



## USO DE ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PORTÁTIL (PXRF) PARA AVALIAÇÃO DE TEORES DE FERRO E MANGANÊS EM AMOSTRAS DE SOLO

Wenceslau G. Teixeira<sup>1</sup>, Gustavo M. Vasques<sup>1</sup> e Júlia Nogueira<sup>2</sup>

*1 - Embrapa Solos, Rio de Janeiro – RJ, gustavo.vasques@embrapa.br*

*2 - Pontifícia Universidade Católica – PUC – Rio de Janeiro - Bolsista Pibic Embrapa Solos, RJ*

### Resumo:

Os espectrômetros de fluorescência de raios X vem sendo utilizados para determinar teores totais de elementos químicos em amostras de rocha, plantas e solos. Algoritmos automáticos permitem detectar a presença e os teores dos elementos químicos nas amostras. O uso de equipamentos de menor potência e portáteis (pXRF), na avaliação de amostras de solo, ainda é pouco estudado. O objetivo deste trabalho foi comparar os teores totais de Ferro e Manganês em amostras de solo. Inicialmente foi feita a avaliação dos teores de Fe e Mn em amostras de solos certificadas com dois algoritmos, posteriormente foram avaliadas diferentes formas de preparo nas estimativas dos teores de Fe e Mn em amostras de um Latossolo Amarelo, os resultados foram comparados com valores de ICP – OES e MS. Há diferenças entre os teores de Fe e Mn estimados pelos algoritmos. Há efeito de concentração quando do peneiramento sem moagem da amostra. De forma global foi observada boa precisão e acurácia nas estimativas de Mn e Fe em amostras de solo.

**Palavras-chave:** *Sensoriamento proximal do solo, geofísica, ICP, Latossolo*

### ***Using portable X ray fluorescence spectrometer to evaluate levels of iron and manganese in soil samples***

X-ray fluorescence spectrometry (XRF) is a well-established analytical technique to determine total contents of chemical elements in rock, plants and soil. The use of automatic algorithms allows determining the presence and amount of the elements in the sample. The use of portable pXRF to evaluate soil sample is still few studied. The goal of this work was to compare the estimative of total Fe and Mn in soil samples. Firstly the Mn and Fe were evaluated in certified soil samples using two automatic algorithms, then different preparation of the samples from a Ferralsols were evaluated and compared with results from ICP – OES and MS. The results show differences in the results by the algorithms and concentration effect when samples are sieved without gridding. In general, way it was observed a good precision and accuracy to estimate Fe and Mn in soil sample using pXRF

**Keywords:** *Proximal soil sensing, Geophysics, ICP, Ferralsol*

### Introdução

A espectroscopia de fluorescência de raios X é uma técnica analítica onde raios X são usados para excitar os átomos dos elementos presente nas amostras em análise. Os elementos atingidos pelos raios X primários liberam raios X secundários (efeito da fluorescência) que podem ser detectados e

analisados. A presença e a quantificação dos elementos presentes numa amostra são relacionadas com a posição e a intensidade do pico em função da energia aplicada. O uso de equipamentos de menor potência e portáteis (pXRF), e com preparo mínimo em amostras de solo, ainda é pouco estudado (Rodrigues et al., 2016; Söderström et al., 2016; Weindorf et al, 2014). As principais vantagens do pXRF são a rapidez, relativa facilidade de manuseio do equipamento no campo e no preparo das amostras no laboratório. Não há alteração das propriedades das amostras, que poderão ser utilizadas em outras análises. A redução de resíduos químicos gerados na abertura das amostras para determinação de teores totais também é uma das vantagens. Amostra de solo, são uma matriz composta de vários elementos em diferentes concentrações, isto torna complexa a quantificação precisa dos elementos componentes (Weindorf et al, 2014; Melquiades e Appoloni, 2004). Na avaliação de amostras de solos, a heterogeneidade das amostras quanto os teores, tamanho e textura das partículas, e a presença de ar e água influenciam os resultados (Melquiades et al, 2011; Kalnicky e Singhvi, 2001). Objetivo deste trabalho foi avaliar os teores de Fe e Mn em amostras de solo avaliados com pXRF com dois algoritmos automáticos e preparo mínimo das amostras (método do pó solto).

