passadas por peneira de malha de 2 mm, e então, 10 g da amostra foram transferidos para um suporte de polietileno de 31 mm de diâmetro, revestido com um filme de polipropileno com espessura de 4 µm. Os resultados indicaram que a utilização de pastilhas prensadas resultou em uma melhoria sutil na predição de Ca e K trocáveis em comparação com amostras em pó solto. No entanto, as projeções feitas com amostras de pó solto, após calibração, apresentaram um desempenho notável na etapa de validação, o que sugere que simplificar o procedimento de preparação de amostras para análises por XRF na estimativa de nutrientes do solo é viável. No entanto, as amostras na forma de pó solto são inerentemente mais heterogêneas do que as pastilhas, tornando essencial realizar maior número de medições em replicatas.

2.4.5 Método de referência: Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas

A decomposição de amostras por digestão ácida assistida por radiação micro-ondas tem se destacado como um processo que oferece rapidez, eficiência e segurança nos laboratórios. Além disso, o uso de recipientes fechados reduz as chances de contaminação e minimiza a quantidade de reagentes necessários para converter a amostra em uma solução adequada para análise elementar. Essa abordagem é aplicável a uma variedade de amostras, abrangendo desde fluidos biológicos até amostras geológicas, com uso de ácidos. O ácido nítrico (HNO_3) é amplamente utilizado na digestão assistida por radiação micro-ondas por causa da sua elevada capacidade de oxidação de compostos. Ele favorece a decomposição de amostras complexas, como minerais, solos e materiais biológicos. O ácido fluorídrico (HF) é empregado quando se deseja dissolver substâncias que resistem à ação de outros ácidos, atacando assim ligações silício-oxigênio em amostras ricas em minerais silicatados, como quartzo. Por fim, o ácido perclórico (HClO_4) é utilizado para decompor amostras orgânicas, como por exemplo amostras farmacêuticas e ambientais, e eliminar resíduos de carbono (KRUG *et al.*, 2019).

Os métodos empregados no preparo de amostras por meio da digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, conhecidas como USEPA 3051A e 3052 e estabelecidas pelo USEPA, são as abordagens comumente utilizadas para decompor matrizes ambientais. Tais diretrizes, em razão de sua eficiência no processo de digestão, são reconhecidas como referência, permitindo assim a utilização da solução resultante em análises multielementares, conduzidas por meio de técnicas analíticas avançadas. Alguns exemplos incluem a Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS), a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS, acrônimo para *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) e a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) (USEPA, 1996; USEPA-2, 2007).

O método USEPA 3051A consiste no aquecimento de amostras com ácido nítrico e ácido clorídrico, sendo aplicável em amostras de sedimentos, lamas, solos e óleos. No entanto, este método não visa à completa decomposição da matriz da amostra, o que significa que as concentrações dos elementos extraídos podem não representar o conteúdo total da amostra. Sob outra perspectiva, o método USEPA 3052 envolve o aquecimento de amostras com ácido nítrico e ácido fluorídrico, tornando-o adequado para a decomposição total de matrizes silicatadas, como é o caso dos solos (USEPA, 1996; USEPA-2, 2007).

Santos *et al.* (2014) realizaram uma avaliação de diferentes métodos para decompor amostras de solo com altos níveis de óxidos e silicatos. As amostras de solo testadas incluíram Typic Eutrorthox (TE) e Solo Typic Haplorthox (TH) e um material de referência certificado

(*San Joaquin Soil - NIST SRM 2709a*). O método utilizado foi uma versão adaptada do procedimento USEPA 3051A. Os resultados indicaram que os procedimentos foram eficientes na digestão completa da amostra certificada NIST 2709, resultando em taxas de recuperação superiores a 90% para os elementos Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn. Entretanto, ao avaliar os solos TE e TH, identificaram-se variações nos níveis desses elementos entre os dois métodos. Isso indica que a adoção da abordagem que envolveu água régia invertida emerge como uma promissora alternativa para a completa decomposição de amostras de solo com elevada concentração de silicatos.

2.5 Validação de métodos analíticos

A validação de métodos analíticos é uma etapa crítica que visa assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos em análises químicas, sobretudo na quantificação de elementos. Durante a validação de um método são coletados dados que estabelecem um modelo de referência, com o objetivo de aprimorar os parâmetros de desempenho analítico. Isso envolve a avaliação de diversos indicadores, tais como (STAUFFER, 2018):

1. Seletividade: É a capacidade de determinar de forma exata um analito, mesmo quando há interferências presentes na matriz da amostra.
2. Precisão: Avalia a consistência dos resultados obtidos quando o mesmo analito é medido repetidamente. Geralmente, é expressa como desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (CV) das medidas;
3. Linearidade: Avalia a capacidade do método de gerar resultados que variam de forma proporcional com as concentrações do analito em uma faixa de valores específica. Essa avaliação é conduzida por meio da análise de curvas de calibração;
4. Faixa de trabalho: Faixa de concentrações dentro da qual o método analítico é capaz de fornecer resultados confiáveis e proporcionais em relação à concentração do analito, demonstrando assim sua capacidade de desempenho eficiente;
5. Limite de detecção (LOD): O LOD é a concentração mais baixa do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, pelo método, onde a relação sinal/ruído deve ser 3:1;
6. Limite de quantificação (LOQ): O LOQ é a concentração mais baixa do analito que pode ser quantificada com precisão e exatidão aceitáveis. No qual a relação sinal/ruído deve ser 10:1.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliação de modelos de calibração por Espectrometria de Fluorescência de Raios X Portátil (pXRF) para a determinação direta de Fe, Mn e V em amostras de solos de regiões tropicais coletadas no Brasil.

3.2 Objetivos Específicos

- Determinar os teores de Fe, Mn e V em diferentes classes de solos tropicais coletados em diversas regiões do Brasil por um método de referência devidamente validado;
- Construir modelos de calibração de dados por pXRF para a determinação direta dos elementos Fe, Mn e V nas amostras de solos, considerando os possíveis efeitos matriciais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem

Foram utilizadas 87 amostras obtidas em diferentes localidades nos estados de Minas Gerais, Espírito Santo e São Paulo. As amostragens foram realizadas buscando alcançar a homogeneidade das porções do solo. As classes dos solos, assim como os horizontes amostrados, os materiais de origem, bem como o município de cada coleta, localizados em 3 estados brasileiros, podem ser verificados na Tabela 3.

Tabela 3 - Classes, horizontes e materiais de origem de solos coletados por município/UF (continua)

Identificação de campo	Município/ UF	Material de origem	Classe do solo
E01	Avaré-SP	Basalto	NITOSSOLO VERMELHO (NV)
E02			
E04			
E05			
E06			
E07			
E08	Botucatu-SP	Arenito	LATOSSOLO VERMELHO (LV)
E09			
E10			
E11			
E12			
E13			
E14	Avaré-SP		ARGISSOLO VERMELHO (PV)
E15			
E16	Avaré-SP		ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO (PVA)
E18			
E22	Botucatu-SP	Arenito/ pelíticas	LATOSSOLO VERMELHO (LV)
E23			
E24			CAMBISSOLO HÁPLICO (CX)
CA01	Campos Altos-MG	Filito	CAMBISSOLO HÁPLICO (CX)
CA02			
CA03			
CA13			
CA14			
CA15			
CA 34			
CA 35			
CA 36			
CA 91			
CA 92			
CA 93			

Fonte: Cedido gentilmente por Prof. Dr. Sérgio H. G. Silva (2023).

Tabela 3 - Classes, horizontes e materiais de origem de solos coletados por município/UF (continua)

Identificação de campo	Município/ UF	Material de origem	Classe do Solo															
GEO6	Lavras – MG	Quartzito	NEOSSOLO REGOLÍTICO (RR)															
GEO7			Lavras – MG	Quartzito	NEOSSOLO REGOLÍTICO (RR)													
GEO8																		
GEO10																		
GEO11						LATOSSOLO AMARELO (LA)												
GEO12																		
GEO15																		
GEO16						CAMBISSOLO HÁPLICO (CX)												
GEO17																		
GEO18																		
GEO19						NEOSSOLO REGOLÍTICO (RR)												
GEO20	Lavras - MG	Gnaisse				LATOSSOLO AMARELO (LA)												
11			Gnaisse	ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO (PVA)														
12				Gnaisse	ARGISSOLO VERMELHO (PV)													
19					Gnaisse	GLEISSOLO HÁPLICO (GX)												
21						Gnaisse	GLEISSOLO HÁPLICO (GX)											
22							Gnaisse	CAMBISSOLO HÁPLICO (CX)										
42								Gnaisse	ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO (PVA)									
44									Gnaisse	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO (LVA)								
63										Gnaisse	ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO (PVA)							
102											Gnaisse	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO (LVA)						
104												Gnaisse	ARGISSOLO VERMELHO (PV)					
109													Gnaisse	GLEISSOLO HÁPLICO (GX)				
111														Gnaisse	GLEISSOLO HÁPLICO (GX)			
112															Gnaisse	LATOSSOLO VERMELHO (LV)		
125																Gnaisse	CAMBISSOLO HÁPLICO (CX)	
132																	Gnaisse	

Fonte: Cedido gentilmente por Prof. Dr. Sérgio H. G. Silva (2023).

Tabela 3 - Classes, horizontes e materiais de origem de solos coletados por município/UF (conclusão)

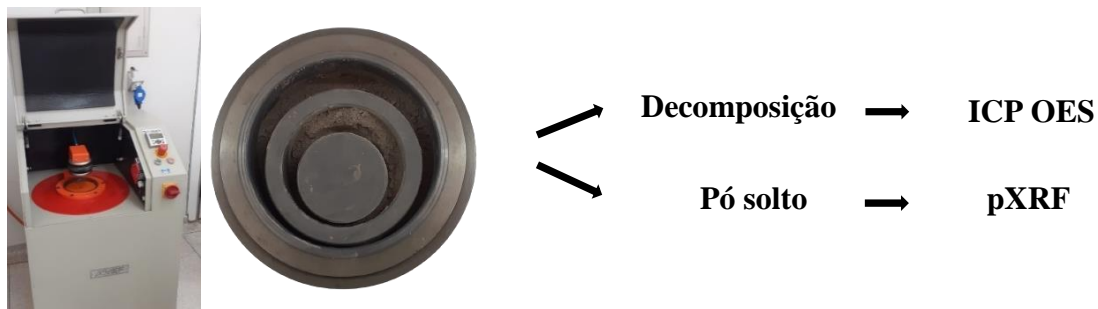
Identificação de campo	Município/ UF	Material de origem	Classe do Solo
134	Lavras - MG		ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO (PVA)
153			LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO (LVA)
OC-4	Pedregulho-SP	Basalto	LATOSSOLO VERMELHO (LV)
OC-5			
OC-6			
OC-61			
OC-62			NITOSSOLO VERMELHO (NV)
OC-63			
F2018-3	Linhares-ES	Barreiras	ARGISSOLO VERMELHO-AMARELO (PVA)
F2018-4			
F2018-67	São Mateus-ES	Sedimentos Quaternário	ESPODOSSOLO HUMILÚVICO (EK)
F2018-68			
F2018-69			
F2018-105	Pinheiros-ES	Barreiras	ARGISSOLO AMARELO (PA)
F2018-107			
F2018-135	Boa Esperança-ES		LATOSSOLO AMARELO (LA)
F2018-136			
F2018-137			
F2018-156	São Mateus-ES	Barreiras	ARGISSOLO AMARELO (PA)
F2018-157			
F2018-192	Pinheiros-ES		ARGISSOLO ACINZENTADO (PAC)
F2018-193			
F2018-194			
F2018-254	São Mateus-ES	Sedimentos Quaternário	ESPODOSSOLO FERRI-HUMILÚVICO (EKS)
F2018-255			
F2018-256			
F2018-261		Sedimentos Quaternário	ESPODOSSOLO HUMILÚVICO (EK)
F2018-262			
F2018-263			

Fonte: Cedido gentilmente por Prof. Dr. Sérgio H. G. Silva (2023).

