



MEDIÇÃO *IN SITU* E PREDIÇÃO DE ELEMENTOS QUÍMICOS DO SOLO USANDO ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Gustavo M. Vasques¹, Wenceslau G. Teixeira¹, Sílvia R. L. Tavares¹ e Hugo M. Rodrigues² (IC)

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

2 - Universidade Federal Fluminense – UFF, Niterói – RJ

Resumo: Para aumentar a eficiência de tempo e custo do monitoramento ambiental, minimizando a coleta e análise de amostras em laboratório, o objetivo do trabalho foi testar o uso de um espectrômetro de fluorescência de raios X portátil (pXRF) para medir *in situ* os teores de elementos químicos do solo (Fe, Mn, Zn e Pb) e prever seus respectivos teores medidos em laboratório. Em uma área de 3,4 ha sob pastagem em Seropédica, RJ, os teores dos elementos foram medidos em 130 pontos em 0-10 cm *in situ* usando pXRF e em laboratório usando ICP-OES e outros métodos. Foram comparados modelos lineares e não-lineares para a predição dos teores dos elementos medidos em laboratório em função dos seus teores medidos por pXRF. Os modelos obtiveram R^2 de: Fe ~ 0,9 > Mn ~ 0,7 > Pb ~ 0,7 > Zn ~ 0,6, sendo o Fe e o Mn os elementos de maior teor no solo. O método expedito de campo usando pXRF permite prever o teor de Fe medido em laboratório com alta qualidade e dos demais elementos com qualidade moderada.

Palavras-chave: *Sensoriamento proximal do solo, Geofísica, ICP-OES.*

In situ measurement and prediction of soil chemical elements using an X-ray fluorescence spectrometer

Abstract: Laboratory-measured soil Fe, Mn, Zn and Pb (130 sites; 0-10 cm) were predicted from *in situ* pXRF measurements with moderate to high quality ($R^2 \sim 0.6-0.9$), expediting soil screening and monitoring.

Keywords: *Proximal soil sensing, Geophysics, ICP-OES.*

Introdução

A medição de elementos químicos para fins de monitoramento do solo e monitoramento ambiental geralmente requer a coleta de amostras e sua análise em laboratório usando métodos padrão, sendo esse processo demorado e oneroso. Entre os métodos consagrados para medição de teores totais (ou pseudo-totais) de elementos químicos, a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*; ICP-OES) é um dos mais aceitos e permite obter medidas de teores na ordem de partes por milhão.

No entanto, a medição via ICP-OES requer que os constituintes do solo (minerais e orgânicos) sejam primeiro quebrados e os seus elementos químicos individualizados e extraídos para solução para que esta, então, possa ser analisada no equipamento. Esse processo, chamado de abertura ou dissolução da amostra, utiliza reagentes químicos, muitas vezes ácidos fortes, gerando resíduos que precisam ser tratados e descartados adequadamente para minimizar o risco ambiental. Além disso, em alguns métodos a abertura da amostra é feita em forno de micro-ondas, consumindo muita energia. Por exemplo, o método 3051A da United States Environmental Protection Agency de digestão de amostras de solo (US EPA 2007), usado como método de referência no presente trabalho, faz uso de ácidos fortes e forno de micro-ondas. Outros métodos usados para análise de rotina de amostras de solo também geram resíduos e muitas vezes são demorados, podendo levar muitas horas.

Alternativamente, existem equipamentos portáteis que medem propriedades químicas/físicas do solo e, por princípio físico ou inferência estatística, medem ou estimam os teores de elementos químicos e/ou outros constituintes do solo sem a necessidade de reagentes químicos ou da destruição das amostras de solo, podendo ser usados diretamente no campo. Esses equipamentos, também chamados de sensores proximais (devido à forma de medição somente encostando no alvo ou estando próximo a ele), estão ganhando destaque para a quantificação de atributos químicos e físicos de solos, rochas, água, plantas, animais, e de seus subprodutos. No entanto, no Brasil, na área ambiental e, especificamente, na ciência do solo, existem pouquíssimos trabalhos usando sensores proximais para a caracterização de solos e quantificação de seus atributos no campo (por exemplo, Rodrigues e Vasques 2016; Machado et al. 2006).