## Experimental

As amostras de solo foram avaliadas utilizando um *pXRF Innov-X DP-6000 Delta Premium Handheld XRF Analyzer* (Olympus, EUA), sendo as amostras escaneadas por 180 segundos, em triplicata, com pequena variação da área avaliada por movimentação das amostras. O pXRF utilizado tem algoritmos de calibração internos denominados modos “Soil” e “Geochem”, os elemento de interesse foram o Ferro (Fe) e Managanês (Mn) ambos são estimados com limite de detecção > 10 ppm, a concentração é dada em mg kg<sup>-1</sup> ou %. Foram realizados dois estudos: o primeiro teve como objetivo verificar o efeito dos algoritmos Geochem e Soil nas estimativas de Fe e Mn. Foram utilizadas para este experimento três amostras de solos certificadas do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologias - NIST, do inglês *National Institute of Standards e Technology*, que apresentam teores de Fe e Mn certificados (Tabela 1). Os solos padrões utilizados foram a) NIST Montana 2017a, b) Montana 2017b e c) São Joaquim 2019 (NIST, 2017) as amostras foram previamente prensadas. O segundo estudo, teve como objetivo verificar o efeito do peneiramento sem a moagem. e a comparação dos valores obtidos de amostras com preparo mínimo (peneiramento com malha de 2 e 0,15 mm) com as estimativas de teores totais avaliadas por métodos padrão. Foram selecionadas quatro amostras de solo foram provenientes de um Argissolo Amarelo textura média, com A antrópico, localizado em Iranduba – AM. Estas amostras foram preparadas no modo tradicional de análises de solos para fins de fertilidade do solo, que consiste da secagem ao ar e peneiramento em malha de 2 mm, denominada de Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). Neste estudo, parte da fração (> 2mm) foi novamente destorroadas em gral de ágata e peneiradas em malha de 0,15 mm, com descarte do material retido. As amostras foram adicionadas em pequenos tubos plásticos (Falcon de 15 ml), com leve prensagem e feita a leitura no pXRF com escaneamento das amostras foi feito por 180 segundo em triplicata. As estimativas dos teores de Fe e Mn foram realizadas nos modos Geochem e Soil de forma independente. Estas amostras foram também analisadas quanto aos teores de Fe e Mn por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP - OES) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP – MS). A digestão das amostras foi realizada com água régia. Estas análises foram realizadas no Laboratório Geosol em Belo Horizonte.

## Resultados e Discussão

Os teores de Fe foram superestimados no modo *Geochem* em cerca de 14 -16% nas três amostras analisadas, e no modo *Soil* houve uma subestimativa com recuperação dos valores certificados entre 70 - 92%. Para os teores de Mn, as estimativas foram mais precisas, com ambos os modos subestimando os valores certificados, mas recuperação dos valores foi entre 92 – 94 % no modo *Geochem* e no modo *Soil* entre 85 – 95 % (Tabela 1). Os desvios padrões foram baixos em ambos elementos nos dois algoritmos, indicando boa precisão (repetibilidade) das avaliações e a relativa homogeneidade do preparo, dado que as amostras foram movidas entre as repetições. A variação da acurácia provavelmente se deve a interferências na interpretação dos picos de intensidade pelos algoritmos, a presença de picos espúrios ou picos muito próximos (*pile-up*) que cria interferências e dificulta sua quantificação (McLaren et al., 2011; Neiva e Dron, 2008). A heterogeneidade de elemento numa amostra de solo, torna extremamente complexo estimativas precisas dos teores, portanto estudos com necessidade de grande acurácia deverão ter calibrações específicas, e a verificação manual dos picos de intensidade dos elementos nos diferentes feixes avaliados. Previamente a este experimento, nós utilizamos, sem sucesso, diferentes filmes plásticos para a cobertura das amostras. Isto causou interferências de interpretação, levando a resultados negativos, quando os valores determinados nos diferentes plásticos testados era subtraído dos resultados obtidos com o plástico + amostra. A dificuldade com o uso de filmes plásticos para a cobertura das amostras nas avaliações com pXRF foi também relatada por Kilbride et al., (2006).