4.2 Moagem

As 87 amostras de solos foram secas até massa constante, cominuídas em moinho de panela pneumático (modelo AMP1-M, AMEF), operando a uma velocidade de rotação de 1120 rpm e obtendo uma granulometria média final de 0,037 mm, conforme especificado pelo fabricante, após um tempo de moagem de 2 min (Figura 1). Posteriormente, a cada ciclo de moagem, a panela foi limpa criteriosamente para evitar contaminação cruzada. Em seguida, as amostras foram submetidas a dois preparos de amostras distintos, o primeiro sendo o preparo do método pó solto, para posterior análise por pXRF, e a segunda sendo a decomposição da amostra por digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, para posterior análise por ICP OES.

Figura 1 - Fluxograma da moagem das amostras seguida por dois métodos de preparo de amostras



Fonte: Da autora (2023)

4.3 Preparo de amostra para determinação por pXRF

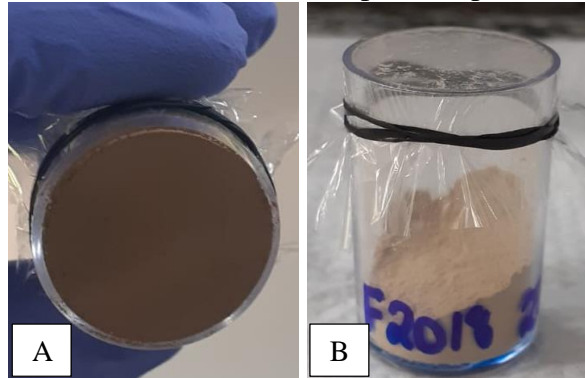
4.3.1 Preparo através do método do pó solto

Em experimentos iniciais, as amostras de solos foram transformadas em pastilhas prensadas, com 40 mm de diâmetro, sem o uso de aglutinantes, utilizando ácido bórico e uma prensa hidráulica do modelo VANEON® (Fluxana), aplicando uma pressão de 25 ton por 2 min. No entanto, observou-se que as amostras mais arenosas ($n = 4$) resultaram em pastilhas frágeis e pouco coesas, impossibilitando as medições. Portanto, optou-se por utilizar o método de pó solto para todas as amostras ($n=87$), que apesar de suas limitações, é um método simplificado de preparo de amostra e apresenta alto desempenho na determinação de diversos elementos.

A metodologia empregada na preparação do pó solto foi adaptada do estudo realizado por Caputo (2023). Nesse processo, 2,5 g de das amostras cominuídas foram colocadas em suportes para amostras com o intuito de obter espessura infinita para os raios X característicos

dos analitos. Em seguida, esses recipientes foram selados utilizando polipropileno (SPEX SamplePrep) (Figura 2A) e fixados com borrachas plásticas (Figura 2B).

Figura 2 – Amostra de solo na forma de pó solto para análise por pXRF



Fonte: Da autora (2023)

4.3.2 Condições operacionais para análise por pXRF

As análises das amostras de solo ($n = 87$) foram realizadas em triplicata utilizando um equipamento de fluorescência de raios X portátil (modelo TRACER 5g, Bruker) seguindo as condições operacionais de Tensão (50 kV); Corrente (10,5 μ A); Filtro (Sem filtro); Colimador (8 mm); Tempo (20 s). As condições operacionais foram escolhidas com base na metodologia empregada por Caputo (2023).

4.4 Preparo de amostra para determinação por ICP OES

4.4.1 Preparo de amostra por digestão ácida assistida por radiação micro-ondas

O preparo das amostras por digestão ácida assistida por radiação micro-ondas seguiu a metodologia de Santos *et al.* (2014). A mesma foi realizada a partir do método de água régia invertida na proporção de 3 HNO₃ 65 % mm^{-1} : 1 HCl 36% mm^{-1} , em triplicata, para as 87 amostras avaliadas. Na primeira fase, foram medidos 0,1000 g de cada amostra, às quais foram adicionados 1,5 mL de HNO₃ e 0,5 mL de HCl concentrados. As amostras foram submetidas à pré-digestão por um período de 1 h. Na segunda etapa, adicionou-se 1 mL de H₂O₂ 30% m v^{-1} nas amostras, deixando-as em repouso por 30 min. Por fim, na terceira etapa, realizou-se a decomposição em frasco fechado assistida por radiação micro-ondas.

Uma rampa de aquecimento foi aplicada para a digestão assistida por radiação micro-ondas, com os seguintes parâmetros: 3 min a 400 W, 6 min a 850 W, 10 min a 1000 W e um período de resfriamento de 15 min, totalizando 34 min. Após esse procedimento, as amostras foram transferidas para tubos de centrífuga e avolumadas para 5 mL com água classe 1. Na etapa de separação do material não digerido, realizou-se uma centrifugação a 3200 rpm por 15

min utilizando uma centrífuga da marca LGI-DLC-80 com raio do rotor de 6,5 cm. Em seguida, retirou-se o sobrenadante, adicionou-se 1 mL de HF 48 % m m⁻¹ ao material não digerido e agitou-se por 48 h a 150 rpm em agitador de bancada (Braun Biotech Certomat[®]MO).

A mistura resultante da decomposição com ácido fluorídrico (HF) foi adicionada ao sobrenadante coletado anteriormente, efetuou-se a adição de 0,500 g de H₃BO₃ para a complexação do fluoreto residual e o volume foi ajustado para 40 mL usando água classe 1. Finalmente, foram pipetados 5 mL das soluções obtidas, que foram diluídas para um volume final de 10 mL com água classe 1, e a determinação elementar foi realizada por ICP OES. Brancos analíticos foram obtidos seguindo o mesmo procedimento, mas sem a adição da matriz. Ainda para validação do método, utilizou-se o material de referência certificado (CRM) Montana II Soil SRM 2711a para avaliação da exatidão na determinação dos analitos, presentes no CRM nas respectivas concentrações certificadas: Fe (2,82% mm⁻¹), Mn (675 mg kg⁻¹) e V (80,7 mg kg⁻¹).

4.4.2 Determinação quantitativa por ICP OES

As determinações das concentrações dos analitos presentes nos solos preparados pela digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, foram realizadas utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente da SPECTRO (Analytical Instruments GmbH & Co. KG, modelo Blue, Alemanha). As seguintes condições operacionais, sugeridas pelo fabricante, foram utilizadas: potência do plasma (1400 W), gás argônio com 99,99% de pureza, vazão do gás do plasma de 12 L min⁻¹, vazão do gás auxiliar de 0,8 L min⁻¹ e vazão do gás de nebulização de 0,85 L min⁻¹

Para a construção das curvas de calibração foram preparados oito pontos com padrões analíticos dos seguintes elementos: Fe, Mn e V. Esses elementos foram escolhidos para estudo seguindo critérios como elevada probabilidade de ocorrência dos mesmos nas amostras de solos derivadas dos sete materiais de origem estudados, além disso, melhores resultados levando em conta os LOD e LOQ do método de referência estudado e por fim melhores precisões de medidas nas análises por pXRF. Para o preparo dessas curvas de calibração, foram empregadas soluções nas seguintes concentrações: 0,01; 0,025; 0,05; 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg L⁻¹ para os elementos Mn e V, preparadas utilizando uma solução multielementar de 1000 mg L⁻¹. Já para o elemento Fe, as concentrações foram estabelecidas em 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 50,0; 100; 200 e 400 mg L⁻¹ preparadas utilizando soluções padrão de 1000 e 10000 mg L⁻¹, para o qual são utilizados em concentrações distintas para minimizar a quantidade de padrões e facilitar o

preparo da curva. Adicionalmente, procedeu-se à análise de 10 brancos analíticos para as estimativas dos limites de detecção e de quantificação.

4.5 Análises Estatísticas

Para as determinações quantitativas dos elementos Fe, Mn e V por ICP OES nas soluções obtidas pela digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, os seguintes parâmetros de desempenho analítico foram avaliados: RMSEP (acrônimo do inglês para *Root Mean Square Error of Prediction*), segundo a Equação 1 e o grau de concordância (%), calculado com base nos valores de concentração determinados e certificados do CRM NIST 2711a – Montana II Soil, segundo a Equação 2. Dessa forma, para cada elemento, foram selecionadas as linhas de emissão mais apropriadas e as faixas de calibração linear foram ajustadas para o alcance dos melhores valores dos parâmetros acima elencados.

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\text{referência} - \text{previsto})^2}{N}} \quad (1)$$

$$\text{Grau de concordância médio} = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\text{teor medido}}{\text{teor certificado}} \right) * 100}{N} \quad (2)$$

Ainda, a fim de verificar os dados estatísticos para a confecção das curvas de calibração para solos derivados dos materiais de origem, utilizou-se o teste t de *Student* para amostras independentes, conforme expresso na Equação 3 (SKOOG *et al.* 2013).

$$T = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s^2_1}{n_1} + \frac{s^2_2}{n_2}}} \quad (3)$$

Onde, \bar{x} é a média amostral da triplicata de cada amostra, S^2 é a variância amostral da triplicata de cada amostra e n é a quantidade de amostras.

Por fim, como forma de avaliar a diferença existente entre todos os modelos de calibração adotados por material de origem, utilizou-se a Análise de Variância (ANOVA). Desta forma, o teste estatístico foi realizado a partir das médias dos coeficientes angulares, obtidos a partir das curvas de calibração, em triplicata, construídas para o elemento Fe com seus respectivos materiais de origem (Figura 5). É importante ressaltar que o coeficiente angular em uma equação de regressão representa a inclinação da curva, e curvas com coeficientes angulares aproximados indicam comportamentos semelhantes e podem ser unidas sem alterar a confiabilidade da mesma, mediante validações como a ANOVA.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação do teor total de Fe, Mn e V pelo método de referência (ICP OES)

Ao analisar os parâmetros de desempenho analítico mencionados nas análises estatísticas, foi possível selecionar as curvas de calibração do método de referência (ICP OES), para posterior determinação do teor total de Fe, Mn e V.

Para o Fe foi necessária a utilização de uma faixa linear de trabalho ampla, no entanto, a curva de calibração que apresentava maior variabilidade das concentrações 0,5 – 400 mg L⁻¹, na melhor linha de emissão (373,486 nm), apresentou RMSEP de 3,36 mg L⁻¹, o que sugere que o erro de previsão é aproximadamente seis vezes maior do que o valor do primeiro ponto da curva, indicando assim que o modelo matemático não é adequado para realizar previsões com exatidão para concentrações desse analito na mesma ordem de grandeza. Assim, foram selecionadas duas melhores faixas lineares de trabalho (Tabela 4), a faixa linear de trabalho de 0,5 – 10 mg L⁻¹ e a faixa linear de trabalho de 10 – 400 mg L⁻¹, com objetivo de englobar todas as amostras e diminuir o erro de previsão. Para o Mn, as curvas de calibração escolhidas, conforme Tabela 5, foram: a linha de emissão de 403,076 nm, com a primeira faixa linear de trabalho variando de 0,025 a 5 mg L⁻¹ e a segunda faixa linear de trabalho de 0,5 e 5 mg L⁻¹. Já para o V, a curva de calibração selecionada foi para a linha de emissão de 292,464 nm, com a faixa linear de trabalho de 0,01 – 1,0 mg L⁻¹, conforme Tabela 6.

Pelas curvas de calibração obtidas pelo método de referência, expressas por $y = ax + b$, foi possível determinar as concentrações de Fe, Mn e V a partir das intensidades medidas. Com isso, ao analisar as concentrações de Fe, Mn e V, para as amostras classificadas por material de origem, como arenito, formação Barreiras, basalto e gabro, filito, gnaiss, quartzito e sedimentos, pode-se constatar que há uma elevada variabilidade de frações de massa. Ou seja, altas concentrações foram observadas para o Fe (1,75 a 234,93 g kg⁻¹), seguidas por concentrações intermediárias para o Mn (0,93 a 1680,44 mg kg⁻¹) e baixas para o V (2,62 a 632,50 mg kg⁻¹), conforme pode ser visualizado na Tabela 7. Notavelmente, amostras de solos com materiais de origem basalto e gabro apresentaram as maiores concentrações para os três elementos, enquanto os sedimentos apresentaram as menores concentrações.

