

ISSN 1517-2627

Setembro, 2017

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Solos
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

Documentos 192

Seminário PIBIC Embrapa Solos 2016/2017

Caio de Teves Inácio

Claudio Lucas Capeche

Alba Leonor da Silva Martins

Jacqueline Silva Rezende Mattos

Liliane de Carvalho

Rio de Janeiro, RJ

2017

Uso de espectrômetro de fluorescência de raios X portátil (pXRF) para avaliação de teores de titânio (Ti) em amostras de solo ⁽¹⁾

Júlia do Nascimento Pereira Nogueira⁽²⁾; Wenceslau Geraldes Teixeira⁽³⁾; Gustavo M. Vasques⁽³⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos de Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.

⁽²⁾ Estudante; Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro; Bolsista Pibic; Rio de Janeiro, RJ; E-mail: julia_18nogueira@hotmail.com

⁽³⁾ Pesquisador; Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ. Contato: <https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

RESUMO: Os espectrômetros de fluorescência de raios X vêm 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. Análises de teores de titânio em amostras de solos são tradicionalmente realizadas em laboratórios de solos. 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 titânio em amostras de solo. Inicialmente foi feita a avaliação dos teores totais de Ti em amostras de solos certificadas (NIST) com dois algoritmos. Posteriormente, foram avaliadas diferentes formas de preparo nas estimativas dos teores desse elemento em amostras de um Latossolo Argissolo Amarelo, A antrópico. Esses resultados foram comparados com valores de ICP – OES e ICP – MS. Há diferenças entre os teores de Ti estimados pelos algoritmos. Há efeito de concentração quando há peneiramento sem moagem da amostra. De forma global, foi observada boa precisão e acurácia nas estimativas de Ti em amostras de solo.

Termos para indexação: Geofísica, ICP-OES, ICP-MS

INTRODUÇÃO

A espectroscopia de fluorescência de raios X é uma técnica analítica onde raios X são usados para excitar os átomos dos elementos presentes 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 (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 características 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. Amostras de solo são matrizes compostas de vários elementos em diferentes concentrações, o que torna complexa a quantificação precisa dos elementos componentes (MELQUIADES; APPOLONI, 2004; WEINDORF et al., 2014). Na avaliação de amostras de solos, a heterogeneidade das amostras quanto a teores, tamanho e textura das partículas, além da presença de ar e água influenciam os resultados (KALNICKY; SINGHVI, 2001; MELQUIADES et al., 2011).

O Ti no solo geralmente compõe os minerais rutilo e anastásio (MACEDO, 2014). Ker et al. (1993) propuseram o uso dos resultados de dióxido de titânio (TiO₂) para diferenciar alguns Latossolos. Como normalmente os teores de Ti em solo são descritos na forma de dióxido de titânio (TiO₂) visando utilizar esses valores para classificar os solos estudados (KER et al., 1993), é possível obter os teores de TiO₂ pela multiplicação dos teores de Ti por 1,67.

O objetivo deste trabalho foi avaliar os teores de Ti em amostras de solo utilizando pXRF com dois algoritmos automáticos e preparo mínimo das amostras (método do pó solto). Além disso, a partir dessa avaliação, comparar esses resultados.

MATERIAL E MÉTODOS

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 meio da movimentação das amostras. O pXRF utilizado tem algoritmos de calibração internos denominados modos “Soil” e “Geochem”. O elemento de interesse foi o Titânio (Ti), cujo limite de detecção é 7-15 ppm.

A concentração é dada em %. Foram realizados dois estudos: o primeiro teve como objetivo verificar o efeito dos algoritmos Geochem e Soil nas estimativas de Ti em amostras certificadas. 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 Ti certificados (Tabela 1). Os solos padrões utilizados foram: a) NIST Montana I 2710 A, b) Montana 2711 A e c) São Joaquim 2709 (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2017). As amostras foram previamente prensadas. O NIST 2710 A também foi analisado pelo método do pó solto. 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 mm e de 0,15 mm) com as estimativas de teores totais avaliadas por métodos padrão. Foram selecionadas seis amostras de solo provenientes de um Argissolo Amarelo textura média, com A antrópico, localizado em Iranduba, AM (Tabela 2) no Campo Experimental do Caldeirão. Essas 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 (< 2 mm) foi novamente destorroada em gral de ágata e peneirada em malha de 0,15 mm, com descarte do material retido. As amostras foram adicionadas nas tampas de pequenos tubos plásticos (Falcon de 15 mL), com leve prensagem manual, sendo a leitura no pXRF feita com escaneamento das amostras por 180 segundos em triplicata. As estimativas dos teores de Ti foram realizadas nos modos Geochem e Soil de forma independente. As amostras foram também analisadas quanto aos teores de Ti 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 invertida. Essas análises foram realizadas no Laboratório Geosol em Belo Horizonte.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na avaliação das amostras certificadas, os teores de Ti foram superestimados no modo Soil em duas das três amostras analisadas, com recuperação entre 90% e 109%. No modo Geochem, houve uma subestimativa, com recuperação dos valores certificados entre 90% e 96% (Tabela 1).

