

Desenvolvimento de método para a avaliação de atributos do solo por fluorescência de raios-X ⁽¹⁾

Ágatha Ayra Araujo Borges⁽²⁾, Bianca Braz Mattos⁽³⁾; Felicia Miranda de Jesus⁽⁴⁾; Gustavo de Mattos Vasques⁽⁵⁾; Rojane Chapeta Peixoto⁽⁶⁾; Mauricio Rizzato Coelho⁽⁷⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Embrapa Solos. ⁽²⁾ Bacharelado em Química, Graduação, Bolsista PIBIC-CNPq, Instituto Federal do Rio de Janeiro, Nilópolis. ⁽³⁾ Bacharelado em Ciências Biológicas, Mestre, Analista e Jardim Botânico.

⁽⁴⁾ Bacharelado em Química, Mestre, Técnica e Jardim Botânico. ⁽⁵⁾ Engenharia florestal, PhD, Pesquisador, Jardim Botânico. ⁽⁶⁾ Técnica em Química, Técnica, Técnica e Jardim Botânico. ⁽⁷⁾ Agrônomo, Doutor, Pesquisador, Jardim Botânico

Resumo – Com o progresso nas técnicas analíticas e a adoção dos princípios da química verde, os métodos fundamentados na química úmida estão gradativamente sendo atualizados. Diante disso, o propósito deste projeto foi implementar um método para determinar atributos do solo via Fluorescência de Raios-X (FRX). As análises foram executadas em um espectrômetro FRX. Foram usados os materiais de referência: Montana Soil I, Montana Soil II, San Joaquin Soil, Brick Clay, Plastic Clay, Flint Clay, IPT 32, BCR 2, para estabelecer uma curva-padrão, pois a intensidade específica do sinal FRX está diretamente relacionada às concentrações dos elementos (e.g., Si, Al, Fe, Mg, Ca, K, Na, Mn, Ti e P). A concentração desses elementos foi determinada por FRX, mediante a aplicação da curva-padrão. Os resultados foram avaliados por meio de estatísticas descritivas, utilizando os valores certificados dos materiais de referência como referência central. Os intervalos de confiança das médias variam conforme o elemento analisado, a faixa de trabalho e a amostra analisada, o que sugere possíveis interferências. O método FRX demonstrou eficácia na determinação. Para outros elementos e amostras, novos testes são requeridos a fim de identificar possíveis fontes de interferência e corrigi-las visando melhorar o desempenho do método na avaliação de parâmetros do solo.

Palavras-Chave: Química verde; Espectroscopia; Quantificação; Química do solo.

Introdução

A composição elementar é um importante parâmetro no estudo de solos, sendo relacionado com a ciclagem de nutrientes e é indicativo para a classificação do solo e determinação do grau de intemperismo, bem como para a recomendação de adubação.

O levantamento tradicional e a análise laboratorial físico-química de amostras de solo são utilizados para a caracterização do solo. No entanto, essas técnicas geralmente são demoradas, de custo alto e produzem uma grande quantidade de resíduos (Weiser et al., 2007; Viscarra Rossel et al., 2010).

A pesquisa e o desenvolvimento de métodos precisos, de baixo custo e de alta resolução tem crescido em resposta às necessidades analíticas impulsionadas pelo avanço das práticas de agricultura de precisão e o planejamento territorial (Viscarra Rossel et al., 2010).

Os raios-X são radiações eletromagnéticas que apresentam características semelhantes às da luz visível. A faixa de frequência varia de 10^{18} Hz até 10^{20} Hz (Figura 1) e seu comprimento de onda está entre 5 pm (picômetros) até cerca de 1 nm (nanômetro).

A Fluorescência de Raios X (FRX) tem sido utilizada na análise de solo desde o século XX. A Fluorescência de Raios X Pode ser usada para determinação elementar de maneira fácil, rápida e com baixo uso de reagentes (Silva et al., 2019).

O FRX fornece uma abordagem analítica multielementar para análises rotineiras não destrutivas e não invasivas de muitos materiais, incluindo solo e sedimentos, com preparação mínima da amostra (Herpin et al., 2002; Potts et al, 2002; Stephens e Calder, 2004).

A análise via Fluorescência de Raios-X (FRX) é um método que envolve a irradiação da amostra com raios-X de alta energia que expulsam elétrons das camadas internas dos átomos, elétrons das camadas superiores ocupam essas vacâncias emitindo raios-X na forma de fluorescência e com energia (comprimento de onda) específica correspondente à separação energética entre as camadas envolvidas (a vacante e daquela que ocupará essa vacância), com isso temos uma impressão

digital dos elementos presentes na amostra, sendo que a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração dos elementos analisados. Ou seja, a energia emitida é característica de cada elemento, já a intensidade do sinal é proporcional à sua quantidade (Sparks et al, 1996).

Porém é necessário calibrar o equipamento com padrões conhecidos.

A utilização desse método para a caracterização do solo desempenha um papel promissor no avanço das premissas da química verde no setor agrícola, uma vez que é uma técnica limpa com potencial para substituição dos métodos convencionais, como por exemplo o de ataque sulfúrico, utilizados para a caracterização do solo (demorados e que geram uma grande quantidade de resíduos).

