



PEDRO MICAEL DE CASTRO CAPUTO

**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)**

**LAVRAS - MG
2023**

PEDRO MICAEL DE CASTRO CAPUTO

**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)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química, linha de pesquisa Desenvolvimento e Aplicação de Métodos Analíticos, para obtenção de título de Mestre

Prof. Dr. Marcelo Braga Bueno Guerra
Orientador

**LAVRAS - MG
2023**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Caputo, Pedro Micael de Castro.

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) / Pedro Micael de Castro Caputo. - 2023.

78 p. : il.

Orientador(a): Marcelo Braga Bueno Guerra.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2023.

Bibliografia.

1. Espectrometria de fluorescência de raios X. 2. Quimiometria.
3. Análise elementar. I. Guerra, Marcelo Braga Bueno. II. Título.

PEDRO MICAEL DE CASTRO CAPUTO

**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)**

**USE OF X-RAY FLUORESCENCE AND CHEMIOMETRIC TOOLS FOR THE
CHEMICAL EVALUATION OF SOILS AFFECTED BY MINING TAILINGS FROM
THE COLLAPSE OF THE FUNDÃO DAM
(MARIANA – MG)**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, área de concentração Química, linha de pesquisa Desenvolvimento e Aplicação de Métodos Analíticos, para obtenção de título de Mestre.

APROVADA em 23 de junho de 2023.
Dr. Marcelo Braga Bueno Guerra, UFLA.
Dra. Isabela Cristina Filardi Vasques, UFV.
Dra. Anita Fernanda dos Santos Teixeira, UFLA.

Prof. Dr. Marcelo Braga Bueno Guerra
Orientador

**LAVRAS – MG
2023**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Cidinha e Nado, fonte inesgotável de amor e motivação. Palavras nunca serão suficientes para demonstrar o quão sou grato por ter vocês sempre ao meu lado. Ao meu irmão, Tomás, companheiro de todas as horas. À minha sobrinha, Lara, sempre tão carinhosa e capaz de iluminar até os dias mais sombrios.

Ao meu orientador, Marcelo, por toda honestidade, paciência e otimismo com que me orienta, proporcionando momentos ímpares de aprendizado. Aos professores Márcio, Marianna e Renata, pelos conselhos e apoio dado, desde a graduação até o fim do mestrado. Ao professor Francis, do Ensino Médio, por ter fomentado meu apreço pela Química.

À minha inseparável amiga-orientadora, Geila, tão amável nos ensinamentos e correções, indispensável para realização de todas as etapas dessa pesquisa, sem ela nada teria acontecido, quicá eu teria desejo de continuar. Às técnicas Aline, Letícia, Livia e Mariene por me acolherem e colaborarem com a realização desse trabalho.

Às minhas irmãs-científicas e companheiras de grupo de pesquisa, Karina, Mikaela, Shayani e Thaís, por compartilharmos momentos indescritíveis. A maior parte dessa conquista é graças à ajuda de vocês. Desejo sucesso em suas trajetórias e espero poder compartilhá-las com vocês!

À Cynthia e Loren, por serem sempre tão atenciosas e carinhosas, mesmo estando sempre muito atarefadas. À Alessandra, Denize e Sirlene, pela educação e zelo com que cuidam da limpeza dos laboratórios.

Aos meus primos, Vanessa, Poly, Dudu e Alice, por estarmos juntos nos melhores e piores momentos da vida, desde sempre. À Tia Lesa, Tio Zezé, Dinha Ju, Escada e Augusto, por serem tão presentes e apoiadores dessa trajetória.

À força-tarefa composta por Éder, Eduane, Fábio, Patrícia e Taísa, além de outros já mencionados. Só vocês sabem o sufoco que foi chegar até aqui e, certamente, eu não teria conseguido sem o total apoio e incentivo de vocês.

Aos meus amigos de longas datas, Andressa, Cecília, Christian, Clara, Danilo, Elisa, Emilly, Ester, Gabi, Gabriela, Guilherme, João, Juliana, Marcos, Mateus, Matheus, Paulo, Pedro, Vitor, Vitória, ao pessoal do *Discord* e ao Paulo Henrique, novo morador do “Triplex”. Sem vocês eu não seria nada do que sou e, tampouco, conquistaria tudo que conquisei.

Ao pessoal do Laboratório de Fluorescência de Raios X, destaque para Iago e Jucelino, por se tornarem grandes amigos e, apesar de toda correria, possibilitar que vivenciássemos momentos memoráveis de aprendizado e diversão. Agradeço também à Letícia Gonçalves e equipe, por disponibilizarem as amostras pré-preparadas, acelerando ainda mais essa pesquisa.

Ao Departamento de Ciência do Solo, por proporcionar condições para realização dos experimentos. Ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, por possibilitarem minha formação. À Universidade Federal de Lavras, por suscitar sonhos.

As agências de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPq, por subsidiarem a realização de todo o projeto.

À banca, pelas excelentes contribuições prestadas para finalização dessa pesquisa.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que esse sonho se concretizasse.

Muito obrigado!

*“Se por acaso você sentir a vida açoitar
E na hora da agonia você se desesperar,
Sempre haverá um alguém capaz de lhe acalmar*

*Se por acaso você deixar de acreditar
Se a própria humanidade lhe decepcionar,
Sempre haverá um Alguém capaz de lhe inspirar*

*Sempre haverá amor, sempre haverá o bem
Numa via de mão dupla, com a força de um trem,
Alguém ajuda você e você ajuda alguém”*

(Trecho de Sempre Haverá Alguém – Bráulio Bessa)

RESUMO

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica de análise multielementar simultânea e não destrutiva, que exige pouco, ou nenhum preparo de amostra, e pode ser utilizada para a análise de diversas matrizes para diferentes analitos, principalmente com a utilização de instrumentos portáteis (pXRF), que possibilita diferentes aplicações dessa técnica diretamente em campo. Já para quantificação dos teores totais dos analitos em amostras que não são facilmente dissolvidas em ácidos minerais é recomendado, por um método de referência, a decomposição por fusão alcalina, seguida de dissolução ácida e análise por ICP OES. Para amostras ambientais, a análise dos dados gerados pela XRF utilizando de ferramentas quimiométricas vem se destacando, principalmente as análises exploratórias PCA e HCA, uma vez que essas ferramentas reduzem a dimensão original dos dados e podem revelar relações entre os dados a fim de, por exemplo, diferenciar grupos de amostras aparentemente semelhantes. Sendo assim, o presente estudo tem como objetivo desenvolver um método analítico para determinação elementar a partir do uso de dois equipamentos portáteis e um de bancada que utilizam da técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) em amostras de solos em processo de revegetação de zonas ripárias afetadas por rejeitos de mineração para a determinação quantitativa de Fe. Para tal, as amostras foram previamente secas e cominuídas. Após processo de otimização, foram analisados 2 g de amostra em porta-amostras adequado por dois equipamentos portáteis e um de bancada, tendo como parâmetros otimizados para os equipamentos portáteis: tensão (50 kV); corrente (10,5 μ A); colimador (8 mm), sem uso de filtro e tempo de medida de 20 s. Para determinação do teor total e validação do método, foi utilizada a fusão alcalina, utilizando 0,060 g de amostra, 0,500 g de fundente (LiBO_2), posterior dissolução com 25 mL de HNO_3 10 % vv^{-1} , diluição e seguida de análise por ICP OES. Os resultados das análises exploratórias (PCA e HCA) mostraram boa discriminação das áreas afetadas e de referência para os equipamentos de XRF, com mais de 60% sem seleção de variáveis. As calibrações dos equipamentos também foram satisfatórias, com $r > 0,90$ para a maioria das faixas lineares de trabalho. Os LODs e LOQs variaram de 0,023 a 0,054 g kg^{-1} e 0,077 a 0,19 g kg^{-1} , respectivamente, usando os dados da fusão alcalina e determinação por ICP OES como valores de referência. Já os RMSEPs variaram de 4,05 a 11,7 g kg^{-1} indicando boa correspondência entre as concentrações previstas (XRF) e as determinadas pelo ICP OES. Os coeficientes de variação médio variaram de 0,46 a 1,25 %, indicando boa precisão de medida para as análises realizadas com os equipamentos de XRF. Sendo assim, dadas as semelhanças entre os resultados dos equipamentos portáteis e de bancada, atestada por testes estatísticos, pode-se destacar a eficiência do uso do pXRF, uma vez que esses equipamentos possibilitam análise direta e expedita de amostras em campo, não sendo necessário coleta e preparo de amostra.