O uso de espectrômetros de fluorescência de raio X portáteis (pXRF) nas ciências ambientais ainda é incipiente, sendo que não se conhece trabalhos usando esse equipamento nas ciências ambientais no Brasil. No exterior, o pXRF já foi usado para medir metais pesados (Ridings, Shorter e Smith 2000; Wu et al. 2012) e cálcio do solo (Zhu e Weindorf 2009), bem como para estimar o pH do solo (Sharma et al. 2014), além de outros atributos, em função dos múltiplos elementos medidos por esse sensor.

Diante do exposto, com o intuito de reduzir ou mesmo suprimir a necessidade de coleta, transporte, preparo e análise em laboratório de amostras de solo, o objetivo do trabalho foi testar a viabilidade do uso de um sensor pXRF para medir *in situ* os teores de Fe, Mn, Zn e Pb do solo e para prever seus respectivos teores medidos em laboratório por métodos de análise consagrados.

Experimental

O estudo foi realizado em uma área sob pastagem (*Panicum maximum* Jacq.) de 3,4 ha, em Seropédica, RJ, situada sobre uma vertente representativa da região, com uma topossequência de Argissolos a Planossolos da parte mais elevada para a mais baixa. Geologicamente, a área situa-se na região do Complexo do Litoral Fluminense (gnaisse e intrusões de rochas basálticas e rochas alcalinas) e da Formação Piranema (sedimentos flúvio-lacustres do Quaternário).

Foram obtidas 105 observações para calibração dos modelos de predição em pontos amostrais dispostos sobre uma malha de 20 x 20 m, e outras 25 observações em pontos alocados por hipercubo latino condicionado (Minasny e McBratney 2006) para validação independente dos modelos. Em todos os pontos amostrais, foram abertas minitrincheiras de 20 cm de profundidade e coletadas amostras de solo a 0-10 cm. Na parede da minitrincheira, foram medidos também a 0-10 cm os teores de Fe, Mn, Zn e Pb usando o pXRF Innov-X DP-6000 Delta Premium Handheld XRF Analyzer (Olympus Scientific Solutions Americas Inc., Waltham, EUA). As leituras foram realizadas no modo "Soil" usando três feixes de radiação, tomando medições de 30 segundos em cada feixe.

No laboratório, foram medidos os teores dos mesmos elementos químicos usando ICP-OES. Para tal, as amostras foram abertas usando o método 3051A (US EPA 2007), que consiste na digestão das amostras em solução de HCl + HNO₃ em forno de micro-ondas e, em seguida, foram analisadas no espectrômetro Optima 8300 (163-782 nm; PerkinElmer, Inc., Waltham, EUA). Devido à importância do Fe na constituição do solo, o teor de "Fe extraível por ácido sulfúrico" (Fe_AS) foi medido por extração usando solução de H₂SO₄ + HCl + HNO₃ e o teor de "Fe extraível por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio" (Fe_DCB) foi medido por extração usando solução de Na₂S₂O₄ + Na₃C₆H₅O₇.2H₂O + NaHCO₃. O Fe_AS é a fração que mais se aproxima do teor total de Fe entre os métodos de extração utilizados, enquanto o Fe_DCB corresponde ao Fe pedogênico, ou seja, ao Fe neoformado no perfil do solo, presente nas formas cristalina e não-cristalina.

Após o cálculo das estatísticas descritivas das variáveis, modelos de predição foram ajustados para cada elemento químico, a partir das 105 observações de calibração, para estimar os teores desse elemento medidos em laboratório em função dos seus respectivos teores medidos *in situ* usando pXRF. Para isso, foram comparados quatro modelos de predição (Tabela 1), cujos

parâmetros foram ajustados por mínimos quadrados ordinário, ou mínimos quadrados amortecido (Levenberg 1944; Marquardt 1963) no caso do modelo sigmoidal. A qualidade de ajuste dos modelos foi avaliada pelo coeficiente de determinação (R^2 ; Tabela 1), enquanto a sua qualidade preditiva foi avaliada pelo erro médio (EM; Tabela 1) e pela raiz do erro quadrático médio (REQM; Tabela 1), calculados a partir das 25 observações de validação. O melhor modelo de predição para cada elemento foi selecionado em função desses índices de erro e da simplicidade do modelo.