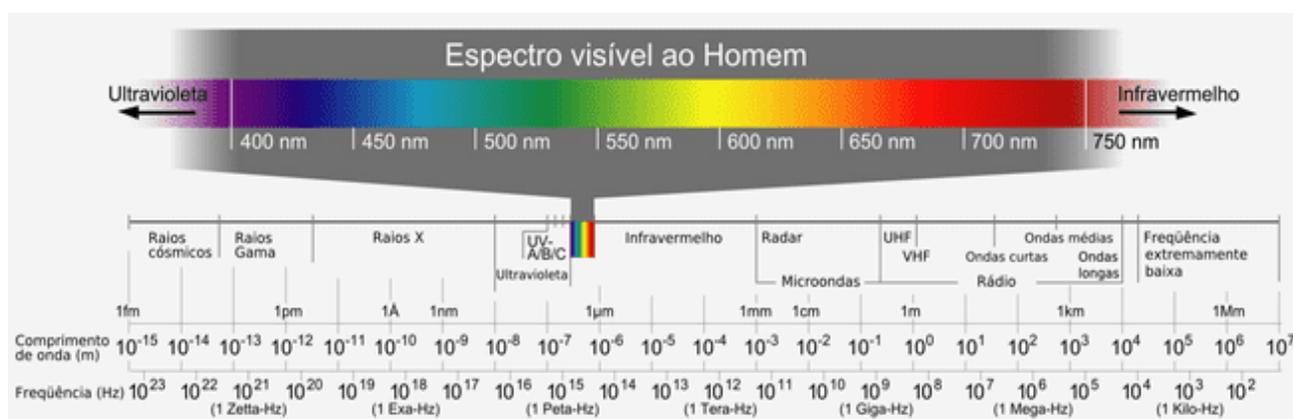


Figura 1. Espectro eletromagnético.

fonte: <https://descomplica.com.br/blog/espectro-eletromagnetico/>

Material e Métodos

Preparo das amostras de solo

Foi preparada uma mistura contendo 0,5 g de amostra e 5 g de fundente (meta/tetraborato de lítio) com o auxílio de uma balança analítica.

Preparo das amostras por fusão para a análise

Após o preparo da mistura amostra:fundente, é iniciado o processo de fusão que é composto por dois ciclos de aproximadamente 30 minutos. Em um primeiro momento, a mistura contendo a amostra e o fundente é transferida para o cadinho de platina e acoplada ao suporte apropriado, em forno de fusão Eagon 2. Nesse momento, é acrescentada uma pérola de iodeto de amônio (desmoldante) em sistema de injeção apropriado e é iniciado o primeiro ciclo de aquecimento que dura aproximadamente 30 minutos e chega a atingir uma temperatura de fusão de 1050°C. Em seguida, é iniciado um novo ciclo de fusão, sem a adição de desmoldante, para garantir a qualidade da amostra.

Determinação elementar por FRX

As análises foram realizadas no espectrômetro de FRX Rigaku, modelo Primus III+ da Embrapa Solos.

Preparo da curva padrão multielementar com materiais de referência para a análise por FRX

Para o preparo da curva padrão, foram utilizadas oito amostras de referência de solo e argila certificadas (BCR 2, Brick Clay, Flint Clay, IPT 32, Montana Soil I, Montana Soil II, Plastic Clay,

San Joaquin Soil). As amostras foram fundidas e analisadas por FRX, conforme descrito nos itens anteriores. A curva padrão foi construída utilizando a relação entre a intensidade de sinal obtida pelo FRX e as concentrações dos elementos descritos no certificado analítico de cada material de referência.

Resultados e Discussão

Em um primeiro momento, foi realizada a determinação da composição das amostras de referência utilizando a curva analítica descrita acima. O desempenho do método foi avaliado por meio da construção de uma carta de acompanhamento de desempenho, utilizando como valores centrais os valores certificados. Por meio desses resultados, foi possível perceber que os intervalos de confiança dos resultados obtidos dependem não só do elemento analisado e da faixa de trabalho, mas também da amostra analisada, sugerindo a ocorrência de interferentes nos resultados obtidos (Figuras 2-9), fragilizando a robustez do método.

Além de Al, Fe, Si, Ti, Mn, P, Ca e K, foram analisados mais 11 elementos (Ba, Cr, Co, V, Sr, Zr, Ce, Sb, Pb, Cu e Zn), no entanto, os intervalos de confiança para esses elementos foram inferiores a 90%.

Apesar dos resultados preliminares promissores, conforme citado anteriormente, a metodologia necessita de ajustes de forma a garantir a eficiência, eficácia e robustez do método. Futuramente, serão realizados ensaios visando o ajuste da metodologia bem como a identificação e minimização dos possíveis interferentes. Amostras como BCR 2 e IPT 32 apresentaram resultados bem diferentes em relação ao valor de referência, em específico para 2 elementos testados, isso sugere interferentes como por exemplo o efeito matriz onde pode ocorrer diferentes tipos de interferências, i) a absorção primária onde pode existir a competição dos elétrons pelo feixe de rx fornecido, ii) a absorção secundária onde o feixe de rx gerado é absorvido por outro elemento na amostra e não o de interesse e iii) o elemento de interesse absorve a energia de outro no momento da transição para a camada mais interna.

No caso do efeito espectral, há a possibilidade de que a ferramenta de análise multivariada interna do equipamento faça uma leitura diferente para diferentes tipos de solo e sobreposição de linhas de emissão no espectro de FRX. Os problemas mais graves estão relacionados à interferência da principal linha de emissão do elemento de interesse e outra linha de emissão secundária de outro elemento na matriz.

E por fim a física da matriz que se dá pelo tamanho das partículas presentes em amostras e padrões. Com isto, essa diferença de granulometria dificulta a irradiação homogênea, gerando um sombreamento nas partículas menores, quando estas encontram-se nas proximidades de partículas significativamente maiores.