Os teores de Fe, Mn e V, determinados por ICP OES estão em concordância com Resende *et al.* (2019). Como a presença dos minerais depende do material de origem e o grau de intemperismo a que os solos foram submetidos, observa-se concentrações elementares variadas para cada amostra estudada. Tanto o basalto quanto o gabro demonstraram elevadas concentrações de Fe, Mn e V, variando de 59,54 a 234,93 g kg⁻¹, 501,51 a 1680,44 mg kg⁻¹ e

251,07 a 632,50 mg kg⁻¹, respectivamente. Essas concentrações são atribuídas à origem dessas rochas pedomáficas, que apresentam coloração escura composta por minerais ferromagnesianos como a olivina, assim possuem elevada presença de íons de ferro (Fe²⁺) e uma afinidade em relação a outros elementos de transição, como Mn e V (RESENDE et al., 2019).

Por outro lado, os solos derivados de gnaiss, originários de rochas pedognáissicas de coloração clara que apresenta maiores teores de SiO₂, apresentam teores de Fe variando de baixos a intermediários. Isso foi corroborado pelos teores de 16,50 a 123,15 g kg⁻¹ determinados neste estudo. No mesmo contexto, nos solos derivados de arenito e quartzito, foram observadas menores concentrações (4,88 a 24,43 g kg⁻¹ e 3,96 a 34,06 mg kg⁻¹, respectivamente) em comparação com os dados de solos originados de basalto e gabro. Essa diminuição no teor de Fe, está relacionada às rochas originárias desses solos, pobres em minerais ricos em ferro. Essas rochas são duras e menos suscetíveis a desintegração causada pelos processos físicos e químicos, fazendo com que sejam mais resistentes ao intemperismo. Quanto aos solos derivados de filito, destaca-se a variabilidade em suas concentrações, que quando pouco intemperizados apresentam altas concentrações elementares, enquanto, ao envelhecerem (alto grau de intemperismo), podem tornar-se empobrecidos em Fe. Por fim, solos derivados de formação Barreiras, com sedimentos pobres em Fe, mas não tão pobres quanto arenito e quartzito, embora não tenham revelado concentrações elevadas neste estudo, são considerados variáveis em relação ao seu material de origem e composição (RESENDE *et al.* 2019).

Faria *et al.* (2023), também observaram frações de massa semelhantes para Fe, Mn e V ao aplicar o método USEPA 3051a na determinação de 28 elementos químicos por ICP OES. A pesquisa abrangeu 179 amostras de solos tropicais, incluindo rochas ácidas (granito, gnaiss, arenito e quartzito) e solos derivados de rochas básicas (gabro e basalto). Foi realizada a quantificação de Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V, Zn e Zr, revelando alta variabilidade nos dados, com os valores médios seguindo a ordem Fe > Al > Ca > K > Mn > P > Ti, e variando de Ti (141 mg kg⁻¹) a Fe (21 g kg⁻¹), além de baixas concentrações para V (média de 54,31 mg kg⁻¹). No entanto, o método USEPA 3051A, não assegura a completa decomposição da matriz da amostra de solo, o que significa que as concentrações dos elementos extraídos podem não representar os conteúdos totais da amostra, desse modo, acarreta em variações na concentração elementar ao se comparar os resultados quando se aplica o método USEPA 3052.

Tabela 4 - Parâmetros de desempenho analítico avaliados para o elemento Fe determinado por ICP OES

Fe	Linha de emissão (nm)	Faixa Linear de trabalho (mg L ⁻¹)	Equação	r	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	RMSEP (mg L ⁻¹)	Grau de concordância (%)
	259,941		0,5 - 400	$y = 92946,5x + 889937,8$	0,99393	0,00524	0,01588	14,640
		0,5 - 10	$y = 134929,6x + 9974,7$	0,99833	0,00361	0,01094	0,240	82,50 ± 2,88
		10 - 400	$y = 90446,9x + 1594800$	0,99369	0,00538	0,01632	15,300	73,50 ± 4,40
		50 - 400	$y = 88812,9x + 2070000$	0,99358	0,00548	0,01662	13,720	59,75 ± 4,52
373,486		0,5 - 400	$y = 63656,70x - 44873,6$	0,99969	0,01985	0,06016	3,360	86,87 ± 4,66
		0,5 - 10	$y = 59744,34x + 3542,14$	0,99813	0,02115	0,06410	0,260	90,27 ± 4,97
		10 - 400	$y = 63801,8x - 85926,6$	0,99962	0,01981	0,06002	4,100	89,07 ± 4,64
		50 - 400	$y = 63852,62x - 100793,2$	0,99956	0,01979	0,05997	4,600	88,5 ± 4,60

Fonte: Da autora (2023).

Tabela 5 - Parâmetros de desempenho analítico avaliados para o elemento Mn determinado por ICP OES

Mn	Linha de emissão (nm)	Faixa Linear de trabalho (mg L ⁻¹)	Equação	r	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	RMSEP (mg L ⁻¹)	Grau de concordância (%)
	275,611		0,01 - 5	$y = 542071,2x + 16956,9$	0,99930	0,00030	0,00092	0,060
		0,01 - 0,1	$y = 596409,7x + 754,8$	0,99847	0,00027	0,00084	0,002	79,80 ± 3,07
		0,025 - 5	$y = 541255,9x + 19863,2$	0,99928	0,00030	0,00093	0,060	83,75 ± 3,39
		0,5 - 5	$y = 536247,7x + 38239,5$	0,99918	0,00030	0,00093	0,070	80,49 ± 3,44
403,076		0,01 - 5	$y = 406176,0x - 1925,9$	0,99994	0,00151	0,00459	0,020	80,09 ± 3,93
		0,01 - 0,1	$y = 386933,6x - 260,2$	0,99760	0,00159	0,00482	0,0030	83,57 ± 4,12
		0,025 - 5	$y = 406223,4x - 2095$	0,99994	0,00151	0,00459	0,020	80,10 ± 3,90
		0,5 - 5	$y = 406486,7x - 3053,8$	0,99992	0,00151	0,00458	0,030	80,36 ± 3,92

Fonte: Da autora (2023).

Tabela 6 - Parâmetros de desempenho analítico avaliados para o elemento V determinado por ICP OES

V	Linha de emissão (nm)	Faixa Linear de trabalho (mg L ⁻¹)	Equação	r	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	RMSEP (mg L ⁻¹)	Grau de concordância (%)
	292,402		0,01 - 5	$y = 120095,3x + 1653,6$	0,99986	0,00127	0,00385	0,030
		0,01 - 0,1	$y = 128626,9x - 7,2$	0,99866	0,00119	0,0036	0,002	85,30 ± 1,84
		0,01 - 1	$y = 124699,9x + 108,6$	0,99998	0,00123	0,00371	0,002	87,30 ± 3,10
		0,5 - 5	$y = 119547,2x + 3654,7$	0,99984	0,00128	0,00387	0,030	61,53 ± 2,05
292,464		0,01 - 5	$y = 74439,5x + 949,2$	0,99989	0,00276	0,00836	0,020	78,80 ± 3,18
		0,01 - 0,1	$y = 78837,9x + 14,7$	0,99927	0,00261	0,00789	0,002	86,11 ± 2,99
		0,01 - 1,0	$y = 77162,7x + 71,3$	0,99990	0,00266	0,00806	0,001	87,07 ± 1,90
		0,5 - 5	$y = 74125,2x + 2096,8$	0,99988	0,00309	0,00937	0,030	63,84 ± 3,22

Fonte: Da autora (2023)

Tabela 7 - Descrição estatística dos teores totais de Fe, Mn e V determinados pelo método de referência (ICP OES)

Elemento	Material de origem	Número de amostras	Média*	Mediana*	Mínimo*	Máximo*	Desvio padrão*
Fe	Arenito	14	14,73	15,03	4,88	24,43	4,47
	Barreiras	12	14,45	7,05	1,75	63,54	18,63
	Basalto e Gabro	12	146,57	163,20	59,54	234,93	59,67
	Filito	12	71,25	67,51	44,72	103,90	18,90
	Gnaisse	12	40,57	44,65	16,50	123,15	30,15
	Quartzito	12	15,77	15,78	3,96	34,06	7,20
	Sedimentos	13	7,81	3,44	< LOD	30,04	10,51
Mn	Arenito	14	68,34	63,01	26,45	176,81	34,65
	Barreiras	12	46,96	25,60	2,57	201,18	64,79
	Basalto e Gabro	11	1067,79	1065,82	501,51	1680,44	382,25
	Filito	12	377,93	387,18	83,60	651,70	170,18
	Gnaisse	12	389,17	265,33	93,28	884,77	294,88
	Quartzito	12	111,70	59,18	34,60	578,70	149,50
	Sedimentos	13	78,74	11,69	0,93	359,94	122,43
V	Arenito	14	54,38	52,54	33,01	93,00	14,20
	Barreiras	12	37,32	20,22	10,62	152,00	43,24
	Basalto e Gabro	11	453,22	455,07	251,07	632,50	145,35
	Filito	12	191,47	201,49	91,25	263,66	64,71
	Gnaisse	12	117,32	117,32	21,07	340,88	85,72
	Quartzito	12	39,72	33,49	25,07	74,08	15,92
	Sedimentos	13	21,42	11,31	2,62	59,82	19,89

*Os valores para Fe estão em g kg⁻¹, Mn e V estão em mg kg⁻¹

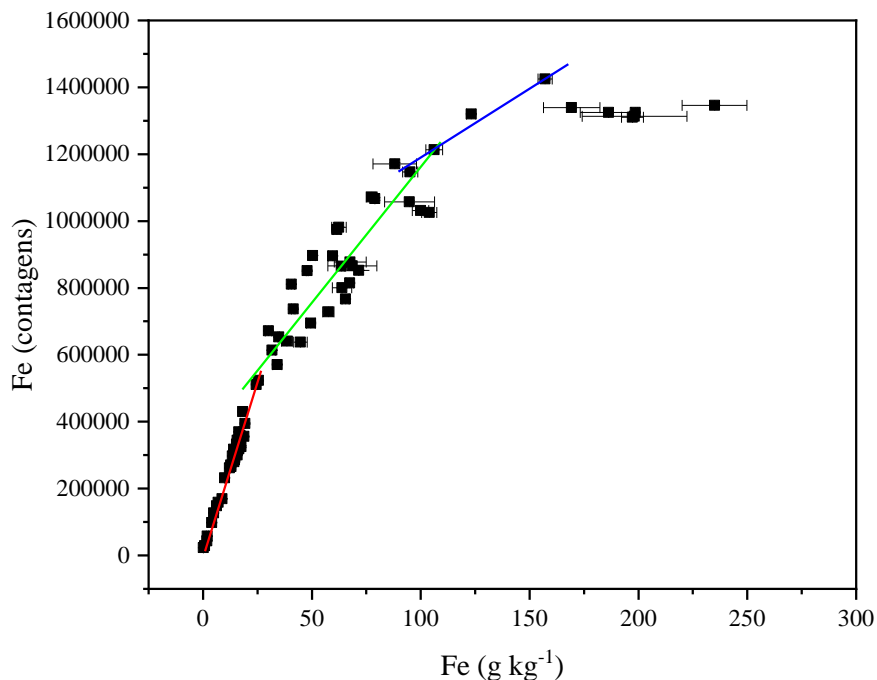
Fonte: Da autora (2023)

5.2 Determinação do teor de Fe, Mn e V por pXRF

5.2.1 Modelos de Calibração

As amostras ($n = 87$) foram submetidas à digestão pelo método de água régia invertida e HF para a determinação do teor total de Fe, Mn e V por ICP OES. As frações de massa desses analitos foram correlacionadas diretamente com a intensidade de emissão dos raios X característicos dos mesmos (Fe $K\alpha$ 6,405 keV, Mn $K\alpha$ 5,900 keV e V $K\alpha$ 4,953 keV) por pXRF, construindo-se curvas de calibração. Inicialmente, avaliou-se a possibilidade de se utilizar apenas um modelo de calibração para os elementos Fe, Mn e V com todas as amostras de solos analisadas. No entanto, não se observou adequada linearidade para o Fe com o conjunto de amostras abrangendo todos os materiais de origem do presente estudo (Figura 3). Sob uma inspeção visual rápida, percebe-se, pelo menos, três curvas de calibração, com distintos coeficientes angulares para este elemento: uma região linear entre 0 a 50 g kg^{-1} ; outra de 50 a 100 g kg^{-1} e, finalmente uma de 100 a 200 g kg^{-1} .