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

Modelos de predição	Índices de ajuste do modelo e de erro de predição
Linear: $y = a_1 + a_2 \cdot x$	Coeficiente de determinação: $R^2 = \frac{\sum(\hat{y} - \bar{y})^2}{\sum(y - \bar{y})^2}$
Quadrático: $y = a_1 + a_2 \cdot x + a_3 \cdot x^2$	Erro médio: $EM = \frac{\sum(y - \hat{y})}{n}$
Cúbico: $y = a_1 + a_2 \cdot x + a_3 \cdot x^2 + a_4 \cdot x^3$	Raiz do erro quadrático médio: $REQM = \sqrt{\frac{\sum(y - \hat{y})^2}{n}}$
Sigmoidal: $y = \frac{a_1}{1 + e^{-a_2 \cdot (x - a_3)}}$	

y e x , valores observados das variáveis dependente e independente, respectivamente; $a_1 \dots a_4$, parâmetros de ajuste, ou coeficientes, dos modelos; \hat{y} , valores preditos; \bar{y} , valor médio de y ; n , número de observações.

Resultados e Discussão

As estatísticas descritivas das variáveis são mostradas na Tabela 2 e os resultados de ajuste dos modelos e de predição nas 25 observações de validação constam na Tabela 3. Alguns elementos não somaram 130 observações porque tiveram valores medidos que, ou ficaram abaixo do limite de detecção do método analítico, ou foram removidos da análise por serem valores atípicos (*outliers*). Os modelos de predição obtiveram R^2 variando de 0,60 (Zn) a 0,91 (Fe) e, exceto para o Fe_DCB, eles subestimaram ($EM > 0$), em média, os teores de todos os elementos no grupo de validação. O modelo quadrático produziu as melhores predições para o Fe, independentemente do método de laboratório. No entanto, para os outros elementos, os índices de erro foram muito similares entre os modelos testados. A Fig. 1 mostra a forma da relação entre os teores medidos em laboratório e por pXRF para cada elemento, bem como a curva de calibração obtida pelo melhor modelo de predição.

Tabela 2 – Estatísticas descritivas dos teores de elementos químicos do solo.

Elemento	n_c/n_v	Mínimo	Máximo	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria
Fe_ICP (mg kg ⁻¹)	105/25	1307	23070	8651	8544	4943	0,35
Fe_AS (mg kg ⁻¹)	105/24	6993	55944	19754	18182	9492	1,16
Fe_DCB (mg kg ⁻¹)	105/25	463	21800	6257	5095	4705	0,77
Fe_XRF (mg kg ⁻¹)	105/25	1708	53962	14282	12758	9346	1,55
Mn_ICP (mg kg ⁻¹)	105/23	24	778	178	147	131	2,27
Mn_XRF (mg kg ⁻¹)	105/23	53	945	235	209	149	1,96
Zn_ICP (mg kg ⁻¹)	94/25	1,1	41,5	13,9	12,2	8,6	0,90
Zn_XRF (mg kg ⁻¹)	94/25	2,9	40,4	17,2	17,3	8,0	0,40
Pb_ICP (mg kg ⁻¹)	89/25	1,7	19,1	7,9	7,6	3,2	0,62
Pb_XRF (mg kg ⁻¹)	89/25	4,1	26,0	12,4	12,7	4,6	0,26

_ICP, medido por ICP-OES; _AS, extraível por ácido sulfúrico; _DCB, extraível por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; _XRF, medido por pXRF; n_c , número de observações de calibração; n_v , número de observações de validação.

Entre os elementos estudados, aqueles com maior teor no solo são o Fe e o Mn (Tabela 2), o que possivelmente explica eles atingirem os maiores R^2 , já que seus teores contribuem mais nas emissões de fluorescência de raio X do solo, medidas pelo pXRF, e nas emissões eletromagnéticas nas regiões do visível e ultravioleta, medidas por ICP-OES. No caso do Fe, o pXRF teria o

potencial de substituir a coleta e análise de amostras de solo em laboratório para uma gama de aplicações.

Tabela 3 – Resultados de ajuste dos modelos e de predição nas 25 observações de validação, com o melhor modelo de predição para cada elemento indicado em negrito e itálico.