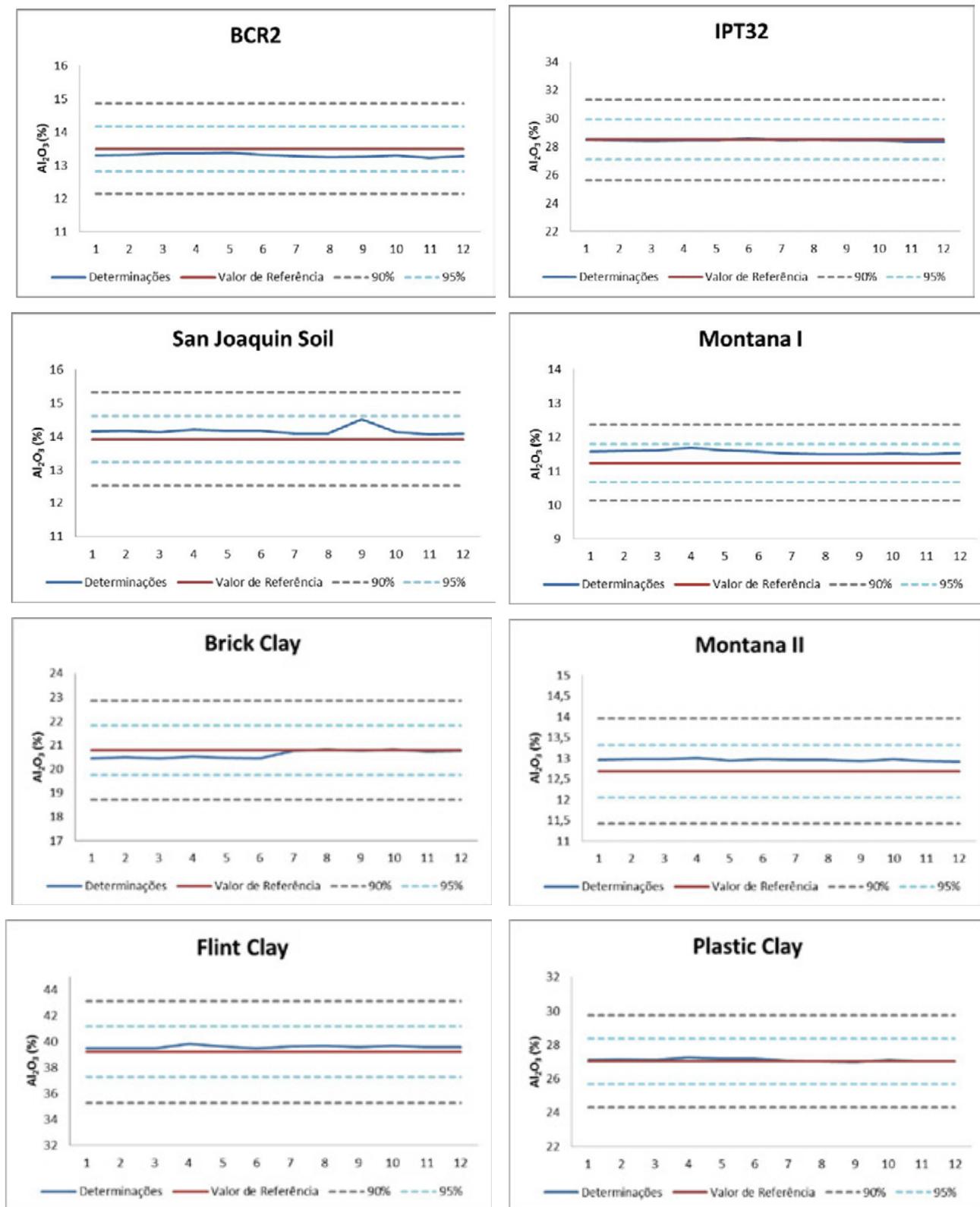


Figura 2-9. Gráficos de acompanhamento dos resultados de óxido de alumínio (%) obtidos através da análise das amostras de argila e solo fundidas pelo método de fluorescência de raios-X. O item “Determinações” representa os resultados analíticos das amostras obtidos em dias diferentes; “Valor de referência” representa o valor certificado no material de referência; “90 e 95%” representam os intervalos de confiança, indicando as faixas de erros correspondentes a mais ou menos 10 e 5%, respectivamente, com relação ao valor de referência.