Figura 3 - Curvas de calibração para o Fe para todas as amostras ($n = 87$) utilizando o método de referência (ICP OES) e as medidas por pXRF



Fonte: Da autora (2023).

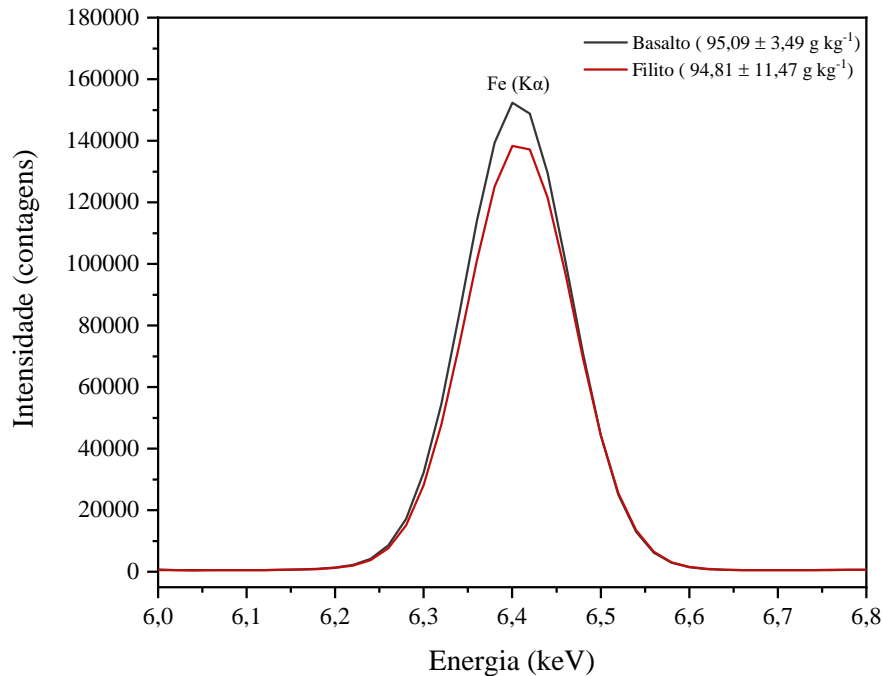
Pelo fato dos solos apresentarem matrizes muito diferenciadas, ao incluir todas as amostras no modelo de calibração, não foi possível estabelecer um modelo linear confiável para a determinação elementar dessas amostras, com isso, optou-se por separar as curvas de

calibrações para cada material de origem, com o objetivo de melhorar a capacidade preditiva dos modelos de calibração. Esse resultado está em concordância com diversos estudos disponíveis na literatura que classifica a pXRF como uma técnica, cuja calibração é altamente dependente da matriz, conforme pode ser consultado no artigo de revisão de CARVALHO *et al.* (2018)

Silva *et al.* (2023) conduziram um estudo comparativo de modelos de calibração empírica para análise química de rochas sedimentares e ígneas, utilizando diferentes modelos de regressão para os softwares, como, planilha simples, EasyCal, CloudCal, GeoMining e *GeoExploration* para o pXRF. Os resultados indicaram a superioridade das calibrações por modelos de regressão feitos por CloudCal e EasyCal em relação aos demais softwares devido a uma melhor correção no efeito de matriz. O estudo destacou ainda que é importante incorporar importantes variáveis, como possíveis interferências espectrais e efeitos matriciais para a melhoria dos parâmetros analíticos de desempenho do método.

No caso da análise de solos, no presente estudo, para verificar a importância de considerar a semelhança das amostras em termos de material de origem durante o processo de calibração, foram escolhidas aleatoriamente duas amostras com concentrações estatisticamente iguais de Fe, determinadas por ICP OES, originadas de diferentes materiais de origem (basalto e filito). Posteriormente, realizou-se a sobreposição dos espectros de raios X dessas amostras (Figura 4). Nota-se que, apesar de apresentarem concentrações estatisticamente iguais, os espectros não se sobrepõem perfeitamente.

Figura 4 – Sobreposição de fragmentos de espectros de pXRF (6,0 a 6,8 keV) de amostras de solos derivadas de dois materiais de origem



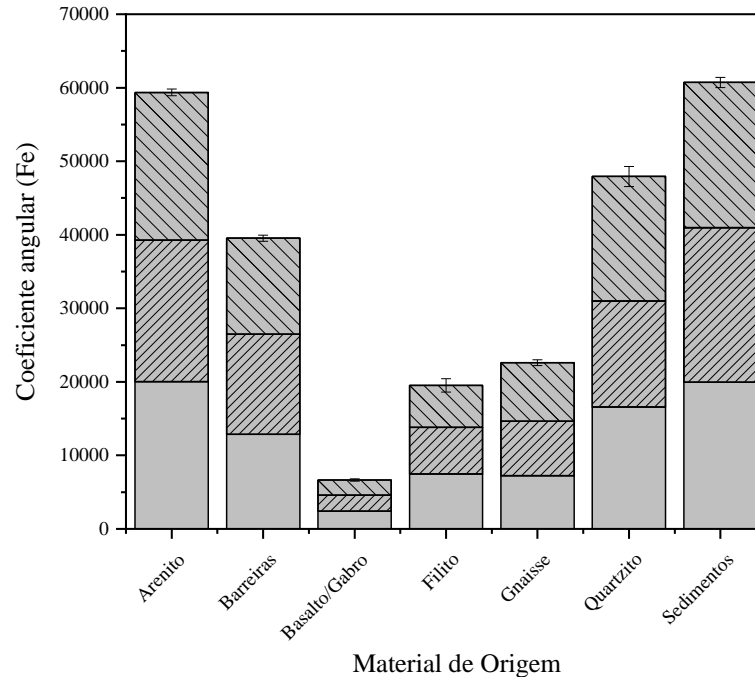
Fonte: Da autora (2023)

Após as análises pelo teste t de *Student*, os resultados revelaram que as concentrações de Fe das amostras de basalto e filito são estatisticamente iguais. No entanto, ao estender a análise para as intensidades medidas por pXRF, nota-se que as mesmas são estatisticamente diferentes. Essa discrepância enfatiza a necessidade de considerar não apenas a concentração dos elementos, mas também as características de cada material de origem na construção das curvas de calibração para a análise de solos por pXRF.

Além disso, com a aplicação da Análise de Variância (ANOVA), analisando os sete grupos de materiais de origem de solo, os resultados revelaram diferenças estatisticamente significativas entre os coeficientes angulares dos modelos de calibração desses grupos. Ao adotar um nível de confiança de 95%, o valor crítico de F para 6 graus de liberdade entre os grupos e 14 graus de liberdade dentro dos grupos é estabelecido em 2,85. A observação de que a estatística F calculada (275) excede significativamente esse valor crítico conduz à rejeição da hipótese nula (H_0), ou seja, pode-se afirmar que existe diferenças estatísticas entre os coeficientes angulares dos materiais de origem dos solos estudados (Tabela 8). Em virtude das diferenças detectadas, a abordagem de modelos de calibração distintos para cada grupo emerge

como uma estratégia que visa à determinação das concentrações elementares adaptada às particularidades de cada matriz de solo.

Figura 5 – Coeficientes angulares das curvas de calibração do Fe por material de origem



Fonte: Da autora (2023)

Tabela 8 – Teste ANOVA de fator único (Coeficiente angular X material de origem)

Fonte de variação	SQ	gl	QM	F	Valor – P	F crítico
Diferentes entre os materiais de origem	8,73E+08	6	1,45E+08	275	1,06E-13	2,85
Diferença dentro o mesmo material de origem	7,41E+06	14	529567			
Total:	8,81 E+08	20				

* Valor - p (nível de significância) < 0,05 rejeita H_0

Fonte: Da autora (2023)

Onde, SQ é a soma dos quadrados dos desvios em relação à média, QM é a soma dos quadrados médios, gl é o grau de liberdade e F é a razão entre as variâncias.

Em vista disso, a implementação de sete modelos de calibração para o elemento Fe pode ser observada na Figura 6, onde estão dispostas as curvas de calibração do Fe, geradas para cada material de origem. Ao analisar os parâmetros de desempenho analítico determinados para o Fe (Tabela 9), observa-se que as amostras separadas por materiais de origem demonstraram ótimas correlações lineares, com $r > 0,8$ para basalto e gabro e $r > 0,9$ para os demais. Além

disso, os valores de RMSEP calculados também puderam ser considerados satisfatórios, indicando boa correspondência entre as concentrações previstas pelo pXRF e as concentrações obtidas pelo método de referência (ICP OES), exceto para sedimentos, onde o RMSEP apresentou um valor elevado em relação ao primeiro ponto da curva.

Vale ressaltar que as amostras cujos teores dos analitos de interesse estavam abaixo dos limites de quantificação estimados, foram removidas dos modelos de calibração. Essa exclusão foi realizada para todos os analitos: Fe, Mn e V, o que pode ser observado nas Tabelas 9, 10 e 11. Com isso, é esperado que algumas faixas lineares de trabalho das curvas construídas para o pXRF não apresentem os mesmos valores mínimos das concentrações obtidas pelo ICP OES.

As tabelas 10 e 11 abrangem os parâmetros analíticos de desempenho para a determinação dos teores totais de Mn e V, enquanto as curvas de calibração para esses elementos podem ser visualizadas nos anexos, Figuras 7 e 8. Destaca-se nessas análises, que os modelos de calibração construídos com as amostras de solos derivadas de arenito demonstraram excelentes correlações lineares ($r > 0,9$) tanto para Mn quanto para V. Amostras derivadas de filito produziram modelos com boas correlações lineares ($0,7 < r < 0,9$), tanto para Mn quanto para V. No caso de solos derivados de gnaiss, quartzito e sedimentos, ótimas correlações lineares foram obtidas para Mn ($r > 0,9$), no entanto para V foi possível realizar a calibração apenas para gnaiss ($r > 0,9$) e não para quartzito e sedimentos. Por fim, solos derivados de material de origem Barreiras apresentaram concentrações abaixo do LOQ tanto para Mn quanto para V.

Silva *et al.* (2019) também obtiveram correlações lineares significativas ao caracterizar solos tropicais do Brasil utilizando dados do pXRF em comparação com a análise elementar convencional (ICP OES). O estudo destacou excelentes correlações lineares, com $R^2 > 0,8$, para elementos como Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e V. Por outro lado, foram observadas correlações lineares menos satisfatórias, com $R^2 < 0,6$, para elementos como Al, K, Ti, Zn e Zr, em ambos os modos operacionais investigados (Modo Trace e Modo Geral) do pXRF.

Tabela 9 - Parâmetros analíticos de desempenho para determinação do teor total de Fe por pXRF

Elemento	Material de Origem	N° de amostras por faixa linear de trabalho	Faixa Linear de trabalho (g kg ⁻¹)	Equação	r	LOD (g kg ⁻¹)	LOQ (g kg ⁻¹)	RMSEP (g kg ⁻¹)	CV (%)
Fe (Kα 6,405 KeV)	Arenito	14	4,88 - 24,43	$y = 19169,4 (\pm 709,1)x + 34540,6 (\pm 10914,8)$	0,99189	0,0920	0,3066	0,5404	0,48
	Barreiras	9	4,07 - 63,54	$y = 12767,1 (\pm 635,3)x + 84633,8 (\pm 25464,0)$	0,99145	0,0206	0,0688	3,3647	0,49
	Basalto e Gabro	12	59,54 - 234,93	$y = 2438,2 (\pm 440,0)x + 890217,4 (\pm 59755,4)$	0,86851	0,1096	0,3653	31,958	0,14
	Filito	12	44,72 - 103,90	$y = 7170,5 (\pm 616,5)x + 344528,9 (\pm 45861,7)$	0,96497	0,0378	0,12599	4,6474	0,22
	Gnaisse	10	31,70 - 123,15	$y = 7675,5 (\pm 665,6)x + 457190,0 (\pm 46814,5)$	0,97121	0,0362	0,1206	7,3483	0,18
	Quartzito	12	3,96 - 34,06	$y = 15411,2 (\pm 402,1)x + 58257,7 (\pm 7036,9)$	0,99661	0,0173	0,0576	0,2364	0,49
	Sedimentos	10	0,16 - 30,04	$y = 21276,4 (\pm 774,8)x + 18464,1 (\pm 14628,0)$	0,99474	0,0125	0,0417	6,3220	1,04

Fonte: Da autora (2023).