**Tabela 1 – Avaliação dos teores de Ferro e Manganês em amostras de solos certificadas (NIST) nos módulos de interpretação *Geochem* e *Soil* usando Fluorescência de raios X portátil (pXRF)**

Sample / NIST	Geochem	Soil	Geochem	Soil
Mm	----- Mn [ g kg-1] -----		----- Fe [% ] -----	
Montana 1 – 2710 a	2007 ± 38	2041 ± 7	5,01 ± 0,02	3,97 ± 0,01
Valores certificados	2140 ± 60		4,32 ± 0,08	
Montana 2 – 2170 b	623 ± 24	575 ± 3	3,27 ± 0,02	1,98 ± 0,00
Valores certificados	675 ± 18		2,81 ± 0,04	
São Joaquim - 2709 a	505 ± 21	469 ± 3	3,83 ± 0,02	2,38 ± 0,00
Valores certificados	529 ± 18		3,36 ± 0,07	

O equipamento pXRF utilizado foi um Delta Premium Olympus com tudo de Ródio e tempo de leitura de 180 segundos.

A comparação entre os resultados com as amostras peneiradas em malha de 2,00 e 0,15 mm evidenciaram um efeito de concentração dos teores do Fe e do Mn, com teores maiores nas amostras peneiradas na menor malha (Tabela 2). Estes resultados, provavelmente, se devem ao Fe e Mn comporem óxidos presentes nas frações mais finas do solo (argila). As amostras peneiradas não foram previamente moídas, apenas destorroadas, sendo que parte solo ficou retido na peneira, e foi descartado. O material descartado era constituído principalmente de grãos de quartzo, o que levou a uma concentração percentual da fração argila. Estes resultados indicam a necessidade de moagem, e que toda a amostra passe na peneira. As comparações entre os teores de Fe pelos métodos testados apresentam uma boa concordância, em especial entre os teores de Fe avaliados por ICP OES e – pXRF no modo *Soil*. Entretanto, foi observada uma grande discrepância entre os teores de Fe nas amostras (Protocolo 2300 e 2301) entre a estimativas feitas pelo ICP, sendo os valores estimados de Fe no MS maiores que 50% dos valores estimados pelo OES. Os Latossolos mesmo os Amarelos,

apresentam uma elevada concentração de minerais de Fe predominantemente na forma de óxidos de ferro (goetita). A composição mineralógica e os teores de óxidos de ferro da área de onde foram provenientes as amostras (Iranduba – AM), foi determinada por Macedo (2014) que apresentou resultados com os teores de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 5 - 9% e MnO entre 0,02 – 0,07 %, com boa concordância com os teores de Fe e Mn estimados pelo pXRF. Os resultados dos teores de Mn nas duas avaliações por ICP OES e MS apresentam valores semelhantes, os baixos teores de Mn neste solo são próximos aos limites de detecção deste elemento para estes métodos (>100 ppm). Considerando os resultados de ICP como mais próximos os valores reais de Mn, o modo *Geochem* apresentou resultados mais próximos dos valores avaliados (Tabela 2), indicando este algoritmo ser mais acurado para identificação deste elemento em amostras de solo. Discrepâncias podem ser devidas a umidade da amostra na sua determinação, nós já observamos uma grande variação dos resultados, numa avaliação no campo, entre amostras secas e molhadas. O efeito da umidade das amostras nas estimativas de teores por XRF foi discutido por Melquiades e Appoloni (2014). De forma geral a técnica do pXRF é promissora para estimativas de teores de Fe e Mn em amostras de solo, com preparo mínimo em amostras peneiradas > 2mm e levemente prensadas.

**Tabela 2 – Análises de teores totais de ferro (Fe) e manganês (Mn) em amostras de solos avaliadas com fluorescência de raios X, peneiradas em malha de 2mm e 0,15 mm e com ICP – OES / MS**