Fonte: Bianca Braz Mattos, 2022

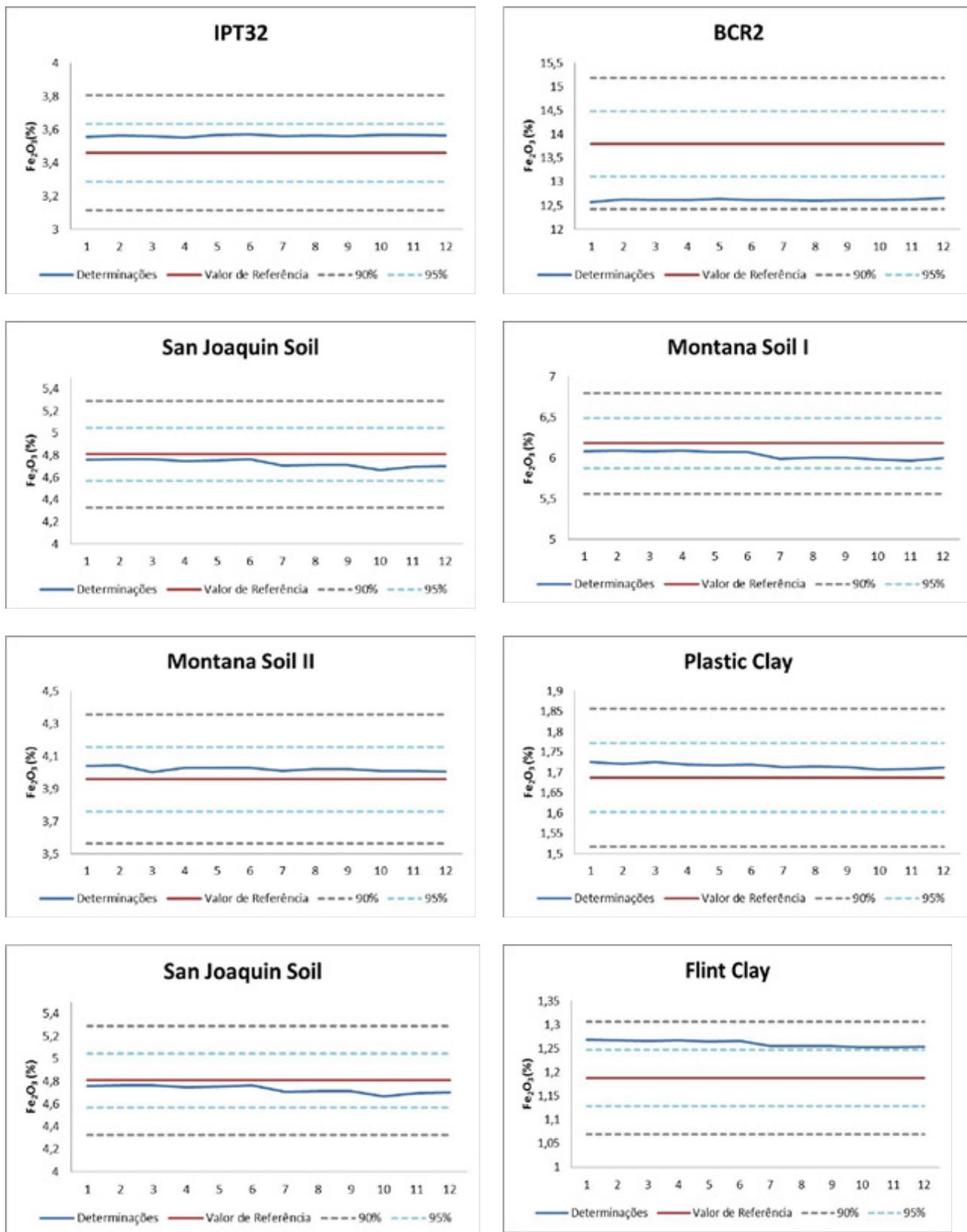


Figura 2. Gráficos de acompanhamento dos resultados de óxido de ferro (%) obtidos através da análise das amostras de solo e argila fundidas pelo método de fluorescência de raios-X.
 Fonte: Bianca Braz Mattos, 2022

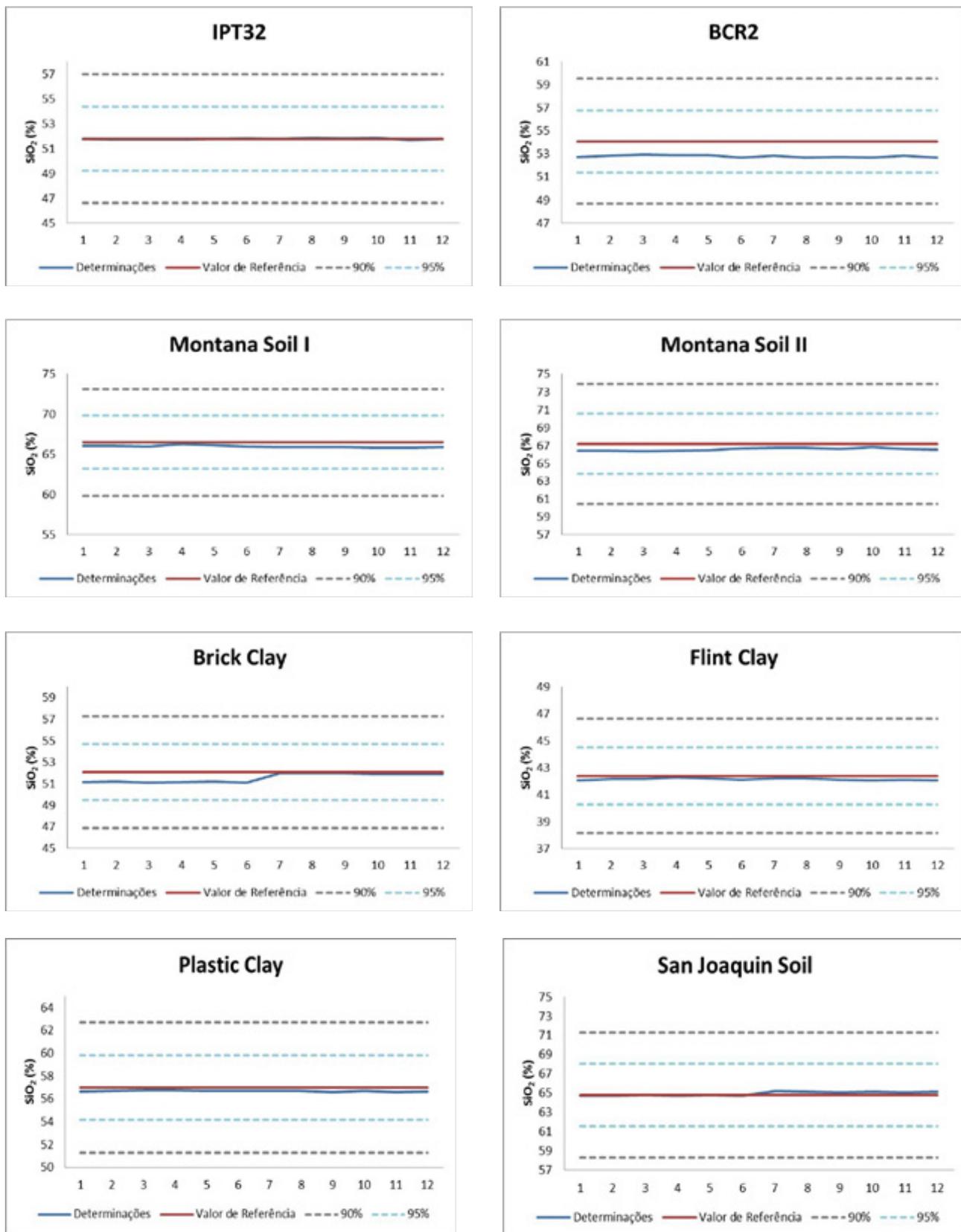


Figura 3. Gráficos de acompanhamento dos resultados de óxido de silício (%) obtidos através da análise das amostras de solo e argilas fundidas pelo método de fluorescência de raios-X.