Tabela 10 - Parâmetros analíticos de desempenho para determinação do teor total de Mn por pXRF

Elemento	Material de Origem	Nº de amostras por faixa linear de trabalho	Faixa Linear de trabalho (mg kg ⁻¹)	Equação	r	LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)	RMSEP (mg kg ⁻¹)	CV (%)
Mn (Ka 5,900 KeV)	Arenito	10	56,58 - 176,81	$y = 16,9 (\pm 0,8)x + 115,4 (\pm 80,2)$	0,98922	15,2260	50,7532	5,6964	6,15
	Barreiras			< LOQ					
	Basalto e Gabro			*					
	Filito	10	241,42 - 651,70	$y = 5,3 (\pm 1,5)x + 1185,7 (\pm 653,4)$	0,77141	47,8180	159,3934	95,5865	4,60
	Gnaisse	11	131,65 - 884,77	$y = 11,4 (\pm 1,4)x + 287,6 (\pm 630,8)$	0,93128	22,7179	75,7262	118,2892	5,63
	Quartzito	5	81,81 - 578,70	$y = 13,2 (\pm 0,13)x + 328,3 (\pm 46,1)$	0,99388	19,4611	64,8705	4,0469	7,14
Sedimentos	4	133,92 - 359,94	$y = 20,0 (\pm 1,2)x - 628,4 (\pm 360,4)$	0,99635	13,0567	43,5224	8,6680	2,46	

* Faixa linear de trabalho (determinada pelo método de referência) estreita (501,51 – 1680,44 mg kg⁻¹)

Fonte: Da autora (2023).

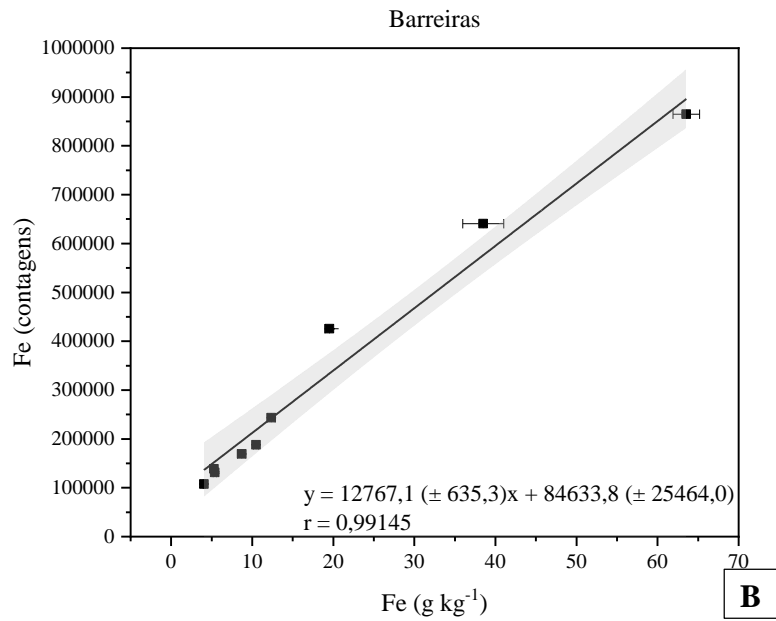
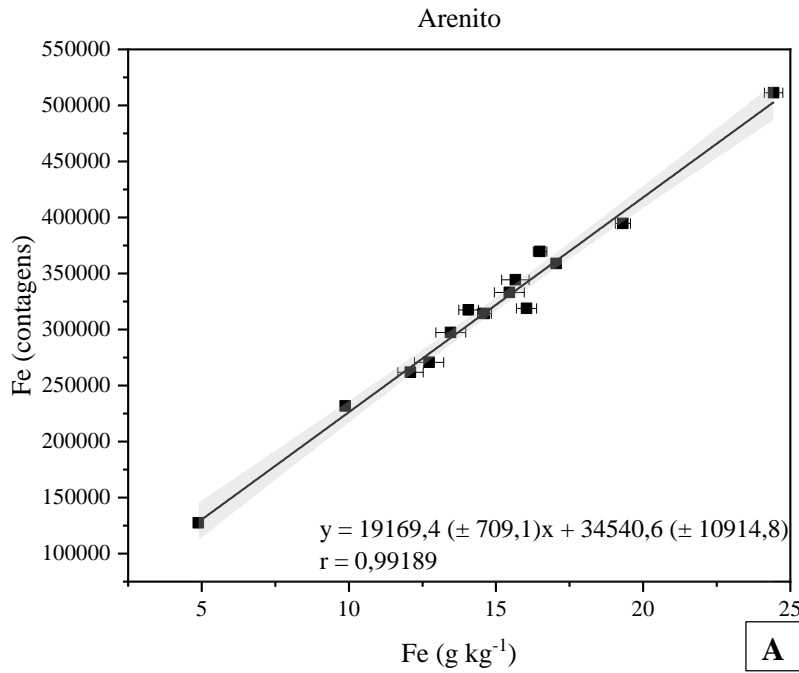
Tabela 11 - Parâmetros analíticos de desempenho para determinação do teor total de V por pXRF

Elemento	Material de Origem	Nº de amostras por faixa linear de trabalho	Faixa Linear de trabalho (mg kg ⁻¹)	Equação	r	LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)	RMSEP (mg kg ⁻¹)	CV (%)
V (Ka 4,953 Kev)	Arenito	14	33,01 – 93,0	$y = 26,0 (\pm 2,8)x - 138,3 (\pm 153,4)$	0,93556	8,2468	27,4894	4,8559	8,25
	Barreiras			< LOQ					
	Basalto e Gabro	12	251,07 – 632,50	$y = 8,5 (\pm 1,5)x + 1963,2 (\pm 760,1)$	0,87787	24,6129	82,0431	72,8338	2,76
	Filito	9	155,68 – 263,66	$y = 7,3 (\pm 1,4)x + 1740,7 (\pm 312,1)$	0,89173	30,2033	100,6777	22,8013	4,62
	Gnaisse	4	109,19 – 340,88	$y = 7,3 (\pm 0,5)x + 1433,9 (\pm 88,8)$	0,9906	29,4847	98,2823	9,8288	6,69
	Quartzito				< LOQ				
	Sedimentos				*				

* Faixa linear de trabalho (determinada pelo método de referência) estreita (20,53 – 59,82 mg kg⁻¹)

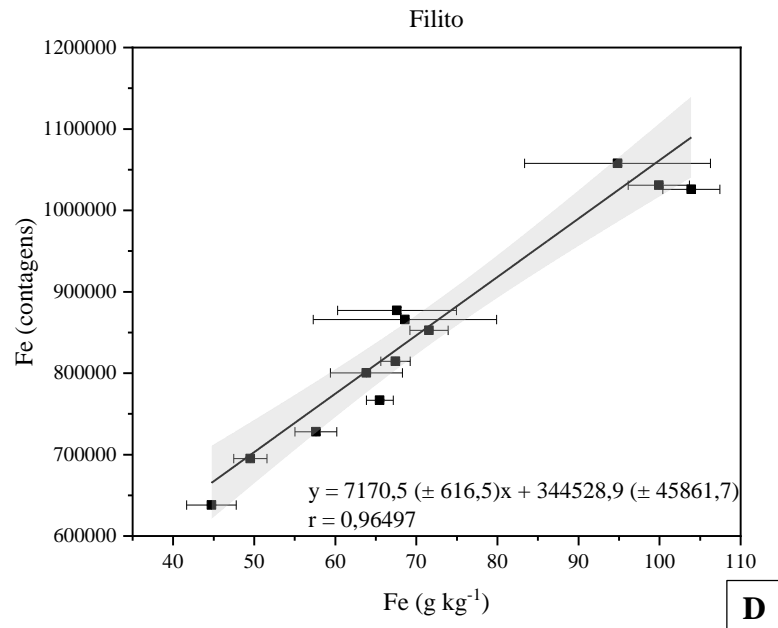
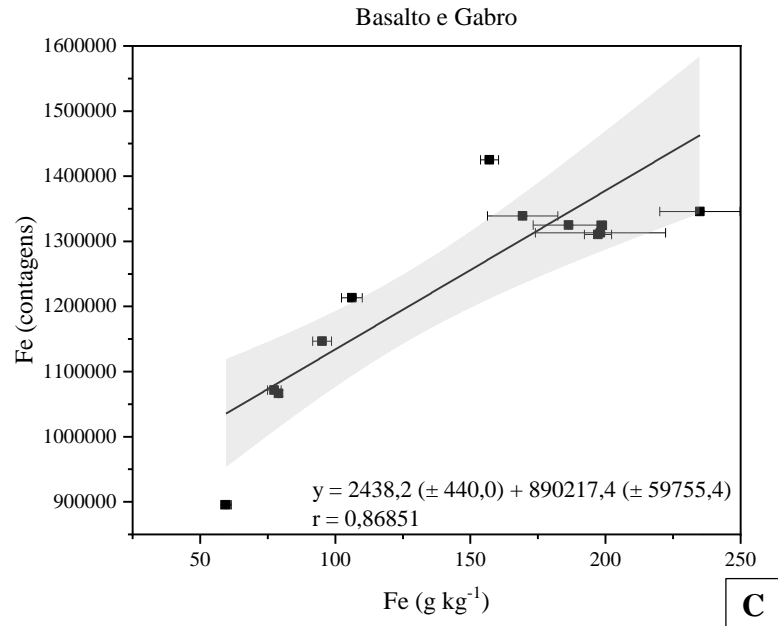
Fonte: Da autora (2023).

Figura 6 - Curvas de calibração para o Fe medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (continua)



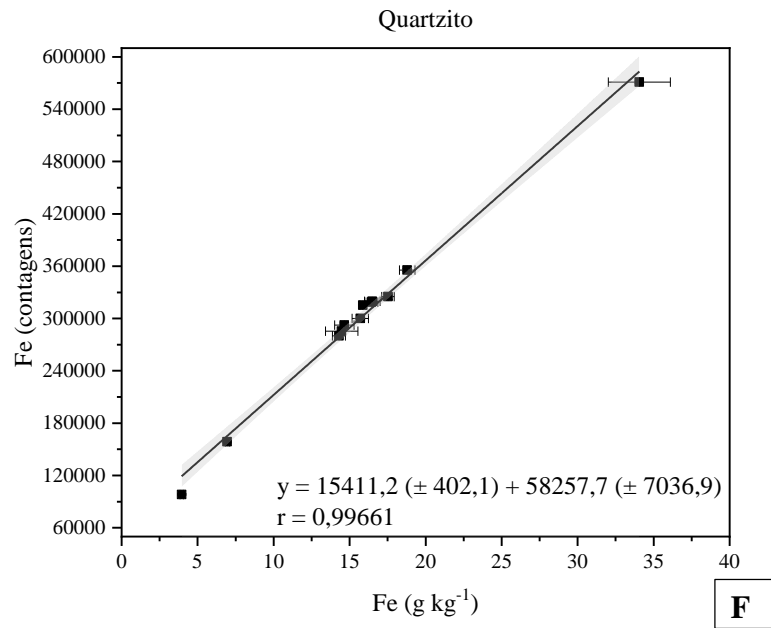
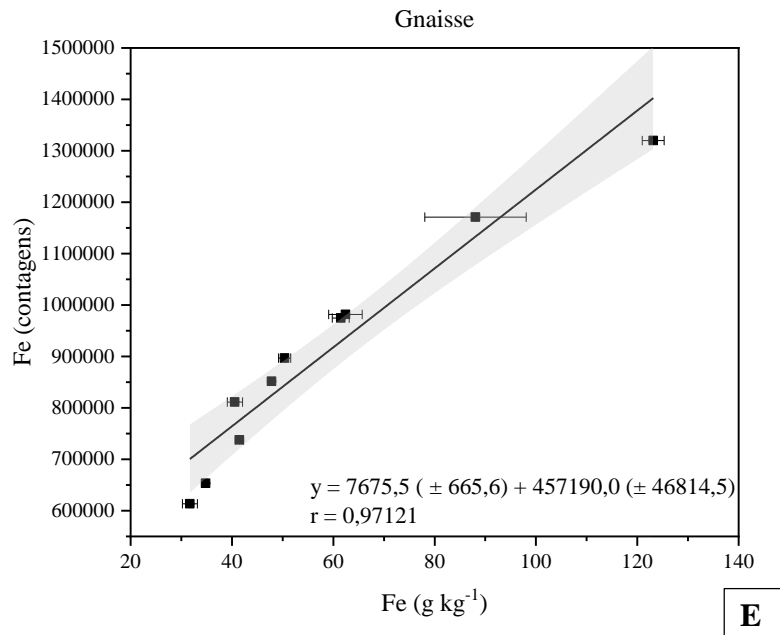
Fonte: Da autora (2023).