Palavras-chave: Espectrometria de fluorescência de raios X. Rejeito de mineração. Quimiometria. Análise elementar.

ABSTRACT

X-ray fluorescence spectrometry (XRF) is a simultaneous and non-destructive multielement analysis technique that requires little or no sample preparation and can be used for the analysis of different matrices for different analytes, mainly with the use of portable instruments (pXRF), which allows different applications of this technique directly in the field. For the quantification of the total analyte contents in samples that are not easily dissolved in mineral acids, it is recommended a reference method, the decomposition by alkaline fusion, followed by acid dissolution and analysis by ICP OES. For environmental samples, the analysis of data generated by XRF using chemometric tools has been highlighted, mainly the exploratory analyzes PCA and HCA, since these tools reduce the original dimension of the data and can reveal relationships between the data in order to, for example, differentiating groups of apparently similar samples. Therefore, the present study aims to develop an analytical method for elemental determination using two portable equipment and one benchtop that use the energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) technique in soil samples in process of revegetation of riparian zones affected by mining tailings for the quantitative determination of Fe. For this purpose, the samples were previously dried and comminuted. After the optimization process, 2 g of sample were analyzed in suitable sample holders by two portable equipment and one benchtop, with the following optimized parameters for portable equipment: voltage (50 kV); current (10.5 μA); collimator (8 mm), without using a filter and measuring time of 20 s. To determine the total content and validate the method, alkaline fusion was used, using 0.060 g of sample, 0.500 g of flux (LiBO_2), dissolution with 25 mL of HNO_3 10% $\text{v}\cdot\text{v}^{-1}$, dilution and followed by ICP OES analysis. The results of the exploratory analyzes (PCA and HCA) showed good discrimination of the affected and reference areas for the XRF equipment, with more than 60% without variable selection. The equipment calibrations were also satisfactory, with $r > 0.90$ for most of the linear working ranges. LODs and LOQs ranged from 0.023 to 0.054 g kg^{-1} and 0.077 to 0.19 g kg^{-1} were obtained, respectively, using alkaline fusion and ICP OES determination as reference values. The RMSEPs ranged from 4.05 to 11.7 g kg^{-1} , indicating good correspondence between the predicted concentrations (XRF) and those determined by the ICP OES. The mean coefficients of variation ranged from 0.46 to 1.25%, indicating good measurement precision for the analyzes performed with the XRF equipment. Therefore, given the similarities between the results of portable and benchtop equipment, attested by statistical tests, the efficiency of using pXRF can be highlighted, since these equipment allow direct and expeditious analysis of samples in the field, not being necessary sample collection and preparation.

Keywords: X-ray Fluorescence Spectrometry. Mining tailings. Chemometrics. Elemental analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema da Análise de Componentes Principais	26
Figura 2 – Agrupamento em clusters e formação do dendrograma.....	27
Figura 3 – Mapa contendo os pontos amostrais afetados e de referência.....	42
Figura 4 – Exemplo da preparação dos porta-amostras.....	44
Figura 5 – Otimização das condições de análise por XRF	50
Figura 6 – Avaliação do tempo de irradiação nas medidas por XRF	51
Figura 7 – Gráfico de escores (a) e pesos (b) obtidos utilizando todas as variáveis para os equipamentos de XRF (1 e 2 são portáteis e 3 é de bancada).....	54
Figura 8 – Dendrograma da HCA utilizando os espectros completos para o equipamento 1 (portátil).....	55
Figura 9 – Dendrograma da HCA utilizando os espectros completos para o equipamento 2 (portátil).....	56
Figura 10 – Dendrograma da HCA utilizando os espectros completos para o equipamento 3 (bancada).....	57
Figura 11 – Pico característico do Fe ($K\alpha = 6,405$ keV) evidenciando que a amostra com maior intensidade (círculo não preenchido = AF 11) e a amostra com menor intensidade (círculo preenchido = AF 24) são as mesmas para os três equipamentos de XRF (1 e 2 são portáteis e 3 é de bancada).....	58
Figura 12 – Gráfico de escores (a) e pesos (b) obtidos a partir de seleção de variáveis para os equipamentos de XRF (1 e 2 são portáteis e 3 é de bancada).....	59
Figura 13 – Dendrograma da HCA utilizando seleção de variáveis para o equipamento 1 (portátil).....	60
Figura 14 – Dendrograma da HCA utilizando seleção de variáveis para o equipamento 2 (portátil).....	61
Figura 15 – Dendrograma da HCA utilizando seleção de variáveis para o equipamento 3 (bancada).....	62
Figura 16 – Curvas de calibração considerando todas as amostras analisadas pelos equipamentos 1(a) e 2(b) (portáteis) e 3(c) (bancada), utilizando fusão alcalina como método de decomposição de amostra. Intervalo de confiança com 95% de probabilidade (área cinza).....	69
Figura 17 – Curvas de calibração considerando as amostras referência, analisadas pelos equipamentos 1(a) e 2(b) (portáteis) e 3(c) (bancada), utilizando fusão alcalina	

como método de decomposição de amostra. Intervalo de confiança com 95% de probabilidade (área cinza)..... 70

Figura 18 – Curvas de calibração considerando as amostras afetadas, analisadas pelos equipamentos 1(a) e 2(b) (portáteis) e 3(c) (bancada), utilizando fusão alcalina como método de decomposição de amostra. Intervalo de confiança com 95% de probabilidade (área cinza)..... 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição dos métodos de decomposição por fusão usando boratos de lítio como fundente.	34
Tabela 2 – Descrição dos pontos amostrais (R são referência e A são afetados).....	43
Tabela 3 – Parâmetros utilizados na otimização das condições de análise	44
Tabela 4 – Condições operacionais nas medidas por ICP OES	47
Tabela 5 – Parâmetros analíticos de desempenho para calibração de Fe nas medidas por ICP OES monitorando a linha de emissão 238,204 nm usando-se fusão alcalina como método de decomposição da amostra e três faixas lineares de trabalho.....	64
Tabela 6 – Parâmetros analíticos de desempenho para calibração de Fe em três linhas de emissão utilizando-se fusão alcalina como método de decomposição da amostra	64
Tabela 7 – Parâmetros analíticos de desempenho para determinação do teor total de Fe considerando a linha de emissão 238,204 nm, método de decomposição de amostra por fusão alcalina e três equipamentos de XRF (1 e 2 são portáteis, 3 é equipamento de bancada)	68