Fonte: Bianca Braz Mattos, 2022

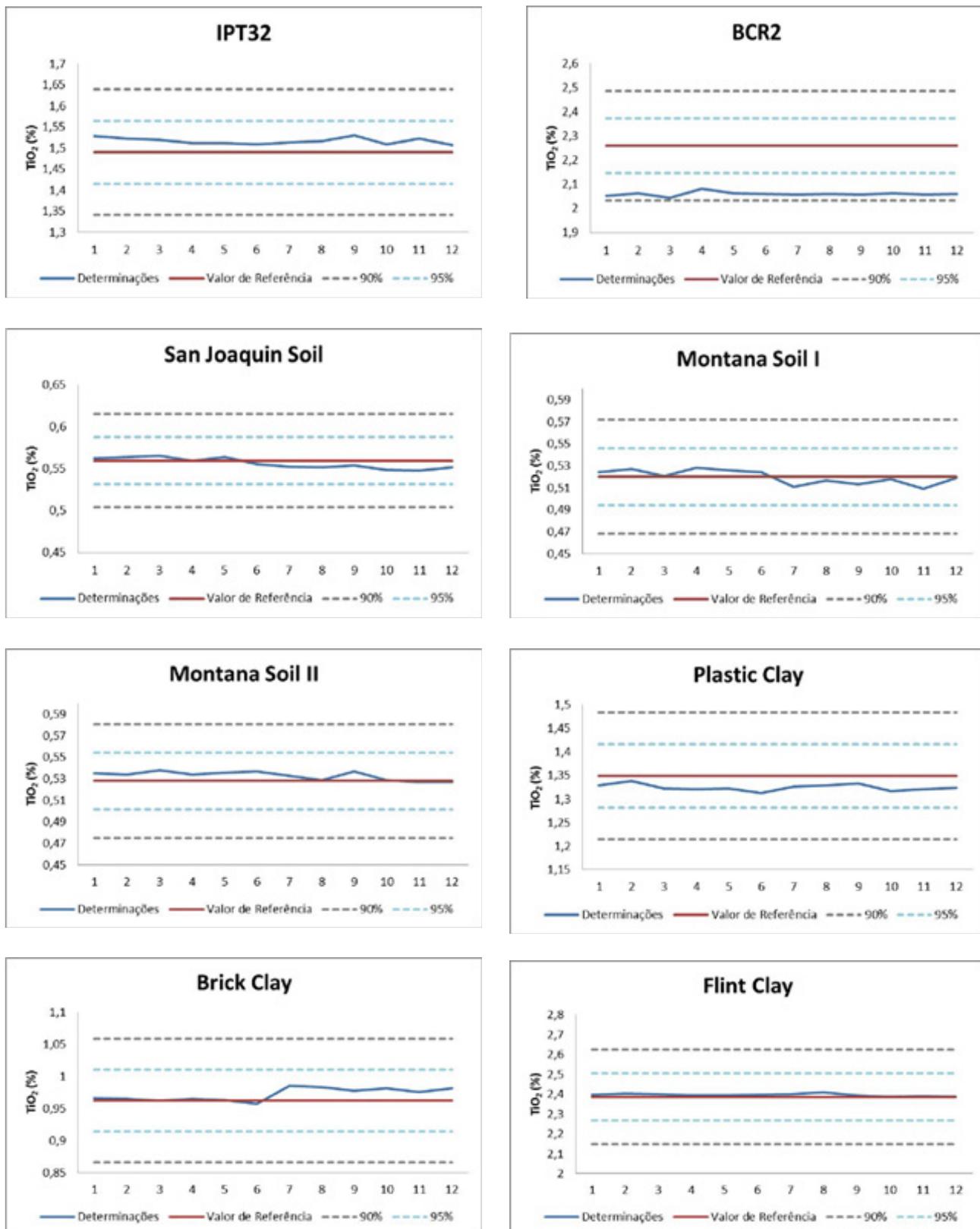


Figura 4. Gráficos de acompanhamento dos resultados de óxido de titânio (%) obtidos através da análise das amostras de solo e argilas fundidas pelo método de fluorescência de raios-X.
 Fonte: Bianca Braz Mattos, 2022