Modulo/ Malha mm	Geochem -----Mn [ g kg-1] -----	Soil	Geochem -----Fe [ g kg-1] -----	Soil
Argissolo Amarelo A antrópico (Terra Preta de Índio) – Iranduba – AM – Coleta 0-20 cm – Prot.2235				
2,00	477±20	350±2	4,8 ± 0,02	3,6 ± 0,01
0,15	693±24	545±2	7,1 ± 0,04	5,4 ± 0,01
ICP - OES / MS	400 / 400		3,3 / 3,4	
Argissolo Amarelo A antrópico (Terra Preta de Índio) – Iranduba – AM – Coleta 20-40 cm – Prot. 2236				
2,00	410±19	188±1	6,6 ± 0,03	4,6 ± 0,01
0,15	423±20	291±2	8,9 ± 0,05	7,9 ± 0,01
ICP - OES / MS	300 / 400		4,3 / 4,5	
Argissolo Amarelo A antrópico (Terra Preta de Índio) – Iranduba – AM – Coleta 60-80 cm - Prot. 2238				
2,00	139±16	1±1	8,1 ± 0,04	6,4 ± 0,01
0,15	144±17	10±2	10,2 ± 0,05	9,3 ± 0,01
ICP - OES / MS	100 / 100		5,1 / 5,4	
Argissolo Amarelo A antrópico (Terra Preta de Índio) – Iranduba – AM – Coleta 0-20 cm – Prot 2300				
2,00	116±14	20±0	3,9 ± 0,0173	2,6 ± 0,01
0,15	189±17	69±1	6,7 ± 0,03	5,2 ± 0,01
ICP - OES / MS	100 / 200		3,3 / 5,0	
Argissolo Amarelo A antrópico (Terra Preta de Índio) – Iranduba – AM – Coleta 20-40 cm – Prot. 2301				
2,00	96±14	6±1	5,1 ± 0,02	3,7 ± 0,01
0,15	156±17	32±1	7,1 ± 0,03	5,7 ± 0,01
ICP - OES / MS	100 / 100		3,7 / 6,5	

## Conclusões

A avaliação dos teores de Fe e Mn em amostras de solos certificadas apresentou boa recuperação dos valores certificados com a utilização do pXRF.

O preparo das amostras em peneiras deverá ser precedido de moagem para que toda a amostra passe pela malha.

O pXRF pode ser utilizado com boa precisão e relativa acurácia nas estimativas de teores de Fe e Mn em amostras de solo.

Os algoritmos de interpretação devem ser utilizados com parcimônia, pois não apresentam valores com a mesma precisão para os diferentes elementos.

Há necessidade de avanços nos estudos e implementação de algoritmos e calibrações específicas para amostras de solo. A interpretação manual dos picos nos diferentes feixes poderá levar a identificação dos elementos interferentes nas predições dos elementos de interesse.

### **Agradecimentos**

Ao apoio financeiro da Embrapa (Projeto MP3 03.12.10.002.00.00) e ao CNPq pela bolsa de IC para a graduanda – Júlia Nogueira.

### **Referências Bibliográficas**

Kalnicky, D. J.; Singhvi R. 2001. Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials*. 83:93-122.

Kilbride, C.; Poole J.; Hutchings, T. R. 2006. A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses. *Environmental Pollution*. 143: 16-23.

McLaren, T. I.; Guppy, C. N.; Tighe, M. K.; Forster N.; Grave, P.; Lisle, L. M. 2011. Rapid, nondestructive total elemental analysis of vertisol soils using portable X-ray fluorescence. *Soil Science Society of America Journal* 76 (4), 1436-1445

Melquiades, F. L.; Bastos, R. O.; Biasi, G. E.; Parreira, P. S.; Appoloni, C. R. 2011. Granulometry and moisture influence for in situ soil analysis by portable EDXRF. In V. R. Vanin (Ed.), *AIP Conference Proceedings*. 1351(1), 317-320.

Melquiades, F. L.; Appoloni, C. 2004 Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 262(2), 533-541.

Neiva, A. C.; Dron, J. 2008. Caracterização de bens culturais por espectroscopia de fluorescência de raios X. 2008. *Revista CPC*, 188-197

NIST - NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGY. Certificate of Analysis Standard Reference Material® NIST 2017a, NIST 2017b, NIST 2019. Disponível em: <https://www.nist.gov/>. Acesso em: 10 maio. 2017

Söderström, M., Eriksson J., Isendahl C., Schaan D. P., Stenborg P., Rebellato, L., Piikiki, K. 2016 Sensor mapping of Amazonian Dark Earths in deforested croplands. *Geoderma* 281, 58-68

---

Weindorf, D.C., Bakr, N., Zhu, B. 2014. Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. *Advances in Agronomy*. 128, 1-45