LISTA DE ABREVIATURAS

conc.	Concentrado
AF	Afetadas
REF	Referências

LISTA DE SIGLAS

AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica)
AFS	<i>Atomic Fluorescence Spectrometry</i> (Espectrometria de Fluorescência Atômica)
CV	Coefficiente de variação
cps	<i>Counts per seconds</i> (Contagens por segundo)
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)
E_H	Potencial redox
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica em Chama)
GL	Graus de liberdade
HG-AAS	<i>Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos)
HCA	<i>Hierarchical Cluster Analysis</i> (Análise de Agrupamento Hierárquico)
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)
INAA	<i>Instrumental Neutron Activation Analysis</i> (Análise por ativação neutrônica instrumental)
LIBS	<i>Laser-Induced Breakdown Spectroscopy</i> (Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por <i>laser</i>)
LOD	<i>Limit of Detection</i> (Limite de detecção)
LOQ	<i>Limit of Quantification</i> (Limite de quantificação)
MC	<i>Moisture Content</i> (Teor de umidade)
PCA	<i>Principal Component Analysis</i> (Análise de Componentes Principais)
PTEs	<i>Potentially Toxic Elements</i> (Elementos potencialmente tóxicos)

pXRF	<i>Portable X-ray Fluorescence Spectrometry</i> (Espectrometria de fluorescência de raios X portátil)
r	Coefficiente de correlação linear
RMSEP	<i>Root Mean Square Error of Prediction</i> (Raiz quadrada do erro quadrático médio da previsão)
SDD	<i>Silicon Drift Detectors</i> (Detectores por Desvio de Silício)
SNR	<i>Signal-to-Noise Ratio</i> (Razão sinal-ruído)
SRM	<i>Standard Reference Material</i> (Material de referência padrão)
UFLA	Universidade Federal de Lavras
Vis-NIR	<i>Visible and near infrared spectroscopy</i> (Espectroscopia no visível e infravermelho próximo)
WDXRF	<i>Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry</i> (Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda)
XRF	<i>X-ray Fluorescence Spectrometry</i> (Espectrometria de fluorescência de raios X)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivos gerais.....	17
2.2	Objetivos específicos.....	17
3	REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1	Fluorescência de raios X em análises ambientais	18
3.2	Preparo de amostra para análise por XRF	22
3.2.1	Análise na forma de pó solto e pastilha prensada.....	23
3.2.2	Preparo de discos vítreos.....	24
3.2.3	Método USEPA 6200	25
3.3	Avaliação quimiométrica de dados obtidos pela análise de amostras ambientais	25
3.4	Estratégias de determinação do teor total de elementos	30
3.4.1	Decomposição por fusão.....	31
3.4.2	Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas.....	36
3.5	Estratégias de calibração em XRF	37
3.6	Validação de métodos analíticos.....	38
3.7	Rompimento da barragem de Fundão, Mariana – MG	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1	Amostragem	42
4.2	Análises por Fluorescência de raios X (XRF)	44
4.2.1	Preparo de amostra para análise por XRF	44
4.2.2	Processos de Otimização para análise por XRF	44
4.2.3	Condições operacionais otimizadas para análise das amostras por pXRF	45
4.2.4	Condições operacionais para análise das amostras por EDXRF de bancada.....	45
4.3	Análise exploratória dos dados obtidos por XRF	45
4.4	Comprovação da exatidão do método de fusão e determinação por ICP OES.....	46
4.4.1	Decomposição por fusão alcalina	46
4.4.2	Curvas de calibração para medidas por ICP OES	47
4.4.3	Condições operacionais nas medidas por ICP OES	47
4.5	Determinação do teor de Fe utilizando pXRF e EDXRF de bancada	48
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1	Processos de otimização para análise por XRF	49
5.1.1	Otimização das condições de análise e do tempo de irradiação	49

5.2	Análise exploratória dos dados obtidos por XRF	52
5.2.1	Espectros completos.....	52
5.2.2	Espectros com seleção de variáveis	53
5.3	Medidas analíticas por ICP OES (método de referência).....	63
5.4	Determinação do teor de Fe utilizando XRF.....	65
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS.....	72
	REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

A contaminação por elementos potencialmente tóxicos (PTEs, acrônimo do inglês para *Potentially Toxic Elements*) é globalmente preocupante, uma vez que pode causar problemas ambientais e à saúde humana. São mais de 40 elementos químicos que se enquadram nessa categoria que era, antigamente, denominada como “metais pesados” ou “elementos traços”, mas que caiu em desuso por uma série de motivos. Para determinar os PTEs, várias técnicas podem ser utilizadas: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, acrônimo do inglês para *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS, acrônimo do inglês para *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), Espectrometria de Fluorescência Atômica (AFS, acrônimo do inglês para *Atomic Fluorescence Spectrometry*), Espectrometria de Fluorescência de Raios X (XRF, acrônimo do inglês para *X-ray Fluorescence Spectrometry*), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por *Laser* (LIBS, acrônimo do inglês para *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*), Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA, acrônimo do inglês para *Instrumental Neutron Activation Analysis*), Espectrometria de Absorção Atômica (AAS, acrônimo do inglês para *Atomic Absorption Spectrometry*), entre outras. Todas possuem características específicas para aplicações em nichos definidos, bem como vantagens e limitações (NAWAR *et al.*, 2020).

A Espectrometria de Fluorescência de Raios X vem sendo bastante utilizada na determinação desses elementos potencialmente tóxicos em solos, especialmente após o advento dos equipamentos portáteis (pXRF, acrônimo do inglês para *portable XRF*). Por ser uma técnica não destrutiva, que requer pouco, ou nenhum preparo de amostra, a pXRF possibilita a determinação multielementar e simultânea dos constituintes das amostras ainda em campo (HOSSAIN *et al.*, 2021). Entretanto, para que o resultado seja confiável, tal determinação deve ser precedida de alguns cuidados e estudos acerca de variáveis que possam afetar as análises, tais como: teor de umidade e de matéria orgânica no solo, fração granulométrica das partículas, interferências espectrais dos analitos, aparatos de proteção do equipamento, área de análise e profundidade de penetração dos raios X, tempo de varredura, algoritmo de calibração e se a análise será realizada em campo ou em laboratório (SILVA *et al.* 2021).

Para facilitar a análise dos dados gerados pela XRF, geralmente centenas de espectros, a utilização de ferramentas quimiométricas tem se tornado de vital importância. Desta forma, é possível extrair resultados analíticos a partir de grandes quantidades de dados simultaneamente. Outras vantagens relacionadas à utilização dessas ferramentas incluem melhoria na

sensibilidade, seletividade e redução dos limites de detecção do método. Essas técnicas podem ser utilizadas tanto para quantificação de analitos ou para discriminação de amostras quanto à procedência e/ou um conjunto de variáveis complexas (PANCHUK *et al.*, 2018).

Sendo assim, o presente estudo visa realizar tratamento quimiométrico de dados gerados por Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF) a partir da análise de solos em processo de revegetação de zonas ripárias afetadas por rejeito de mineração e de áreas controle utilizando equipamentos portáteis e de bancada a fim de elencar um ou mais elementos responsáveis pela discriminação das áreas. Com isso, serão construídos modelos de calibração para a determinação quantitativa desse(s) elemento(s).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Desenvolvimento de um método analítico para determinação elementar a partir do uso de dois equipamentos portáteis e um de bancada que utilizam da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDXRF).

2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver e comparar métodos analíticos utilizando equipamentos de fluorescência de raios X (portáteis vs bancada) para análise elementar de amostras de solos em processo de revegetação de zonas ripárias afetadas por rejeito de mineração.
- Usar ferramentas quimiométricas (HCA e PCA), a partir dos dados gerados por XRF, para a visualização de potenciais agrupamentos de amostras e os elementos responsáveis por tais distinções.
- Validar modelos de calibração para determinação elementar em amostras de solos afetados por rejeito de mineração através da técnica de fluorescência de raios X (XRF) utilizando dois equipamentos portáteis e um de bancada.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Fluorescência de raios X em análises ambientais

Muitas técnicas analíticas vêm sendo utilizadas no monitoramento de PTEs em diferentes matrizes, ao longo da última década (NAWAR *et al.*, 2020). Entre elas, destaca-se a XRF, técnica não destrutiva e que requer pouco, ou nenhum, preparo de amostra. Nesta técnica, a amostra é irradiada por um feixe de raios X, que remove elétrons das camadas internas dos átomos, com isso, elétrons de camadas superiores substituem os elétrons removidos, liberando raios X fluorescentes característicos de cada átomo (HOSSAIN *et al.*, 2021).