Elemento	Modelo	R ²	EM	REQM	Elemento	Modelo	R ²	EM	REQM
Fe_ICP (mg kg ⁻¹)	Linear	0.83	858	2011	Mn_ICP (mg kg ⁻¹)	Linear	0.70	21	54
	Quadrático	0.91	931	1577		Quadrático	0.70	20	54
	Cúbico	0.91	953	1589		Cúbico	0.70	22	54
	Sigmoidal	0.90	873	1731		Sigmoidal	0.68	13	53
Fe_AS (mg kg ⁻¹)	Linear	0.91	1729	3373	Zn_ICP (mg kg ⁻¹)	Linear	0.60	4.7	6.8
	Quadrático	0.91	1777	3366		Quadrático	0.61	4.4	7.0
	Cúbico	0.91	1659	3502		Cúbico	0.61	4.4	7.0
	Sigmoidal	0.92	1587	3659		Sigmoidal	0.61	4.2	7.0
Fe_DCB (mg kg ⁻¹)	Linear	0.86	-637	1478	Pb_ICP (mg kg ⁻¹)	Linear	0.66	1.3	2.3
	Quadrático	0.88	-597	1166		Quadrático	0.66	1.3	2.3
	Cúbico	0.88	-627	1190		Cúbico	0.66	1.3	2.3
	Sigmoidal	0.87	-798	1377		Sigmoidal	0.66	1.2	2.3

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

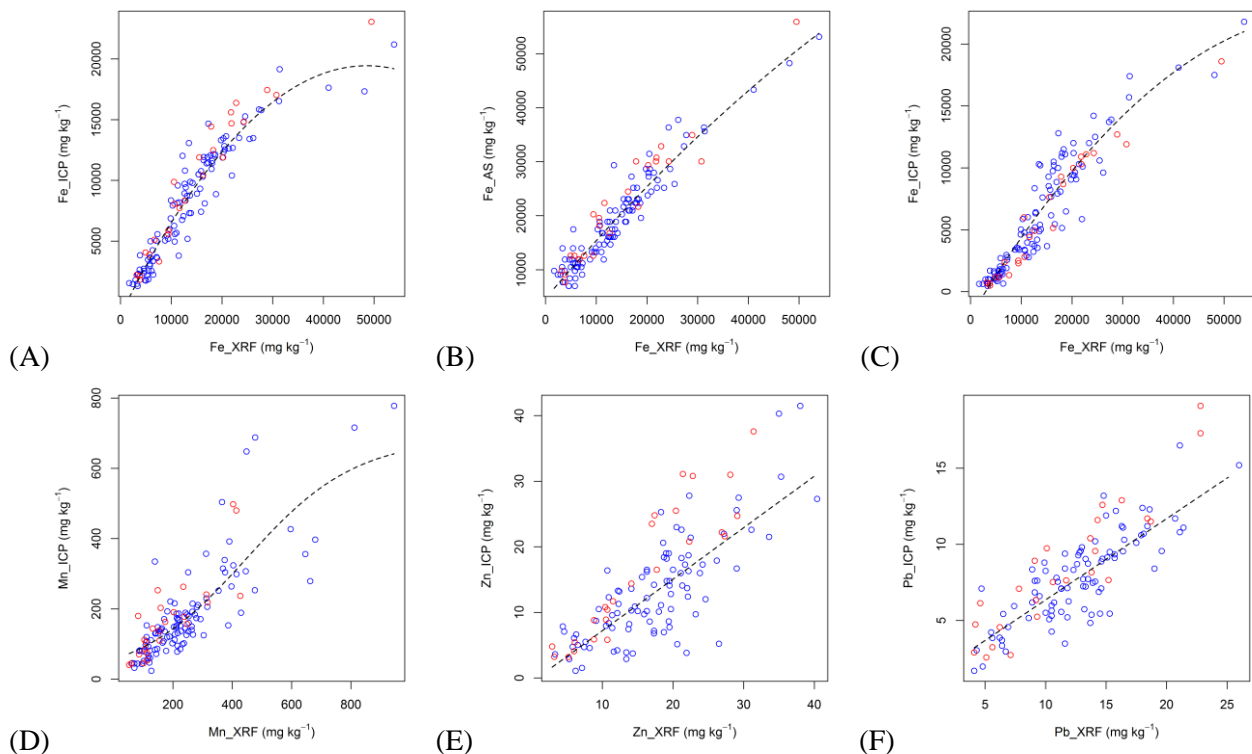


Figura 1 – Gráficos de dispersão dos teores de Fe (A, B e C), Mn (D), Zn (E) e Pb (F) do solo medidos em laboratório em função dos seus respectivos teores medidos por pXRF. Observações de calibração em azul e de validação em vermelho. _ICP, medido por ICP-OES; _AS, extraível por ácido sulfúrico; _DCB, extraível por ditonito-citrato-bicarbonato de sódio; _XRF, medido por pXRF.