Para as comparações com os resultados de ICP foram utilizados somente os resultados de ICP –

OES, dado que os resultados de ICP-MS parecem subestimar os teores de Ti. Macedo (2014), avaliando teores de Ti em perfis deste mesmo local, encontrou valores de Ti de cerca de 1,0% avaliando também com XRF em amostras fundidas.

Observou-se efeito de concentração ao comparar os valores de Ti medidos em amostras de diferentes malhas. Isso ocorre devido ao descarte do solo retido após a passagem pela malha de 0,15 mm, uma vez que não houve moagem (**Tabela 2**). Os desvios padrões foram baixos nos dois algoritmos, indicando boa precisão (repetitividade) das avaliações e a relativa homogeneidade do preparo, dado que as amostras foram movidas entre as repetições. A média de recuperação dos teores de Ti em comparação com os dados avaliados por ICP – MS foi de 109 no Geochem e 116 no Soil. A variação da acurácia provavelmente se deve a interferências na interpretação dos picos de intensidade pelos algoritmos e à presença de picos espúrios ou picos muito próximos (pile-up) que cria interferências e dificulta sua quantificação (MCLAREN et al., 2011; NEIVA; DRON, 2008). A heterogeneidade de elementos numa amostra de solo torna extremamente complexas estimativas precisas dos teores; portanto, estudos com necessidade de grande acurácia exigem calibrações específicas e 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, o que causou interferências de interpretação, levando a resultados negativos, quando os valores determinados nos diferentes plásticos testados eram subtraídos 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). Para eliminar esse efeito, foi feita uma adaptação no suporte do equipamento, e as leituras atualmente são feitas com o feixe vindo de cima para baixo.

Está em curso a implementação de uma rotina com a definição de testes estatísticos para avaliação do procedimento de leitura do pXRF com as amostras certificadas e comparação com os valores de leituras em métodos tradicionais (ICP).

CONCLUSÕES

A avaliação dos teores de Ti em amostras de solos certificadas apresentou uma recuperação de 90% a 109% dos valores certificados.

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 Ti em amostras de solo com os algoritmos Soil e Geochem.

Há necessidade de estudos para a implementação de algoritmos e de calibrações específicas para amostras de solo.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da Embrapa (Projeto MP3 03.12.10.002.00.00) e ao CNPq pela bolsa de IC para a primeira autora do trabalho.