A XRF tem se tornado uma técnica cada vez mais atrativa devido ao surgimento dos equipamentos portáteis no final dos anos 1970 (LEMIÈRE, 2018), uma vez que tais equipamentos permitem que as análises sejam executadas tanto no laboratório quanto no campo. Geralmente, as análises feitas em laboratório utilizam amostras que passaram por algum pré-tratamento (secagem, moagem, prensagem, entre outros), já as análises feitas em campo são realizadas posicionando-se o equipamento diretamente sobre a amostra (RIBEIRO *et al.*, 2017). Todavia, alguns fatores podem afetar a acurácia das análises por XRF, entre elas destacam-se:

- a) Umidade: uma vez que a água é capaz de absorver ou espalhar parte dos raios X, gerando aumento de linha de base dos espectros e redução na intensidade de emissão de raios X característicos causando o aumento das incertezas das medidas. Assim, sugere-se a secagem das amostras de solo com altos teores de umidade ou o uso da estratégia de correção de efeito matricial baseada no uso do pico de espalhamento Compton (GU *et al.*, 2019; RIBEIRO *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2018). A umidade do solo influencia de forma diferenciada a exatidão na determinação, pois elementos de menores números atômicos são mais afetados do que os de maiores números atômicos (IMANISHI, *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2021);
- b) Matéria orgânica do solo: semelhante à água, a presença de matéria orgânica pode ocasionar a atenuação ou o espalhamento de raios X, porém, em solos com baixos teores de matéria orgânica (menor que 14 g kg⁻¹) este efeito é menos expressivo (ROSIN *et al.*, 2022);
- c) Tamanho de partículas: observa-se uma maior intensidade de raios X característicos para elementos presentes em amostras que apresentem partículas menores. Assim, recomenda-se que as amostras sejam secas, moídas e peneiradas através de malhas de diâmetros inferiores a 2 mm (RIBEIRO *et al.*, 2017; SANTANA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2021; SILVA *et al.*, 2018);

- d) Interferência espectral: elementos com números atômicos próximos tendem a emitir raios X característicos com energias similares, conseqüentemente pode ocorrer sobreposição de picos a depender da resolução do detector. Além disso, pode ocorrer a excitação de átomos de elementos presentes na amostra pela absorção dos raios X emitidos por outros analitos (RIBEIRO *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2021);
- e) Proteção do equipamento: é comum a utilização de filmes plásticos no momento da análise em campo para proteção do equipamento. Entretanto, esses materiais podem absorver ou espalhar parte dos raios X, ocasionando erros sistemáticos. Assim, recomenda-se a utilização de filmes especificamente concebidos para análises por XRF (RIBEIRO *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2021);
- f) Área de análise e profundidade de penetração dos raios X: geralmente, os equipamentos de pXRF escaneiam áreas de 1 cm² com profundidade de 2 a 5 mm. Com isso, a heterogeneidade das amostras pode influenciar significativamente a precisão das medidas das análises realizadas em campo (RIBEIRO *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2021);
- g) Tempo de varredura: o tempo de análise depende do analito, entretanto, é inviável utilizar tempos específicos para cada elemento, uma vez que a principal vantagem da técnica é a sua capacidade de realizar medidas multielementares e simultâneas. Assim, faz-se necessário um estudo prévio, dependendo do foco da pesquisa, quanto ao tempo mínimo de irradiação capaz de garantir uma precisão aceitável para os analitos monitorados. Em solos tropicais, tempos de varredura entre 30 a 60 s têm sido mais comumente utilizados (SANTANA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2021);
- h) Hardwares: O tamanho e a resolução do detector têm influência inversamente proporcional, ou seja, um detector maior pode coletar e processar contagens com maior eficiência, entretanto, tal aumento acarreta na diminuição da resolução devido ao aumento da capacitância. A utilização de colimadores de feixes atua como filtro para energias de raios X espalhados, melhorando a detecção de elementos de menores números atômicos. Outro parâmetro crucial em análises por pXRF são as janelas dos detectores. Tradicionalmente, são utilizadas janelas de folhas de berílio, devido à alta resistência mecânica, porém, são reativas com uma série de substâncias (vapor d'água, por exemplo), sendo necessário utilização de agentes passivadores. Além disso, o elemento Be é altamente tóxico para os seres humanos. Assim, janelas de grafeno têm se tornado uma alternativa para as janelas tradicionais, uma vez que o grafeno é mais abundante e barato que o berílio, é mais resistente a choques, possibilita fabricação de filmes mais finos, não requer passivação e melhora significativamente a transmissão de raios X (ADAMS, *et al.* 2020);

- i) Algoritmos de calibração: muitos modelos de equipamentos de pXRF são encontrados no mercado, bem como algoritmos de calibração de cada equipamento. Para avaliar a exatidão dos resultados, faz-se a análise por pXRF de materiais de referência certificados (CRMs, acrônimo do inglês para *Certified Reference Materials*) (SILVA *et al.*, 2021). Outra abordagem mais apropriada é a utilização dos dados brutos de pXRF nas análises através da construção de modelos de calibração com amostras analisadas por métodos de referência (CAPORALE *et al.*, 2018). A utilização de métodos quimiométricos também é recomendada para análise de dados de XRF. A Análise de Componentes Principais (PCA, acrônimo do inglês para *Principal Component Analysis*) para análise exploratória é a mais utilizada entre os métodos (PANCHUK *et al.*, 2018);
- j) Análise *in situ* e *ex situ*: todos os fatores anteriormente mencionados devem ser avaliados, seja em análise no campo ou em laboratório. Dijair *et al.* (2020) obtiveram boas correlações nas análises feitas em campo (amostras de solos *in natura*) e em laboratório (amostras de solos secas ao ar) através de modelos de regressão linear para os elementos Al, Si, Fe, K, V e Ti.

A utilização de pXRF em análises ambientais mostrou-se bastante diversificada nos últimos anos. Chakraborty *et al.*, (2017) usaram pXRF para a determinação dos teores de As, Cu, Cr, Mn, Pb, Zn e V em amostras de solos dentro e fora de uma cidade romena e perceberam que os teores desses elementos ultrapassaram os limites de ação em 91,09 % (para Pb), 81,20 % (para As), 41,52 % (para Cu), 26,69 % (para Zn) e 5,58 % (para Cr) das áreas avaliadas. Guerra *et al.* (2017) analisaram amostras de rejeitos e de solos afetados pelo rompimento da barragem de Fundão em Mariana – MG e utilizaram o pXRF no laboratório juntamente com a PCA para a avaliação expedita da possível contaminação das amostras por PTEs. A PCA foi útil para possibilitar a classificação das amostras de rejeitos utilizando-se a intensidade de emissão dos raios X característico do Fe ($K\alpha = 6,40$ keV). Koch *et al.* (2017) utilizaram o pXRF para fornecer dados elementares e para modelar os espectros de refletância Vis-NIR (acrônimo do inglês para *Visible and Near Infrared Spectroscopy*) da primeira derivada em 419 amostras de rejeitos de minas da África do Sul. Os resultados foram satisfatórios ($r^2 > 0,70$) para vários modelos de calibração. Quiroz-Jiménez e Roy (2017) analisaram 36 amostras de sedimentos e compararam os teores obtidos de Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, P, Rb, Si, Sr, Ti e Zr utilizando pXRF e fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF, acrônimo do inglês para *Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*). As amostras analisadas apresentavam grande variabilidade em termos de composição matricial (variação na distribuição do tamanho de partículas e teores diferenciados de matéria orgânica e carbonato).