Figura 6 - Curvas de calibração para o Fe medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (continua)



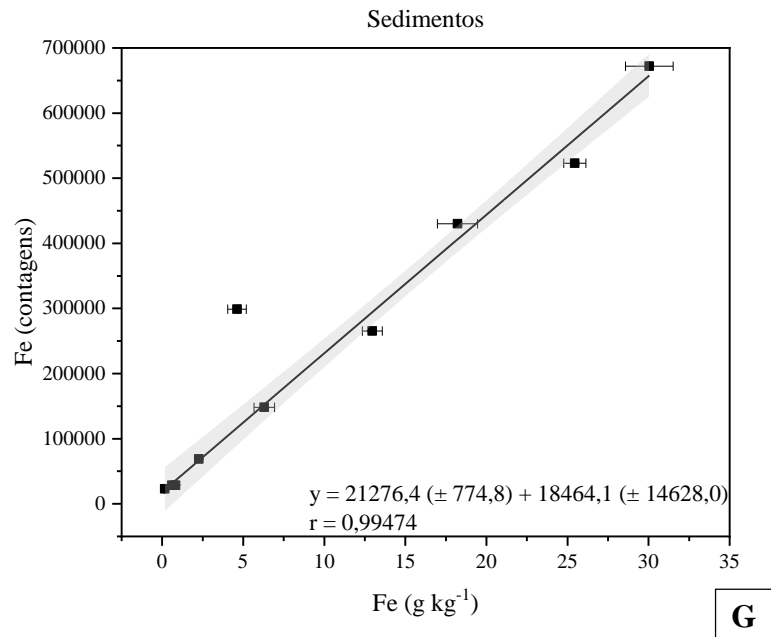
Fonte: Da autora (2023).

Figura 6 - Curvas de calibração para o Fe medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (continua)



Fonte: Da autora (2023).

Figura 6 - Curvas de calibração para o Fe medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (conclusão)



Fonte: Da autora (2023).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Neste estudo, foi possível desenvolver um método de quantificação de Fe, Mn e V por pXRF para amostras de solos de regiões tropicais do Brasil, no qual, o Fe, alcançou resultados mais consistentes em todos os materiais de origem quando comparado com Mn e V.

O elemento Fe apresentou coeficientes de correlação lineares maiores que 0,9 para a maioria das faixas lineares de trabalho avaliadas, com os limites de detecção variando de 0,0125 a 0,1096 g kg⁻¹ e os limites de quantificação de 0,0417 a 0,3653 g kg⁻¹. Com coeficientes de variação médios na faixa de 0,14 a 1,04 %, e as raízes quadradas dos erros quadráticos médios, oscilando em torno de 0,2364 a 31,958 g kg⁻¹. Esses resultados indicam que foi possível alcançar uma boa precisão das medidas durante as análises por pXRF, além de demonstrar uma alta concordância entre as concentrações previstas por pXRF e aquelas obtidas pelo método de referência (ICP OES).

Em razão da necessidade de considerar a diferença estatística dos coeficientes angulares das curvas de calibração, as interferências espectrais e o efeito de matriz, foram avaliados sete modelos de calibração distintos por elemento (Fe, Mn e V), validadas pelo Teste *t de Student* para amostras independentes, comparando duas médias, e pela análise de variância (ANOVA). Ambas reforçam as diferenças estatísticas presentes entre os materiais de origem, a primeira foi avaliada a partir dos espectros de duas amostras com diferentes materiais de origem e a segunda entre os coeficientes angulares obtidos pela curva de calibração de cada material de origem.

Por fim, com os modelos de calibração desenvolvidos, espera-se propor novas estratégias, como, englobar solos derivados de materiais de origem semelhantes em calibrações únicas para a determinação do teor total de Fe, Mn, V e demais elementos químicos para os mais diversos solos do Brasil. Esses modelos viabilizam uma abordagem que possibilita que esses elementos sejam utilizados como marcadores na identificação e separação da influência do material de origem e auxiliar no desafio que é a caracterização elementar dos variados solos presentes na rica diversidade geológica e ambiental do país.

REFERÊNCIAS

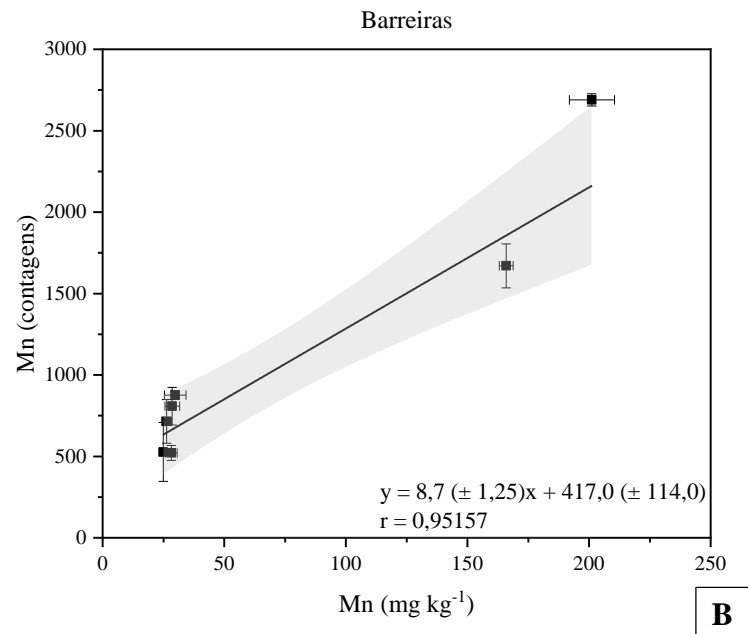
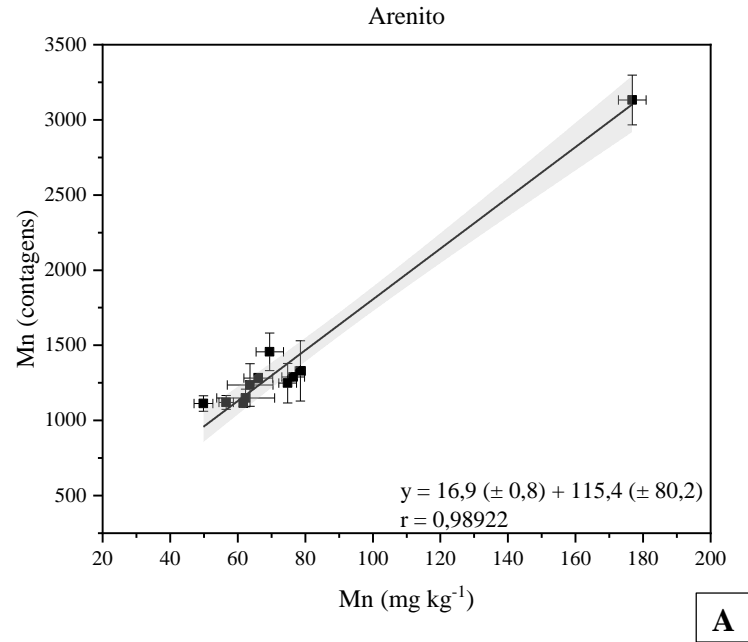
- BECKER, E. Solo do Rio Grande do Sul e sua relação com o clima. 2008. 101 p. Dissertação (Doutorado Pós-Graduação em Agronomia) – Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria –RS. 2008.
- CAPUTO, P. M. C. Uso da fluorescência de raios x e ferramentas quimiométricas para a avaliação química de solos afetados por rejeito de mineração do rompimento da Barragem de Fundão (Mariana - MG). 2023. 78 p. Dissertação (Mestrado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) – Universidade Federal de Lavras. Lavras -MG. 2023.
- CHAND, V.; PRASAD, S. ICP-OES assessment of heavy metal contamination in tropical marine sediments: A comparative study of two digestion techniques. **Microchemical Journal**, v. 111, p. 53-61, 2013.
- CONSONNI, J. L. Valores de referência de elementos inorgânicos potencialmente tóxicos em solos do estado de São Paulo. Universidade Federal de São Carlos. Araras – SP. 2015. 94 p. Dissertação (Mestrado em Agricultura e Ambiente). Universidade Federal de São Carlos. Araras –SP. 2015.
- DUNNINGTON, D. *et al.* Evaluating the utility of elemental measurements obtained from factory-calibrated field-portable X-Ray fluorescence units for aquatic sediments. **Environmental Pollution**, v. 249, p. 45-53, 2019.
- FARIA, A. J. G. *et al.* Rapid elemental prediction of heterogeneous tropical soils from pXRF data: a comparison of models via linear regressions and machine learning algorithms. **Soil Research**, v. 61, p. 598-615, 2023.
- FREITAS, M. G. *et al.* Influence of soil sample grain size on energy dispersive X-ray fluorescence analysis: a comparative study case with three spectrometers. **Spectroscopy Letters**, v. 54, n. 7, p. 560-570, 2021.
- GALLHOFER, D. *et al.* The Influence of Spectral Interferences on Critical Element Determination with Portable X-Ray Fluorescence (pXRF). **Minerals**, v. 8, p. 320-336, 2018.
- GU, R. *et al.* Impact of soil water on the spectral characteristics and accuracy of energydispersive X-ray fluorescence measurement. **Analytical Chemistry**, v. 91, n. 9, p. 5858-5865, 2019.
- HANGEN, E. *et al.* Influence of Soil Pore Length upon Portable X-ray Fluorescence Spectrometer Measurements of Elements in Soils. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 143, p. 227-234, 2016.
- HOU, X. *et al.* Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, p. 1-23, 2016.
- ICHIKAWA, S.; NAKAMURA, T. Approaches to solid sample preparation based on analytical depth for reliable X-ray fluorescence analysis. **X-Ray Spectrometry**, v. 45, p. 302-307, 2016.
- JIA, Z. *et al.* Identification of the sources and influencing factors of potentially toxic elements accumulation in the soil from a typical karst region in Guangxi, Southwest China. **Environmental Pollution**, v. 256, 113505, 2020.