REFERÊNCIAS

- KALNICKY, D. J.; SINGHVI, R. Field portable XRF analysis of environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 83, n. 1/2, p. 93-122, May 2001.
- KER, J. C.; MOTTA, P. E. F. da; RESENDE, M.; CARVALHO FILHO, A. de; ARAUJO, W. S. Elementos traços em Latossolos Roxos desenvolvidos de diferentes materiais de origem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24., 1993, Goiânia. **Cerrados: fronteira agrícola no século XXI: resumos**. Goiânia: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. v. 2, p. 319-320.
- KILBRIDE, C.; POOLE J.; HUTCHINGS, T. R.. 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**. v. 143, p. 16-23, 2006.
- MACEDO, R. S. Pedogênese e indicadores pedoarqueológicos em Terra Preta de Índio no município de Iranduba-AM. 2014. 185 f. Tese (Doutorado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba.
- MCLAREN, T. I.; GUPPY, C. N.; TIGHE, M. K.; FORSTER N.; GRAVE, P.; LISLE, L. M. Rapid, nondestructive total elemental analysis of vertisol soils using portable X-ray fluorescence. **Soil Science Society of America Journal**, v. 76, n. 4, p. 1436-1445, 2011.
- MELQUIADES, F. L.; APPOLONI, C. R. Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 262, n. 2, p. 533-541, Nov. 2004.
- MELQUIADES, F. L.; BASTOS, R. O.; BIASI, G. E. V.; PARREIRA, P. S.; APPOLONI, C. R. Granulometry and moisture influence for in situ soil analysis by portable EDXRF. **AIP Conference Proceedings**, v. 1351, n. 1, p. 317-320, 2011.
- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (Estados Unidos). **Certificate of Analysis Standard Reference Material@ NIST 2017a, NIST 2017b, NIST 2019**. Disponível em: <<https://www.nist.gov/>>. Acesso em: 10 maio 2017.
- NEIVA, A. C.; DRON. J. 2008. Caracterização de bens culturais por espectroscopia de fluorescência de raios X. **Revista CPC**, p. 188-197, 2008.
- SÖDERSTRÖM, M.; ERIKSSON, J.; ISENDAHL, C.; SCHAAN, D. P.; STENBORG, P.; REBELLATO, L.; PIIKKI, K. Sensor mapping of Amazonian Dark Earths in deforested croplands. **Geoderma**, v. 281, p. 58-68, Nov. 2016.
- WEINDORF, D. C.; BAKR, N.; ZHU, B. Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications. **Advances in Agronomy**, v. 128, p. 1-45, 2014.

Tabela 1. Avaliação dos teores de Ti em amostras de solos certificadas (NIST) nos módulos de interpretação *Geochem* e *Soil* usando Fluorescência de Raios X portátil (pXRF)*.

Amostra / NIST	Geochem	Soil
----- Ti [%] -----		
Montana 2 – 2711 A **	0,287 ± 0,010	0,289 ± 0,002
Valores certificados	0,317 ± 0,008	
São Joaquim – 2709 A **	0,321 ± 0,010	0,341 ± 0,002
Valores certificados	0,336 ± 0,007	
Montana 1 – 2710 A **	0,279 ± 0,010	0,327 ± 0,002
Método Pó Solto	-----	0,337 ± 0,05
Valores certificados	0,311 ± 0,007	

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

** Amostras prensadas em formato de pastilha.

Tabela 2. Análises de teores totais de Ti em amostras de solos avaliadas com fluorescência de raios X, peneiradas em malha de 2 mm e 0,15 mm e com ICP – OES / MS.

Módulo/ Malha	Geochem	Soil
mm	-----Ti [%] -----	
Argissolo Amarelo A antrópico (Terra Preta de Índio) – Iranduba – AM – Coleta 0-20 cm – Prot.2235		
2,00	1,00 ± 0,02	1,12 ± 0,01
0,15	1,31 ± 0,02	1,68 ± 0,01
ICP - OES / MS	0,77 / 0,01	
Argissolo Amarelo A antrópico (Terra Preta de Índio) – Iranduba – AM – Coleta 20-40 cm – Prot. 2236		
2,00	0,98 ± 0,02	1,07 ± 0,01
0,15	1,13 ± 0,02	1,64 ± 0,01
ICP - OES / MS	0,78 / 0,02	
Argissolo Amarelo A antrópico (Terra Preta de Índio) – Iranduba – AM – Coleta 60-80 cm - Prot. 2238		
2,00	0,99 ± 0,02	1,24 ± 0,01
0,15	1,02 ± 0,02	1,53 ± 0,01
ICP - OES / MS	0,85 / 0,02	
Argissolo Amarelo A antrópico (Terra Preta de Índio) – Iranduba – AM – Coleta 0-20 cm – Prot. 2300		
2,00	1,07 ± 0,02	1,25 ± 0,01
0,15	1,59 ± 0,02	2,12 ± 0,01
ICP - OES / MS	1,48 / 0,02	
Argissolo Amarelo A antrópico (Terra Preta de Índio) – Iranduba – AM – Coleta 20-40 cm – Prot. 2301		
2,00	1,09 ± 0,02	1,28 ± 0,01
0,15	1,39 ± 0,02	1,94 ± 0,01
ICP - OES / MS	1,54 / 0,03	
Argissolo Amarelo A antrópico (Terra Preta de Índio) – Iranduba – AM – Coleta 60-80 cm – Prot. 2303		
2,00	0,95 ± 0,02	1,25 ± 0,01
0,15	1,22 ± 0,02	1,70 ± 0,01
ICP - OES / MS	1,26 / 0,03	