Foram observadas elevadas correlações entre as frações de massa determinadas por ambos os métodos para todos os elementos, exceto Mg, P e Rb.

Tighe *et al.* (2018) fizeram uma revisão de literatura sobre a contaminação de solos por Cu em áreas metalúrgicas antigas. Os autores citaram algumas dificuldades para essa análise, tais como a distância a ser percorrida para acessar as áreas, dificuldade para o transporte de amostras, além do tempo e custo das análises. Desta forma, o pXRF pode ser apontado como uma alternativa rápida para a avaliação de níveis basais e de contaminação de Cu em solos.

Ruano *et al.* (2019) avaliaram os teores de As, Cu, Mn, Pb e Zn em amostras de solos de uma área de mineração potencialmente contaminada em Almeria, sul da Espanha. Os valores encontrados foram 25 a 600; < 23 a 384; < 95 a 1354; 36 a 2744 e 48 a 932 mg kg⁻¹, respectivamente. Assim, o teor de As foi o único que superou os níveis de intervenção tanto para uso agrícola quanto para naturais. Peña-Ortega *et al.* (2019) analisaram 40 amostras (solos e rejeitos de mineração) coletadas em Sonora, noroeste do México. Foram determinados os seguintes analitos: As, Cu, Pb, W e Zn, obtendo-se os seguintes teores: de 9,1 a 59,8, de 216,2 a 3039,1, de 2,5 a 122,4, de 64,2 a 333,6 e de 49,7 a 585,5 mg kg⁻¹, respectivamente, com limites de detecção de 3, 12, 5, 35 e 6 mg kg⁻¹, respectivamente.

Saleh *et al.* (2020) utilizaram o pXRF, além da espectroscopia de luminescência e ferramentas quimiométricas, como a PCA e a HCA (acrônimo do inglês para *Hierarchical Cluster Analysis*) na diferenciação de rochas lápis-lazúli, oriundas de diferentes localidades. Os maiores teores quantificados nas rochas foram, principalmente, Ca (24,19 % mm⁻¹, LOD = 0,11 %), Cl (6,77 %, LOD = 0,36 %) e K (2,95 %, LOD = 0,13 %). Silva *et al.* (2020) compararam os resultados das análises por pXRF de 52 amostras de solos e análises dos digeridos por ácido sulfúrico (“ataque sulfúrico”), seguido de titulação, espectrofotometria de absorção molecular no UV-visível e análise gravimétrica para a determinação dos analitos de interesse. Os coeficientes de correlação das regressões lineares entre os dados fornecidos por ambos os métodos foram satisfatórios para Fe₂O₃ ($r^2 = 0,89$), TiO₂ ($r^2 = 0,96$) e P₂O₅ ($r^2 = 0,89$). Xu *et al.* (2020) fundiram os dados obtidos por Vis-NIR e pXRF na determinação de 8 elementos potencialmente tóxicos (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn) em amostras de solos. Isoladamente, o uso do pXRF propiciou a obtenção de melhores resultados para As, Cd, Cr, Cu, Pb e Zn enquanto que o Vis-NIR mostrou-se mais adequado para a determinação de Ni. Todavia, a fusão dos dados propiciou uma maior acurácia nas determinações e contribuiu para a redução das incertezas dos modelos de calibração para As, Cd, Cr, Ni e Pb.

Troyack *et al.* (2021) determinaram os teores de elementos de interesse ambiental (Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se e Zn) utilizando pXRF a fim de estimar

uma quantidade de amostras representativa a ser coletada de solo superficial em áreas contaminadas de 90 m². Os resultados mostraram teores de Ag, Hg, Pb, Se e Zn superiores aos valores de intervenção para uso residencial. Para a área estudada, segundo os autores, seriam necessárias 76 amostras para garantir representatividade com 95 % de intervalo de confiança e 53 amostras para 80 % de intervalo de confiança. Ribeiro *et al.* (2021) fizeram um experimento a fim de estimar a espessura de penetração de raios X através da madeira. Para isso, determinaram os teores de Fe, Ni e Cr em uma moeda inoxidável com diferentes espessuras de madeira entre a moeda e a fonte de raios X. Os valores de referência de Fe, Ni e Cr eram de 63,7 %, 9,1 % e 16,6 % mm⁻¹, respectivamente, na moeda analisada. Porém, ao se posicionar o fragmento de madeira de 0,25 cm de espessura entre a fonte e a moeda, os teores determinados de Fe e Ni caíram para 0,2 % e 0,04 % mm⁻¹, respectivamente, enquanto Cr não foi detectado. A espessura de penetração de raios X ou “espessura infinita” pode ser determinada para diferentes materiais, porém, depende do elemento a ser investigado, energia de excitação, composição e densidade do material.

Huidobro *et al.* (2022) prepararam um artigo de revisão cujo objetivo era mostrar como as técnicas analíticas tradicionais se adaptaram à era da exploração espacial *in situ*. Três missões exoplanetárias robóticas com destino ao planeta Marte já foram equipadas com o pXRF: a sonda Viking, a sonda Beagle 2 e o robô Curiosity. Cabe mencionar que muitos instrumentos usados nestas missões ainda não estão disponíveis para uso em aplicações analíticas em nosso planeta. Benedet *et al.* (2022) investigaram as características físico-químicas e variabilidade mineralógica de dois perfis de latossolos utilizando Vis-NIR e pXRF e analisando-se 100 amostras coletadas de dois perfis de 2 m de profundidade cada. Os resultados obtidos por pXRF evidenciaram maiores teores de Fe, Ti, Cr, Mn, entre outros, no latossolo derivado de gabro, enquanto que o latossolo derivado de gnaisse apresentou maiores teores de Si e Al.

3.2 Preparo de amostra para análise por XRF

Como citado anteriormente, vários fatores influenciam as análises por pXRF, tais como umidade, teor de matéria orgânica no solo, granulometria, interferências espectrais, aparatos de proteção dos equipamentos, área e profundidade de análise, tempo de varredura, algoritmos de calibração e análises *in situ* e *ex situ* (SILVA *et al.*, 2021; ROSIN *et al.*, 2022). Sendo assim, estratégias de preparo de amostras adequadas devem ser avaliadas para minimização de erros.

3.2.1 Análise na forma de pó solto e pastilha prensada

Dois são os métodos mais comumente utilizados para análises de amostras pulverizadas utilizando-se a XRF: pó solto ou pastilha prensada. Nenhum dos métodos requer processos químicos de preparo de amostra, porém, deve-se atentar quanto aos acessórios utilizados na análise, a fim de minimizar a ocorrência de erros sistemáticos (TAKAHASHI, 2015).

Para o método de pastilha prensada, existem dois tipos de matrizes para formação dos *pellets*: tipo plano e tipo cilindro. A escolha do tipo deve ser feita observando-se as características da amostra, do tamanho do grão e da necessidade, ou não, do uso de agentes aglutinantes. A matriz de tipo plano requer cerca de 3 a 5 g de amostras para produzir anéis de 30 mm de diâmetro interno, além de apresentar vantagens quanto à facilidade de limpeza, o uso de grãos de tamanhos diferentes pode ser preparado escolhendo tamanho de anéis diferentes. Já na matriz de tipo cilindro, recomenda-se preparar as pastilhas a partir de amostras orgânicas pulverizadas, uma vez que possuem baixas densidades e essa matriz tem maior capacidade de reter quantidades maiores de amostras em comparação com a tipo plana (TAKAHASHI, 2015).