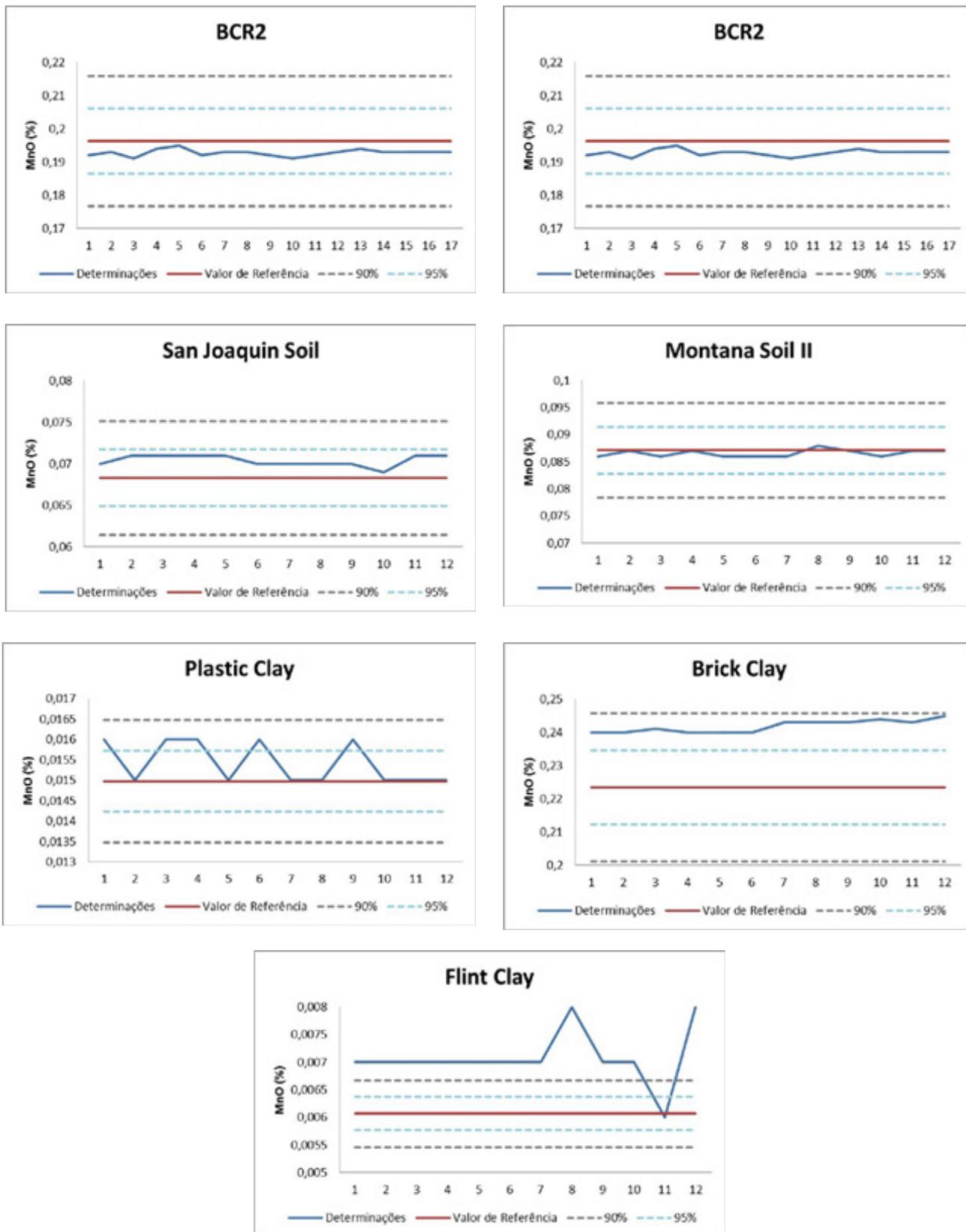


Figura 5. Gráficos de acompanhamento dos resultados de óxido de manganês (%) obtidos através da análise das amostras de solo e argilas fundidas pelo método de fluorescência de raios-X.

Fonte: Bianca Braz Mattos, 2022

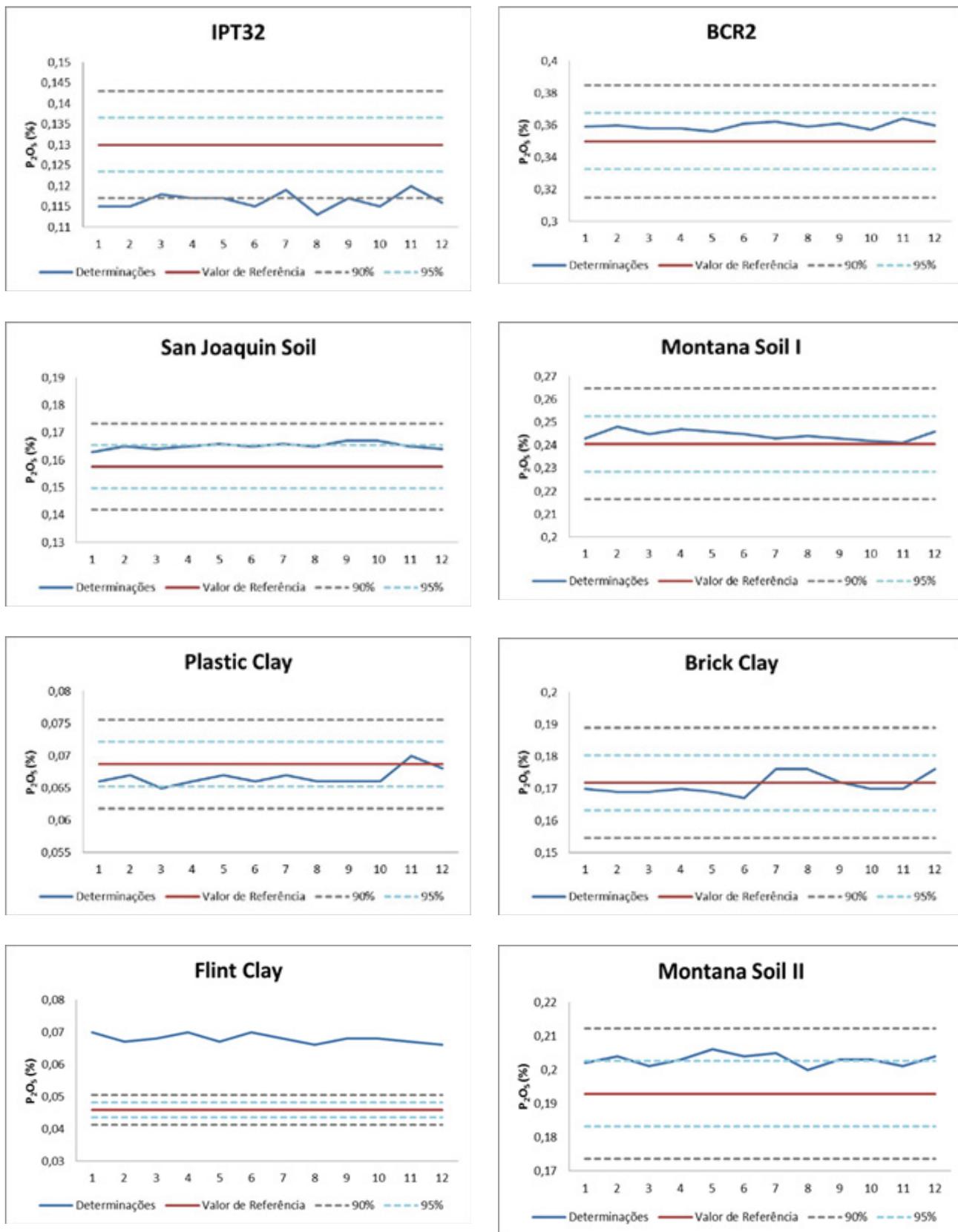


Figura 6. Gráficos de acompanhamento dos resultados de pentóxido de fósforo (%) obtidos através da análise das amostras de solo e argilas fundidas pelo método de fluorescência de raios-X.
 Fonte: Bianca Braz Mattos, 2022