- KENNEDY, S.; KELLOOWAY, S. The Application of Portable X-Ray Fluorescence (pXRF) Spectroscopy for Assessing Risk to Human Health at Industrial Sites. **Cambridge University Press**, v. 9, p. 1-15, 2021.
- KRUG, F. J. *et al.* Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar. **Editora Sociedade Brasileira de Química**, 2^oed, p. 590, 2019.
- LAPERCHE, V.; LEMIERE, B. Possible Pitfalls in the Analysis of Minerals and Loose Materials by Portable XRF, and How to Overcome Them. **Minerals**, v. 1, p. 33-58, 2021.
- LEPSCH, F. 19 lições de pedologia. **Oficina de Textos**, ed. 2^o, Câmara Brasileira de Livros. v. 2, p. 310. 2011.
- LUBOS, C. *et al.* Analysing spatio-temporal patterns of archaeological soils and sediments by comparing pXRF and different ICP-OES extraction methods. **Journal of Archaeological Science: Reports**, v. 9, p. 44-53, 2016.
- MATUSIEWICZ, H. Sample Preparation for Inorganic Trace Element Analysis. **Physical Sciences Reviews**, v. 2, 2017.
- MENSIK, L. *et al.* Comparison of the Concentration of Risk Elements in Alluvial Soils Determined by pXRF In Situ, in the Laboratory, and by ICP-OES. **Agronomy**, v. 11. p. 938-951. 2021.
- MIJATOVIC, N. *et al.* Fired pressed pellet as a sample preparation technique of choice for an energy dispersive X-ray fluorescence analysis of raw clays. Elsevier. **Talanta**, v. 252, 123844, 2023.
- PINHEIRO, C. *et al.* Solos do brasil: gênese, classificação e limitações ao uso. **Ciências Exatas e da Terra: Conhecimentos Estratégicos para o Desenvolvimento do País**. Ponta Grossa: Atena. cap. 15, p. 183-199, 2020.
- RESENDE, M. Da rocha ao solo: Enfoque ambiental. **Editora UFLA**, ed^o 1, p. 512, Lavras - MG. 2019.
- RESENDE, M. *et al.* Pedologia: Base para Distinção de Ambientes. **Editora UFLA**, ed. 6^o, p. 378, Lavras –MG, 2014.
- SÁ, R. T. S. *et al.* Detailed characterization of iron-rich tailings after the Fundão dam failure, Brazil, with inclusion of proximal sensors data, as a secure basis for environmental and agricultural restoration. **Environmental Research**, v. 228, 115858, 2023.
- SANTOS, A. Biodisponibilidade relativa e bioacessibilidade de elementos potencialmente tóxicos em solo do quadrilátero ferrífero. 2019, p. 129. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Núcleo de Pesquisas e Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.
- SANTOS, H. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. 5^o ed, 355p. **EMBRAPA**, 2018.
- SANTOS, L. *et al.* Evaluation of Decomposition Procedure to Determine Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, V, and Zn Total Content in Soil Samples. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 45, p. 2495-2501, 2014.
- SILVA, A. *et al.* Portable x-ray fluorescence calibrations: Workflow and guidelines for optimizing the analysis of geological samples. **Chemical Geology**, v. 623, 121395, 2023.

- SILVA, E. *et al.* Advances in Tropical Soil Characterization via Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry. **Soil Science Society of China**, v. 29, 4^oed., p. 468-482, 2019.
- SILVA, S. *et al.* pXRF in tropical soils: Methodology, applications, achievements and challenges. Cap. 1, p. 14-51, 1^oed. Advances in agronomy. Elsevier. 2021.
- SKOOG, D, A. *et al.* Fundamentos de Química Analítica, ed. 9^o. São Paulo: **Cengage Learning**. 2015.
- SKOOG, D. A. *et al.* Fundamentals of analytical chemistry. **Cengage Learning**. 2013.
- STAUFFER, M. Calibration and Validation of Analytical Methods: A Sampling of Current Approaches. Capítulo: 7. **Intechopen**. 2018.
- STOCKMANN, U. *et al.* Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis. **Catena**, v. 139, p. 220-231. 2016.
- TAKAHASHI, G., Sample preparation for X-ray fluorescence analysis, III, Pressed and Loose Powder Methods. **Rigaku Journal**, v. 31, n. 1, p. 26-30, 2015.
- TAVARES, T. R. *et al.* Simplifying Sample Preparation for Soil Fertility Analysis by X-ray Fluorescence Spectrometry. **Sensors**, v. 19, 5066. 2019.
- TAVARES, T. R. *et al.* Analysis of Total Soil Nutrient Content with X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF): Assessing Different Predictive Modeling Strategies and Auxiliary Variables. **AgriEngineering**, v. 5, p. 680-697, 2023.
- TOWETT, E. *et al.* Quantification of total element concentrations in soils using total X-ray fluorescence spectroscopy (TXRF). **Science of The Total Environment**, v. 463-464, p. 374-388, 2013.
- USEPA (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. 1996.
- USEPA-1 (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). Method 6200: field portable x-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. 2007.
- USEPA-2 (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY). Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007.
- WILLIAMS, R. *et al.* pXRF method development for elemental analysis of archaeological soil. School of Health and Life Sciences, Teesside University, Tees Valley, Middlesbrough. **Archaeometry**, v. 62, p. 1145-1163, 2020.
- XUE, S. *et al.* Spatial distribution, environmental risks, and sources of potentially toxic elements in soils from a typical abandoned antimony-smelting site. **Journal of Environmental Sciences**, v. 127, p. 780-790. 2023.
- YAMADA, Y. Sample preparation for X-ray fluorescence analysis. **Rigaku Journal**, v. 30, n. 1, 26-29. 2014.

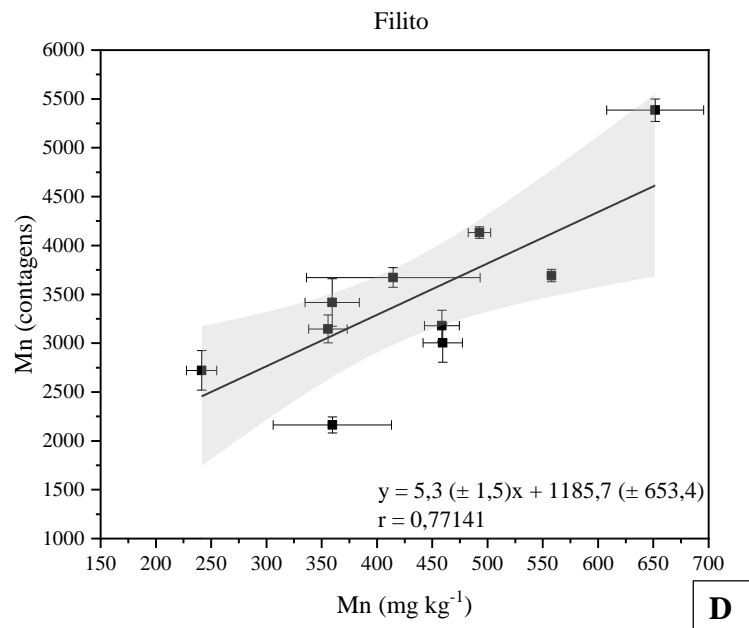
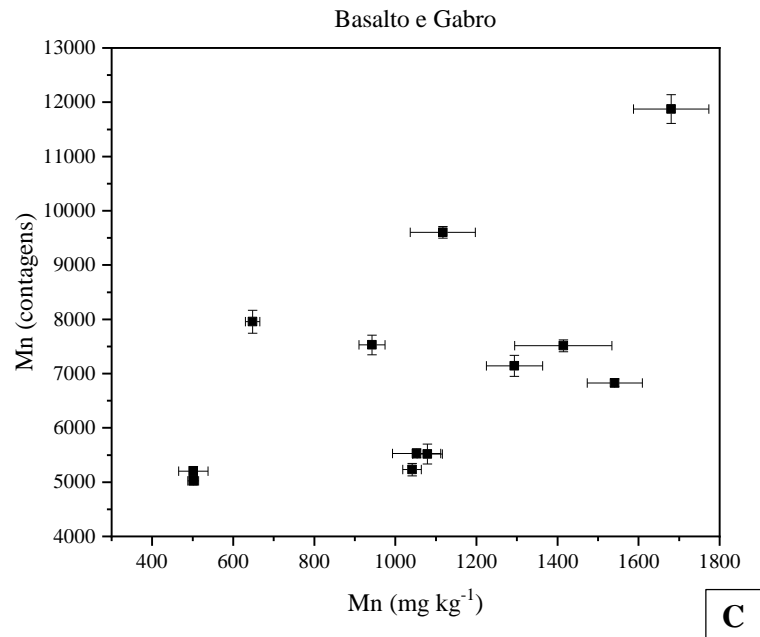
ANEXOS

Figura 7 - Curvas de calibração para o Mn medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (continua)



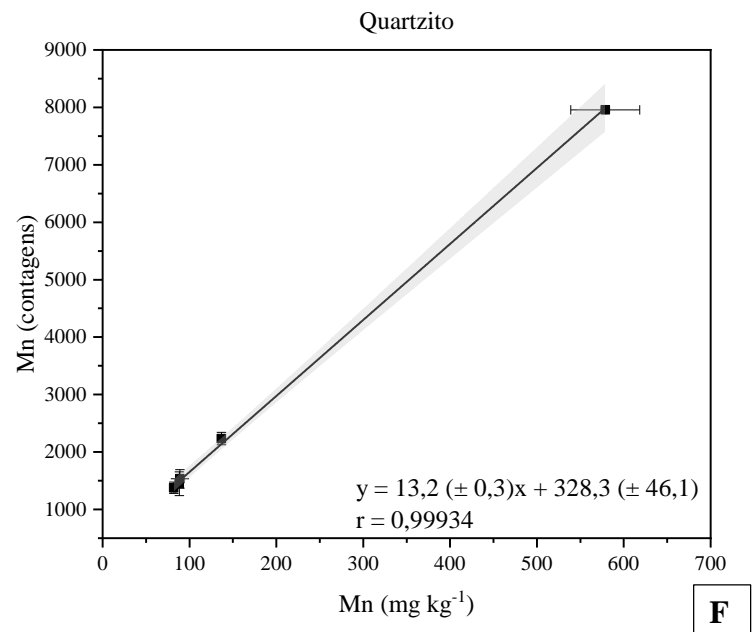
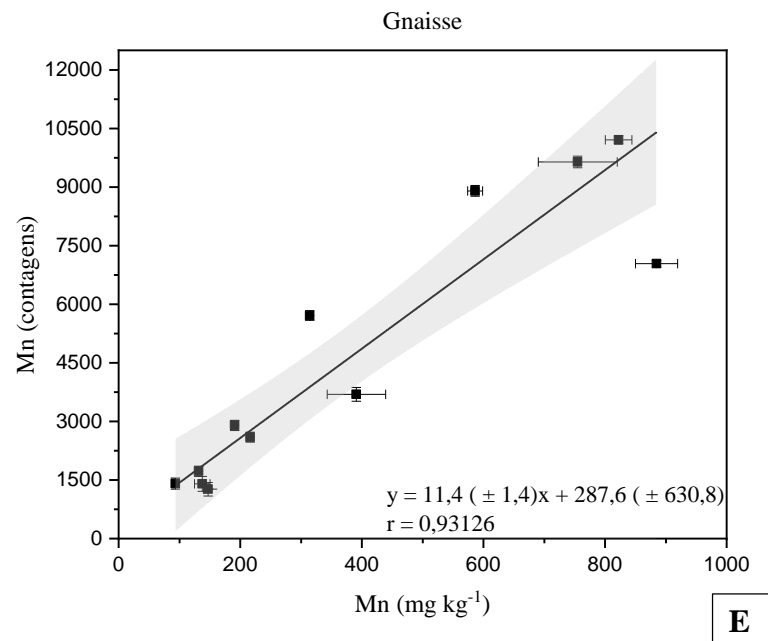
Fonte: Da autora (2023).

Figura 7 - Curvas de calibração para o Mn medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (continua)



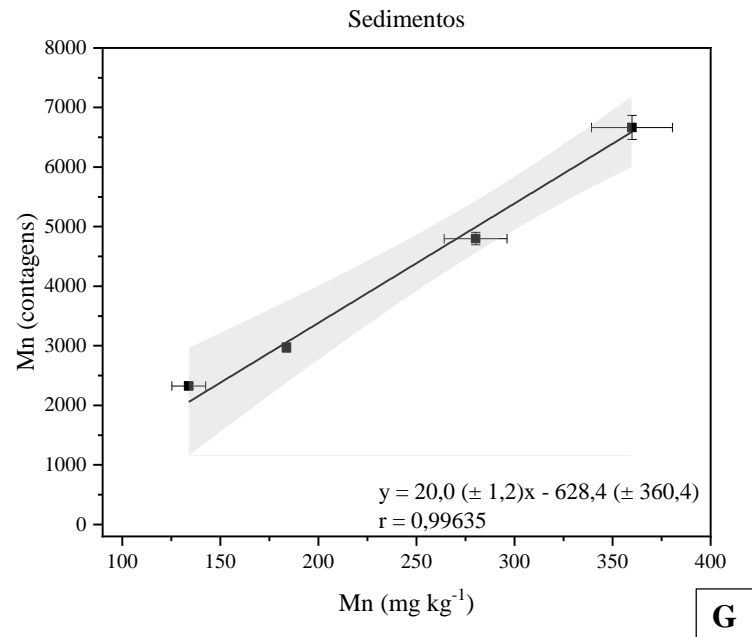
Fonte: Da autora (2023).