Ao se trabalhar com amostras pulverizadas de difícil formação de pastilhas coesas, recomenda-se utilizar agentes aglutinantes em proporção 10:1 ou 10:2 mm⁻¹, desde que o aglutinante não interfira na determinação dos analitos da amostra e seja de alta pureza. Outro cuidado a se tomar refere-se à pressão exercida sobre as pastilhas, uma vez que maiores pressões levam à formação de *pellets* mais densos e a intensidade do sinal analítico está relacionada com a densidade da amostra teste. Recomenda-se otimizar a pressão para que se obtenha a saturação da intensidade dos raios X, minimizando assim erros sistemáticos (TAKAHASHI, 2015).

Um método alternativo de pastilhamento é o de *pellet* duplo, que consiste na formação de uma camada de pó de celulose ou ácido bórico coberto com a amostra. Esse método é recomendado quando se dispõe de pouca amostra para formação dos *pellets*. Como há o contato da amostra com outro composto, esse método não é recomendado quando necessita-se recuperar totalmente a amostra. Além disso, deve-se otimizar a quantidade de amostra utilizada na análise para minimizar erros nos métodos de calibração ocasionados por diferença de espessura (TAKAHASHI, 2015).

Por fim, o método de pó solto é recomendado quando há a necessidade de se recuperar a amostra e/ou quando não é possível formar pastilhas mesmo utilizando-se de aglutinantes. Assim, utilizam-se filmes, como polipropileno, poliimida ou tereftalato de polietileno (ADAMS *et al.*, 2020), para recobrir a superfície de análise, devendo-se atentar quanto ao tipo de filme utilizado, uma vez que a intensidade de raios X pode ser influenciada pelo filme, principalmente

na determinação de elementos de menores números atômicos, que apresentam menores energias de raios X característicos (TAKAHASHI, 2015).

Freitas *et al.* (2021) utilizaram três equipamentos (um de bancada e dois portáteis) para avaliar a influência do tamanho das partículas para determinação de Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu e Zn. Apenas K, Ti e Mn não apresentaram diferenças significativas nos três equipamentos para as diferentes granulometrias avaliadas. Para um dos equipamentos portáteis e o equipamento de bancada, o tamanho mais apropriado dos grãos foi menor que 0,125 mm, enquanto que para outro equipamento portátil foi menor que 0,06 mm.

Goff *et al.* (2020) compararam três métodos de preparo de amostras para análise por XRF (*in natura*, pó solto e pastilhas prensadas) na determinação de Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , TiO_2 , Fe_2O_3 e MnO . Os resultados indicaram que a utilização de pastilhas prensadas, ao se comparar com equipamentos XRF de bancada, tiveram melhor desempenho para alguns elementos (Ca, Ti e Mn), obtendo boas correlações entre os dados obtidos com os equipamentos portáteis e os de bancada. Isso pois, amostras de solos secas, moídas e peneiradas são intrinsecamente mais homogêneas, enquanto que, ao serem prensadas, ocorre um adensamento de partículas, levando a um aumento da densidade de átomos por unidade de área que sofrerá a incidência do feixe de raios X.

3.2.2 Preparo de discos vítreos

A técnica de preparo de amostras na forma de discos vítreos é muito mais adequada para as determinações quantitativas por fluorescência de raios X do que a medida direta de uma amostra sólida sem preparação de amostra ou a análise direta na forma de pó solto ou de pastilhas prensadas (NAKAYAMA, WAGATSUMA, 2018). As vantagens dessa técnica estão relacionadas à redução dos efeitos de matriz, melhorando a homogeneidade das amostras e eliminando o efeito do tamanho das partículas (WATANABE, 2015).

As principais interferências observadas nas análises por XRF são: interferências físicas, mineralógicas e químicas. Entretanto, as interferências físicas e mineralógicas podem ser superadas ao se preparar discos vítreos através de um procedimento de digestão alcalina, mas o problema de absorção de raios X ainda persiste. Com isso, os raios X primários excitam os analitos em uma amostra vitrificada e os raios X fluorescentes são emitidos. Como são característicos de cada elemento e a intensidade ideal desses raios X fluorescentes é proporcional à concentração, é possível a realização de análises quantitativas. Devido à coexistência de outros elementos na amostra, erros sistemáticos derivados de absorções primárias, secundárias e terciárias são observados, com maior magnitude para elementos de

maiores números atômicos e em menor proporção para elementos de menores números atômicos (NAKAYAMA, WAGATSUMA, 2018). Para superar essa limitação, pode-se diluir a amostra com um fundente apropriado, como tetraborato de lítio, que pode ser usado na fusão das amostras e o preparo dos discos vítreos (WATANABE, 2015). A proporção de diluição deve ser escolhida considerando: quantidade de amostra disponível, analitos, sensibilidade, solubilidade no fundente e exatidão requeridas. A amostra e o fundente são pesados, misturados e fundidos em cadinhos de liga de platina e ouro e aquecidos a cerca de 1180 °C (TANI *et al.*, 2005).

Um cuidado especial deve ser tomado com amostras contendo altos teores de cálcio (calcário e cimento, por exemplo). Isso pois, há liberação de CO₂, podendo formar espumas, deixando ar preso dentro dos discos vítreos. Para minimizar tais problemas, indica-se a calcinação em temperaturas mais brandas e agitação durante a fusão (WATANABE, 2015).

3.2.3 Método USEPA 6200

O método USEPA 6200 (USEPA, 2007) é um procedimento padrão adotado para determinação elementar em solo e sedimento *in situ* ou *ex situ* utilizando fluorescência de raios X portátil. É utilizado na determinação de 26 analitos de preocupação ambiental, entre eles Cr, Cu, Mn, Ni, V e Zn. Quando *in situ*, a janela do equipamento é colocada em contato direto com a superfície do solo a ser analisado e, quando *ex situ*, amostras dos solos são coletadas, preparadas e colocadas em porta-amostras, que são posteriormente colocados sobre a janela do equipamento. O preparo para análise *ex situ* consiste em coleta da amostra, secagem, moagem, peneiramento e homogeneização, utilizando-se amostra em forma de pó solto nos porta-amostras.

3.3 Avaliação quimiométrica de dados obtidos pela análise de amostras ambientais

Análises quimiométricas vem se destacando nas pesquisas em Química Analítica. Aplicações típicas desses métodos podem ser encontradas no processamento qualitativo e quantitativo de sinais analíticos complexos em Eletroquímica, Óptica, Cromatografia e em diversas outras áreas. O maior benefício do uso de Quimiometria é que resultados analíticos apropriados podem ser obtidos a partir de dados de instrumentos de baixa qualidade: baixa resolução, forte sobreposição de sinal, altos níveis de ruído, dentre outros. Além disso, a aplicação adequada de técnicas quimiométricas pode aumentar a sensibilidade, aumentar a seletividade e reduzir os limites de detecção. Várias ferramentas exploratórias desenvolvidas em Quimiometria garantem a visualização de dados e revelam relações ocultas entre sinais

analíticos e parâmetros de amostra. Os métodos de classificação podem diferenciar amostras com base em várias características gerais complexas, como sua autenticidade ou procedência (PANCHUK *et al.*, 2018).