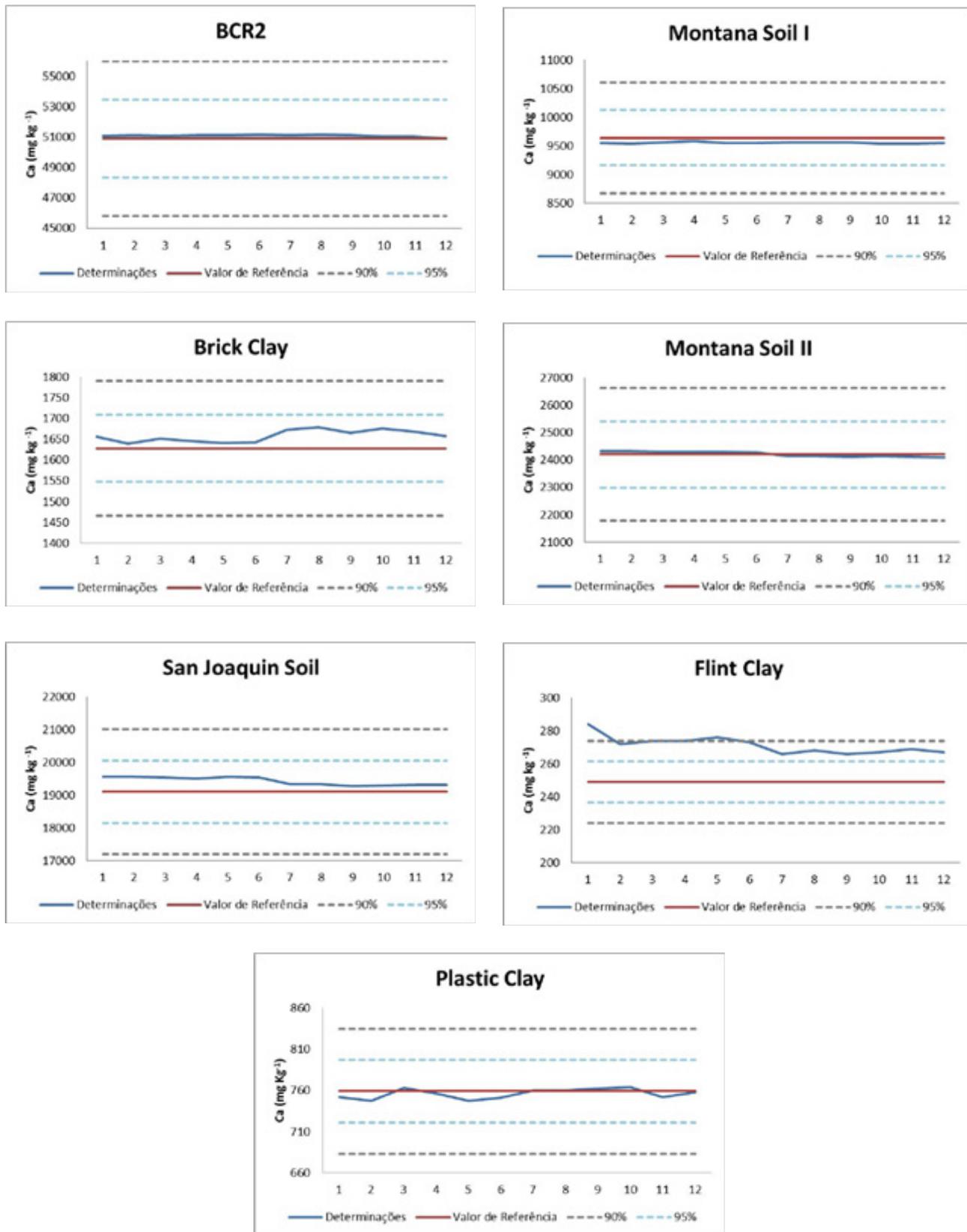


Figura 7. Gráficos de acompanhamento dos resultados de cálcio (%) obtidos através da análise das amostras de solo e argilas fundidas pelo método de fluorescência de raios-X.
 Fonte: Bianca Braz Mattos, 2022