Figura 7 - Curvas de calibração para o Mn medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (continua)



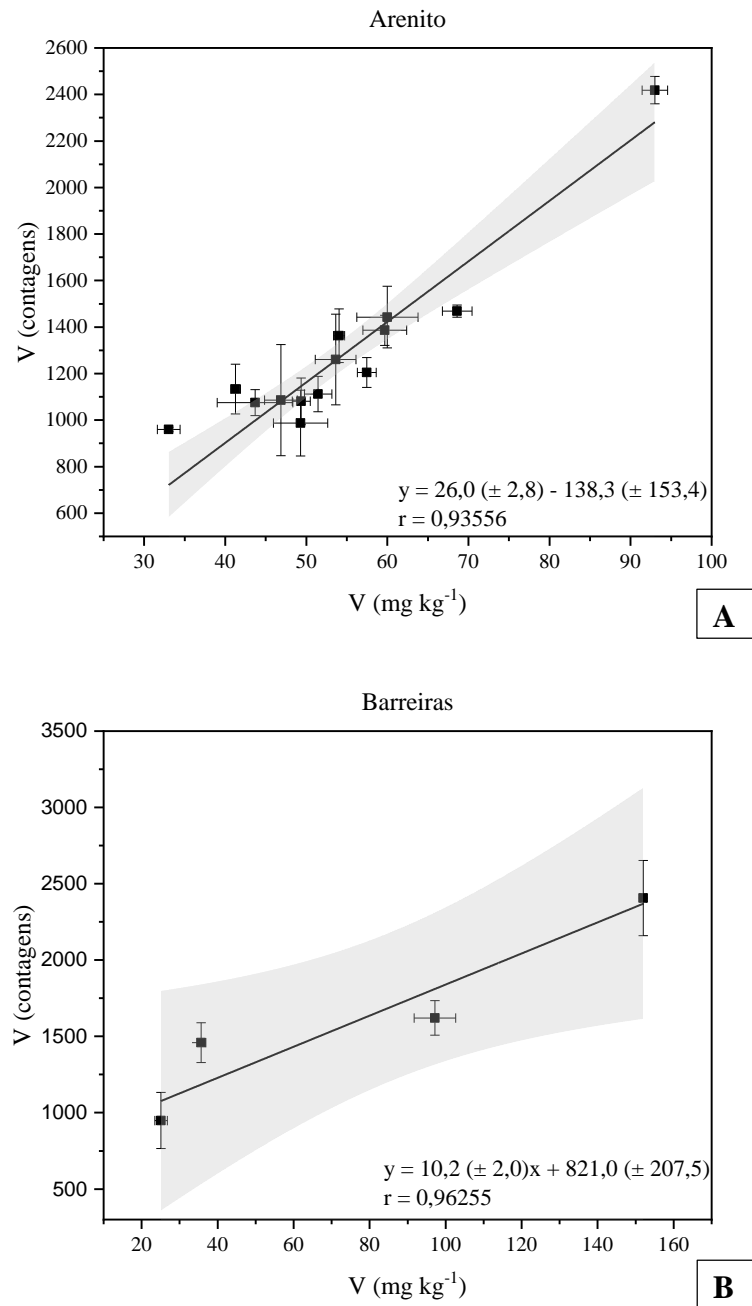
Fonte: Da autora (2023).

Figura 7 - Curvas de calibração para o Mn medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (conclusão)



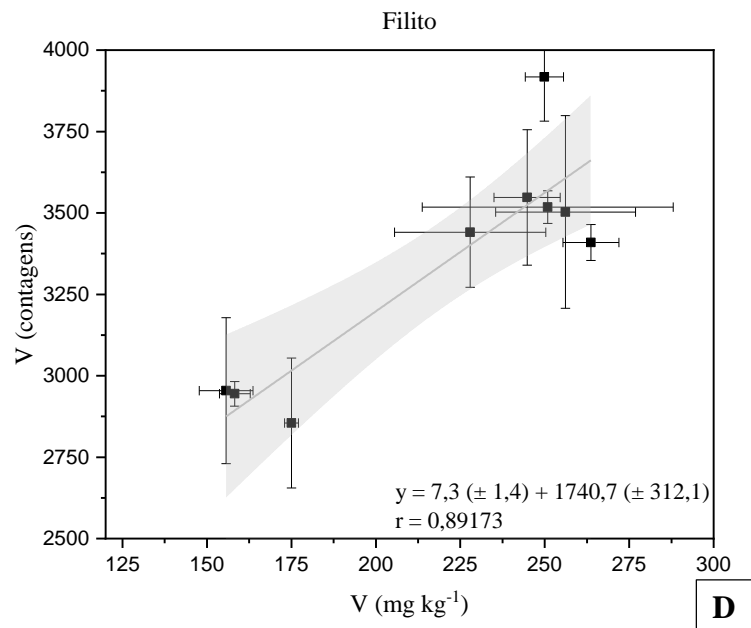
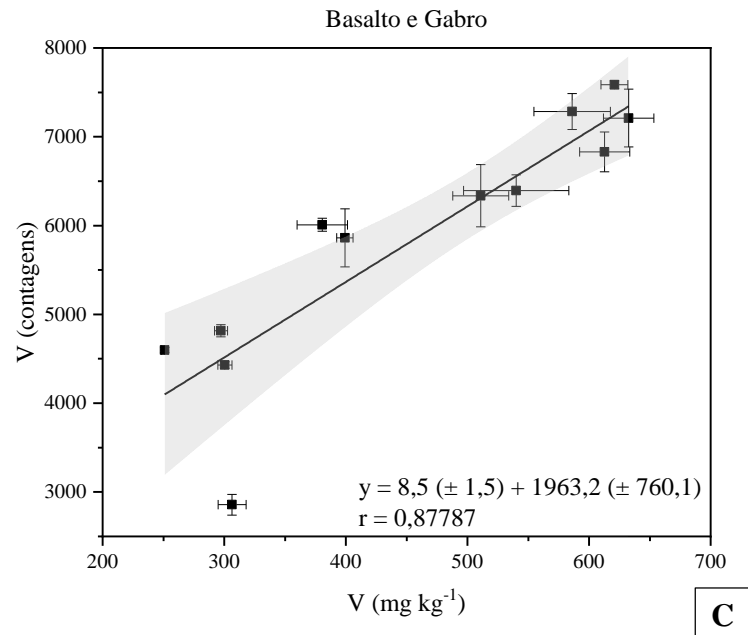
Fonte: Da autora (2023).

Figura 8 - Curvas de calibração para o V medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (continua)



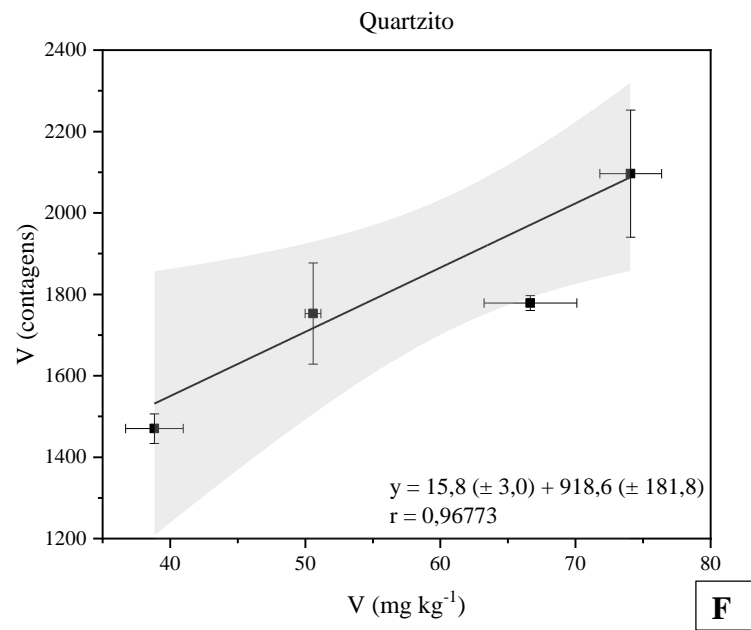
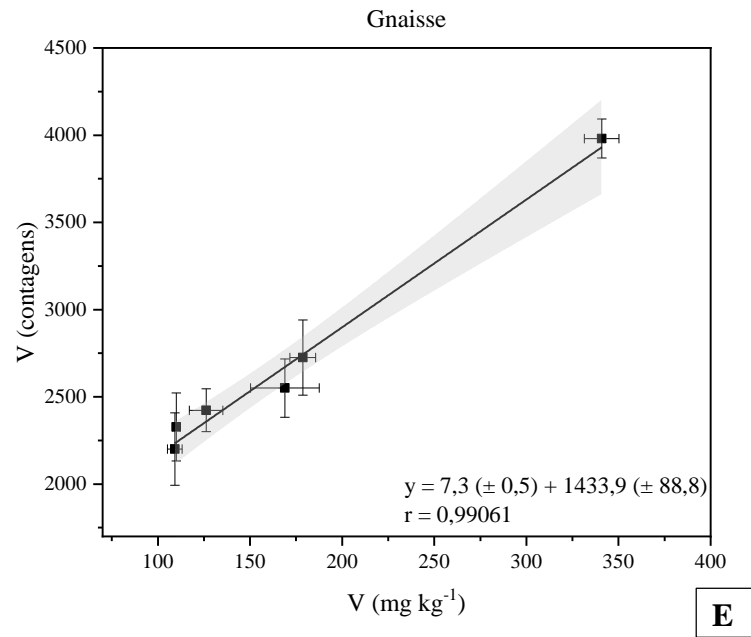
Fonte: Da autora (2023).

Figura 8 - Curvas de calibração para o V medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (continua)



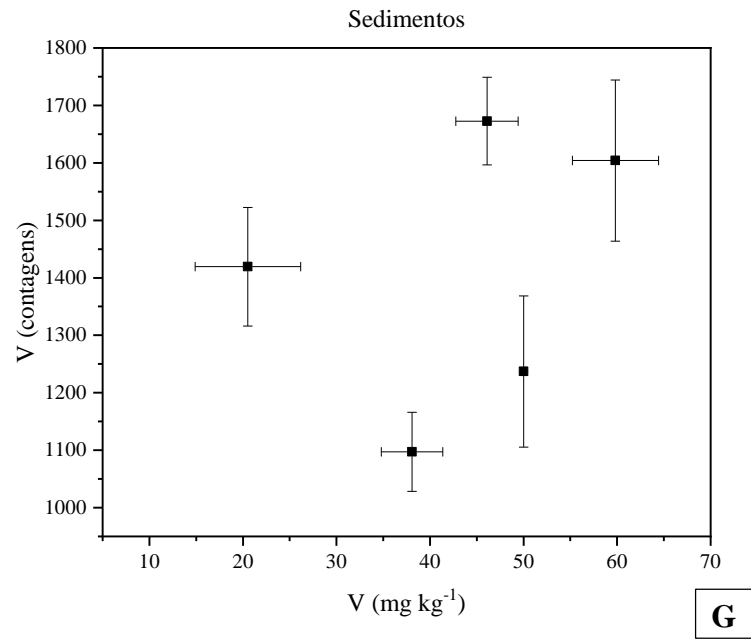
Fonte: Da autora (2023).

Figura 8 - Curvas de calibração para o Mn medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (continua)



Fonte: Da autora (2023).

Figura 8 - Curvas de calibração para o Mn medido por pXRF para cada material de origem usando valores de referência determinados por ICP OES, a, b, c, d, e, f e g (conclusão)



Fonte: Da autora (2023).