Entre as análises quimiométricas que mais se destacam em pesquisas ambientais encontra-se a Análise de Componentes Principais (PCA), técnica que tem como objetivo explicar a estrutura da variância e covariância de um vetor aleatório, composto por K variáveis aleatórias, por meio de combinações lineares das variáveis originais. Tais combinações são denominadas componentes principais (CP) e não são correlacionadas entre si. Assim, a análise agrupa os indivíduos de acordo com sua variação, ou seja, segundo seu comportamento dentro da população (HONGYU; SANDANIELO; OLIVEIRA JUNIOR, 2016).

A análise de componentes principais possibilita simplificação, redução da dimensão original dos dados, modelamento, detecção de amostras anômalas, seleção de variáveis importantes em determinado sistema, classificação e previsão. Sendo assim, as aplicações da PCA abrangem diversos ramos do conhecimento, principalmente a Química Analítica (MATOS *et al.*, 2003). A princípio, tem-se uma matriz X de dados com I linhas e J colunas, onde as linhas contêm dados referentes a cada amostra e J as variáveis, podendo ser espectros completos, intensidades ou concentrações. Na PCA ocorre a decomposição dessa matriz X no produto da matriz de escores T (referente às amostras), com I linhas e K colunas, na matriz de pesos P (referente às variáveis), com K linhas e J colunas, e na matriz de resíduos E, com I linhas e J colunas. A quantidade K se refere ao número de componentes principais (CP) envolvidas na decomposição, onde CP são eixos geométricos traçados na direção da variância máxima dos dados, sendo cada CP ortogonal e independente umas das outras. Geralmente, as CPs com maiores porcentagens de variância contêm a maior parte das informações úteis e os menores erros (PANCHUK *et al.*, 2018). A figura 1 a seguir traz um esquema da análise de componentes principais.

Figura 1 – Esquema da Análise de Componentes Principais

$$\begin{array}{c} \text{I (amostras)} \\ \boxed{\begin{array}{c} \text{J (variáveis)} \\ \mathbf{X} \\ \text{(dados)} \end{array}} = \begin{array}{c} \text{I (amostras)} \\ \boxed{\begin{array}{c} \text{K (CP)} \\ \mathbf{T} \\ \text{(escores)} \end{array}} \cdot \begin{array}{c} \text{K (CP)} \\ \boxed{\begin{array}{c} \mathbf{P} \\ \text{(pesos)} \end{array}} \text{J (variáveis)} \end{array} + \begin{array}{c} \text{I (amostras)} \\ \boxed{\begin{array}{c} \text{J (variáveis)} \\ \mathbf{E} \\ \text{(resíduos)} \end{array}} \end{array}
 \end{array}$$

Fonte: Do autor (2023) adaptado de Panchuk *et al.* (2018).

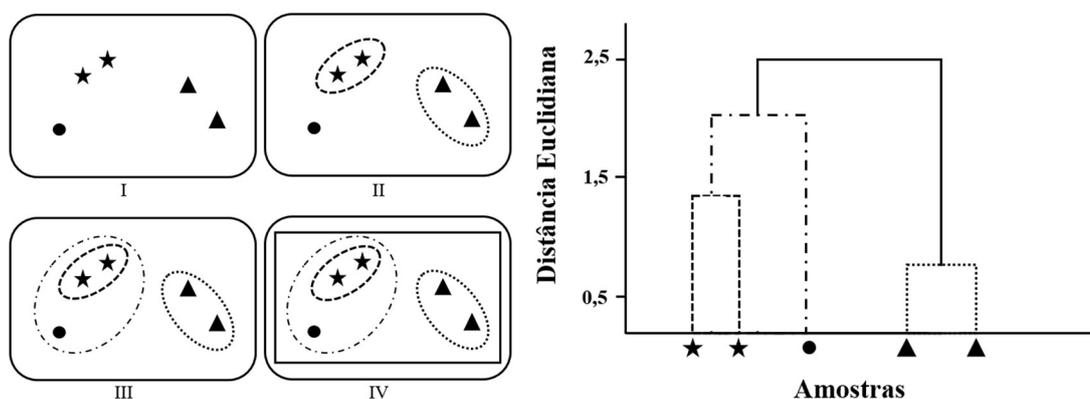
Outra análise exploratória comumente encontrada em pesquisas ambientais é a análise de agrupamento hierárquico (HCA) cujo objetivo é unir entre si amostras semelhantes, de acordo com as variáveis escolhidas, em um dendrograma, ou seja, quanto menor for a distância entre as amostras no dendrograma, mais semelhantes serão. Existem diferentes maneiras de fazer essa união entre as amostras, por exemplo distância Binária, Canberra, Manhattan, Kendall, entre elas, a distância euclidiana é a mais simples, uma vez que une pares de pontos próximos, substituindo-os por um novo ponto na metade da distância entre os anteriores e, assim, sucessivamente até que haja somente um ponto. O dendrograma é construído por um eixo com o índice de similaridade entre as amostras e o outro eixo com a identificação das amostras (MOITA NETO; MOITA, 1998). A forma mais comumente utilizada para calcular a distância entre as amostras é a euclidiana, dada pela seguinte equação:

$$d = \sqrt{\sum_{i=1}^N (p_i - q_i)^2} \quad (1)$$

Onde p_i e q_i são as coordenadas de p e q na dimensão i . Outro critério a ser avaliado é a ligação a ser realizada entre os *clusters*, sendo o método de ligação média o mais utilizado. Nesse método, calcula-se a média de todas as distâncias possíveis entre as amostras dos *clusters* a serem ligados (JARMAN, 2020).

Dado um conjunto N de amostras a serem agrupadas e uma matriz N de similaridade, o processo de agrupamento será o seguinte: (I) atribua cada amostra a um *cluster*, tendo assim, N *clusters*, sendo as distâncias (semelhanças) as mesmas para todas as amostras e *clusters*; (II) mescele os dois *clusters* mais próximos em um novo *cluster*; (III) calcule a distância entre o novo *cluster* e os demais; (IV) repita os passos II e III até que haja apenas um *cluster* de tamanho N (JARMAN, 2020). A figura 2 representa o agrupamento em *clusters* e a formação do dendrograma.

Figura 2 – Agrupamento em clusters e formação do dendrograma



Fonte: Do autor (2023) adaptado de Pirhadi, Shiri e Ghasemi (2015).

Comero *et al.* (2011) utilizaram técnicas estatísticas a um conjunto de dados pré-existent composto por análises conduzidas por XRF em sedimentos derivados de onze lagos italianos. Foram coletadas 196 amostras e determinados 21 elementos. Os resultados da HCA produziram dois *clusters* principais: o primeiro grupo representa os locais com maior teor de Ca e o segundo identifica amostras compostas pelas maiores concentrações de Al, Si e outros elementos. Já os resultados da PCA agruparam os alumino-silicatos e minerais em uma única componente na PCA.

Castilhos *et al.* (2015) utilizaram PCA e HCA no tratamento estatístico de dados obtidos por EDXRF (acrônimo do inglês para *Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*) e Espectrometria de Raios Gama para caracterização elementar do solo e diferenciação em sequência topográfica e profundidade, na bacia hidrográfica de Boa Vista, no município de Guamiranga, Brasil. Foram utilizados quatro conjuntos de dados: (i) dados espectrais de EDXRF; (ii) dados espectrais de Espectrometria de Raios Gama; (iii) valores de concentrações obtidos pelas medidas por EDXRF; (iv) valores de concentrações obtidos pelas medidas por Espectrometria de Raios Gama. Os resultados das PCAs e HCAs foram concordantes e permitiram a classificação dos solos quanto às posições na paisagem (topo, fundo e zona ribeirinha). Além disso, as duas encostas da bacia tiveram o mesmo comportamento, independente do histórico de uso do solo. Assim, os métodos empregados mostraram-se promissores para a obtenção de informações fidedignas sobre as regiões estudadas.