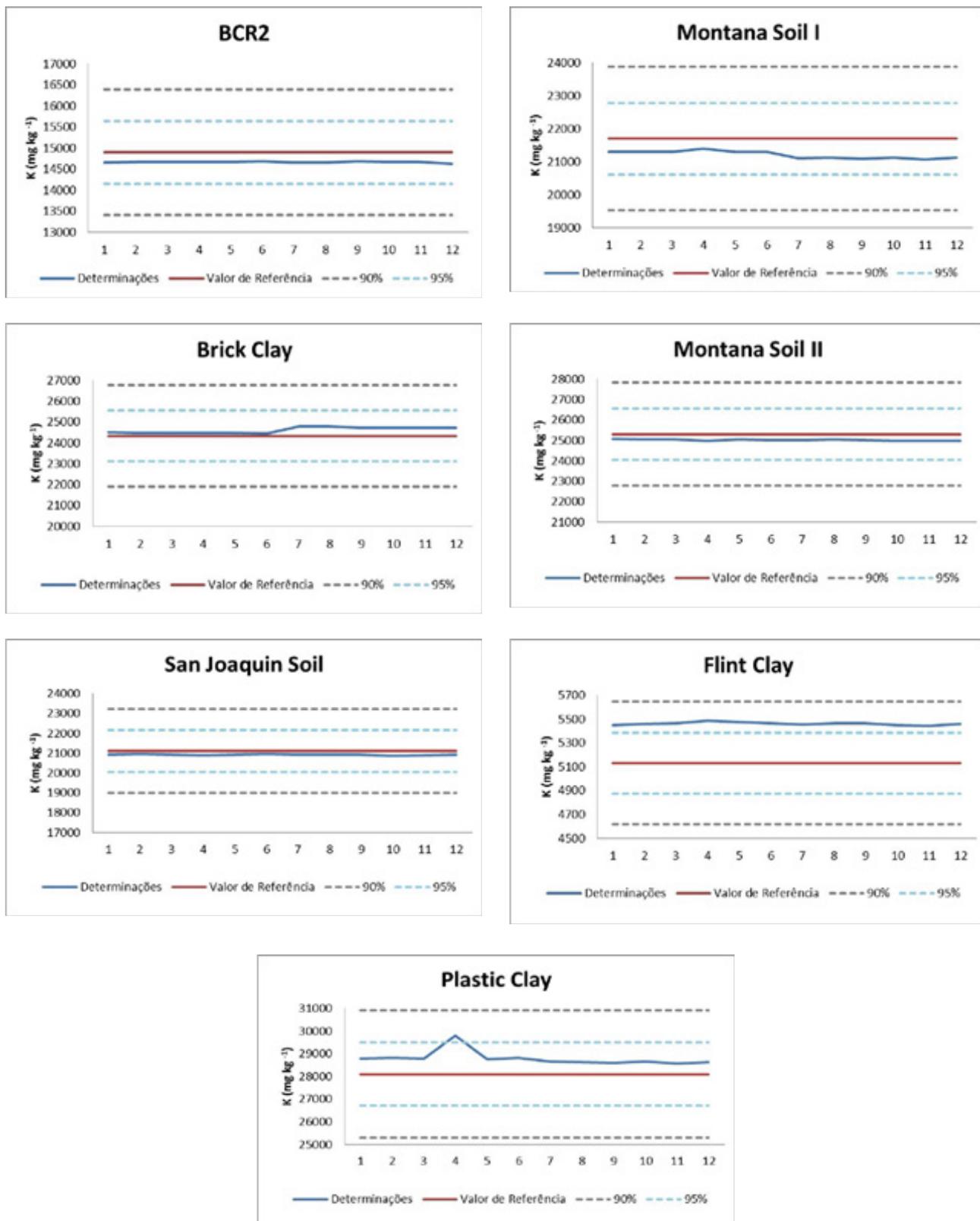


Figura 8. Gráficos de acompanhamento dos resultados de Potássio (%) obtidos através da análise das amostras de solo e argilas fundidas pelo método de fluorescência de raios-X.
 Fonte: Bianca Braz Mattos, 2022

Conclusões

Por fim foi concluído que o método é adequado para a determinação de parâmetros do solo das amostras testadas, entretanto é possível inferir a ocorrência de interferentes que devem ser reavaliadas a fim de melhorar a robustez do método para que posteriormente seja feita uma nova análise. A validação do método será feita através de uma análise de 60 amostras de solo pré-selecionadas para realização da comparação dos resultados obtidos pelo método de FRX e pelo método convencional.

A FRX permite uma nova abordagem mais eficaz, rápida e limpa, possibilitando a análise de um maior número de amostras causando menor impacto ambiental.

Agradecimentos

Aos meus supervisores, Bianca e Etelvino, por todos os conselhos, ensinamentos e orientações e por me permitirem aprender cada vez mais.

A mim, que além de tudo, me mantive firme nos objetivos e nunca duvidei de onde o conhecimento pode me levar.

Referências

Sparks, D. L., Page, A. L., Helmke, P. A., Loeppert, R. H., Karathanasis, A. D., & Hajek, B. F. (1996). *Elemental Analysis by X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Methods of Soil Analysis Part 3—Chemical Methods*.

Herpin, U., Cerri, C.C., Carvalho, M.C.S., Markert, B., Enzweiler, J., Friese, K., Breulmanne, G., 2002. Biogeochemical dynamics following land use change from forest to pasture in a humid tropical area (Rondonia, Brazil): a multi-element approach by means of XRF-spectroscopy. *The Science of the Total Environment* 286, 97–109.

Potts, P.J., Ramsey, M.H., Carlisle, J., 2002. Portable x-ray fluorescence in the characterisation of arsenic contamination associated with industrial buildings at a heritage arsenic works site near Redruth, Cornwall, UK. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 1017–1024.

Stephens, W.E., Calder, A., 2004. Analysis of non-organic elements in plant foliage using polarized x-ray fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 527, 89–96.

Waiser, T.H., Morgan, C.L.S., Brown, D.J., Hallmark, C.T., 2007. In situ characterization of soil clay content with visible near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal* 71, 389–396.

Viscarra Rossel, R.A., McBratney, A.B., Minasny, B., 2010. *Proximal Soil Sensing*. Springer, New York

TERRA, J.; ANTUNES, A. M.; BUENO, M. I. M. S.; PRADO, M. A. Energy value determinations of industrialized foods: the potential of using X-ray spectroscopy and partial least squares. *X-Ray Spectrometry*, London, v. 39, p. 167–175, 2010b.

SILVA, E.A.; WEINDORF, D.C.; SILVA, S.H.G.; RIBEIRO, B.T.; POGGERE, G.C.; CARVALHO, T.S.; GONÇALVES, M.G.M.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N. Advances in Tropical Soil Characterization via Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Pedosphere*, 2019.