No caso dos outros elementos (Mn, Zn e Pb), o pXRF poderia ser empregado em situações em que não é preciso prever os teores absolutos dos elementos, como, por exemplo, para caracterizar as suas variações relativas, já que os modelos explicaram a maior parte da variância dos teores medidos em laboratório ($R^2 > 0,50$), além de terem sido observadas correlações positivas, de

moderadas a fortes, entre os teores medidos em laboratório e os medidos por pXRF. O tempo e o modo de medição empregados no pXRF poderiam ser manipulados buscando melhorar a qualidade das predições, no entanto o custo maior de tempo e esforço não necessariamente levaria a melhores predições para todos os elementos (Kilbride, Poole e Hutchings 2006) e se oporia ao princípio do presente trabalho, que é justamente obter bons resultados com o mínimo tempo e esforço.

Conclusões

O método expedito de campo usando pXRF permite predizer o teor de Fe medido em laboratório com alta qualidade e os de Mn, Zn e Pb com qualidade moderada. As correlações positivas, de moderadas a fortes, observadas entre os teores medidos em laboratório e os medidos por pXRF permitem caracterizar a variação relativa desses elementos, dando suporte ao monitoramento do solo e ambiental para fins de uso, manejo e conservação do agroecossistema.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

- Kilbride, C., J. Poole, e T. R. Hutchings. 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. doi:10.1016/j.envpol.2005.11.013.
- Levenberg, Kenneth. 1944. "A method for the solution of certain non-linear problems in least squares." *Quarterly of Applied Mathematics* 2: 164-168. doi:10.1090/qam/10666.
- Machado, Pedro L. O. A., Alberto C. C. Bernardi, Luís I. O. Valencia, José P. Molin, Leandro M. Gimenez, Carlos A. Silva, Aluísio G. Andrade et al. 2006. "Mapeamento da condutividade elétrica e relação com a argila de Latossolo sob plantio direto." *Pesquisa Agropecuária Brasileira* 41: 1023-1031. doi:10.1590/S0100-204X2006000600019.
- Marquardt, Donald W. 1963. "An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters." *Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics* 11: 431-441. doi:10.1137/0111030.
- Minasny, Budiman, e Alex B. McBratney. 2006. "A conditioned Latin hypercube method for sampling in the presence of ancillary information." *Computers & Geosciences* 32: 1378-1388. doi:10.1016/j.cageo.2005.12.009.
- Ridings, M., A. J. Shorter, e J. B. Smith. 2000. "Strategies for the investigation of contaminated sites using field portable X-ray fluorescence (FPXRF) techniques." *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 31: 1785-1790. doi:10.1080/00103620009370537.
- Rodrigues, Hugo M., e Gustavo M. Vasques. 2016. "Propriedades eletromagnéticas mostram potencial para mapear atributos do solo correlacionados em R." Trabalho apresentado no *Seminário Internacional de Estatística com R, Niterói, 10-11 de maio*.
- Sharma, Aakriti, David C. Weindorf, Titus Man, Abdalsamad A. A. Aldabaa, e Somsubhra Chakraborty. 2014. "Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH)." *Geoderma* 232-234: 141-147. doi:10.1016/j.geoderma.2014.05.005.
- US EPA (United States Environmental Protection Agency). 2007. *SW-846 Test Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils*. rev 1. Washington: US EPA.
- Wu, Cheng-Mau, Hung-Teh Tsai, Kai-Hsing Yang, e Jet-Chau Wen. 2012. "How reliable is X-ray fluorescence (XRF) measurement for different metals in soil contamination?" *Environmental Forensics* 13: 110-121. doi:10.1080/15275922.2012.676603.
- Zhu, Yuanda, e David C. Weindorf. 2009. "Determination of soil calcium using field portable X-ray fluorescence." *Soil Science* 174, 151-155. doi:10.1097/SS.0b013e31819c6e1b.