Chandrasekaran *et al.* (2015) determinaram a concentração de PTEs por EDXRF em amostras de solos indianos e utilizaram métodos estatísticos para identificação das fontes desses elementos (antropogênico ou natural). Os resultados da PCA indicaram que Mn e Zn podem ser naturalmente provenientes do material de origem. A principal fonte de Ni pode estar relacionada à emissão antropogênica pela queima de combustíveis fósseis e resíduos. A fonte de emissão de Co está relacionada às atividades agrícolas, devido ao uso da água de irrigação contaminada ou de fertilizantes químicos. Os resultados da HCA resultaram em três agrupamentos: o primeiro inclui elementos derivados do material de origem (Co, Cr, Mg, Mn, Ni, V e Zn), o segundo contém Ca, K e Ti que são derivados tanto de fontes litogênicas quanto de atmosféricas e o terceiro contém Al e Fe que são gerados principalmente a partir de fontes naturais, como escoamento superficial.

Ruano *et al.* (2019) utilizaram PCA e HCA para avaliar os fatores de contaminação em área de mineração. Utilizando a distância de Manhattan e o método de Ward como métrica de similaridade, a HCA gerou quatro *clusters*. Enquanto que a PCA separou as amostras em três grupos, sendo um grupo separado pela presença de Cu, Pb e Zn (valores positivos para CP 1 e

CP 2), outro grupo influenciado pela presença de As (valores positivos para CP 1 e negativo para CP 2) e o último grupo segregado pela concentração de Mn (valores negativos para CP 1 e positivo para CP 2). Bioensaios de toxicidade foram realizados e novas PCA e HCA foram feitas. Os resultados mostraram que o grupo 1 (PCA) e o *cluster 1* (HCA) eram compostos por amostras de solos com maior toxicidade. O grupo 2 (PCA) e os *clusters 2 e 3* (HCA) continham amostras variando entre alta e muita alta toxicidade. Por fim, o grupo 3 (PCA) e *cluster 4* (HCA) continham amostras de solos com baixa ou nenhuma toxicidade.

Nedyalkova e Simeonov (2019) avaliaram 12 parâmetros químicos em 35 locais de amostragem na Bulgária. A HCA utilizou a distância euclidiana e o método de Ward, tendo como resultados áreas com fontes antropogênicas de poluição (presença de Cd, Cr e Ni), fontes de sedimentação por aerossóis (presença de Cu, Pb e Zn) e fontes de matéria orgânica (correlação entre espécies orgânicas e N total) e o arsênio, com fontes variáveis. Os resultados encontrados na PCA são concordantes com a HCA.

Chatterjee *et al.* (2019) realizaram um estudo de caracterização química de amostras de solos ($n = 20$) coletadas em locais próximos e distantes de uma área com intensa exploração de carvão mineral que apresenta diversas minas a céu aberto. Os autores utilizaram a PCA para fazer uma análise multivariada dos dados obtidos por LIBS. Para este objetivo, foi utilizada uma estratégia de seleção de variáveis para evitar a sobrecarga de operações computacionais, devido ao elevado número de variáveis gerado pelo LIBS, ou seja, mais de 16000 dados por espectro. Os dados obtidos por LIBS foram comparados com aqueles obtidos pela aplicação do método de referência, ou seja, digestão ácida assistida por radiação micro-ondas com o uso de HNO_3 , HF e H_2O_2 , seguida por determinação quantitativa por ICP OES. Ambos os métodos foram concordantes, pois foram observadas maiores concentrações de Al, B, Co, Cs, Cu, Eu, Fe, Mg, Mn, Rb, Ru, Si, Sr e Ti nas amostras coletadas na área de mineração.

Bam, Akumah e Bansah (2020) analisaram por EDXRF 49 amostras de solos em Gana para determinar a concentração de Ca, Cr, Cu, Fe, K, Ni, Ti, V e Zn. Os resultados obtidos por PCA e HCA evidenciaram a presença de três agrupamentos: (1) Fe e V altamente correlacionados entre si, bem como Ni e Zn, seguido por uma associação desses elementos com Ti e Cr. Isso pode ser explicado pela origem desses elementos; (2) Ca e pH estão altamente correlacionados, seguido por uma correlação significativa com K, mostrando interdependência dessas variáveis nos solos analisados; (3) Correlação moderada entre E_H (potencial redox) e MC (teor de umidade), embora pouco associado com Cu, evidenciando que a biodisponibilidade de Cu pode ser influenciada pelo potencial redox do solo, que por sua vez, é influenciado pela umidade.

Duru *et al* (2021) avaliaram teores de PTEs por EDXRF em solos da Vila Mecânica de Nekede, Nigéria. A análise exploratória foi utilizada para determinação das fontes desses elementos nas áreas analisadas. Na PCA, a maioria dos elementos apresentaram valores positivos para CP 1, indicando fonte automecânica, enquanto que, apenas o As apresentou valor negativo para CP 1, indicando fonte mista (automecânica, tráfego de veículos ou deposição atmosférica). Na HCA, resultados semelhantes foram encontrados, tendo um *cluster* com a maioria dos elementos, indicando fonte automecânica, e um *cluster* contendo apenas o Fe, indicando fonte mista.

Guo *et al.* (2022) realizaram um estudo que envolveu a coleta e análise por WDXRF de 80 amostras de solos de 8 cidades chinesas com o objetivo de determinar a fração de massa dos seguintes analitos: Al, Si, Fe, K, Na, Mg, Ca, P, Mn e Ti. Os dados da PCA e HCA foram capazes de prever corretamente a origem de cada solo a partir da composição elementar.

Embora as ferramentas quimiométricas sejam comuns na análise de dados obtidos a partir de técnicas espectroscópicas modernas, a aplicação dessas ferramentas em dados de XRF é incomum. A principal vantagem do processamento de dados quimiométricos em XRF é a possibilidade de determinar parâmetros de qualidade para amostras complexas, como identificação de origem ou autenticidade. Tanto os espectros brutos quanto as informações extraídas sobre a composição elementar podem ser processados de forma multivariada (PANCHUK, 2018). Considerando os benefícios e praticidade, foi escolhido fazer uso dessas ferramentas no presente estudo, com o intuito de elucidar as possíveis correlações entre os elementos detectados nas amostras analisadas.

3.4 Estratégias de determinação do teor total de elementos

Considerando que a espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica que possibilita a determinação do teor total dos elementos nas amostras (SILVA *et al.*, 2021), faz-se necessária a validação de métodos analíticos empregando estratégias de decomposição total da matriz do solo para comparação com os resultados obtidos via XRF. Sendo assim, será apresentada uma estratégia, alternativas às tradicionais EPA 3051 e EPA 3052, capaz de determinar o teor total dos elementos. Além disso, serão apresentados trabalhos que realizaram modificações nas metodologias tradicionais a fim de melhorar os resultados obtidos na determinação de PTEs.

3.4.1 Decomposição por fusão

A decomposição por fusão é um procedimento de preparo de amostra que consiste, basicamente, na mistura da amostra com algum fundente (ácido ou básico) e aquecimento para fusão e posterior solidificação, formando as “pérolas de vidro”. Esse método pode ser empregado tanto para análises espectrométricas (XRF, por exemplo), quanto para análises que requerem a amostra em soluções representativas (ICP OES, por exemplo). A fusão é recomendada quando a amostra não é facilmente dissolvida em ácidos minerais concentrados a quente ou que formam soluções ácidas instáveis, com espécies que tendem a precipitar. Os compostos silicatados, resíduos insolúveis de ferro e os óxidos de ferro, principais constituintes esperados nas amostras analisadas na presente pesquisa, são reconhecidos por não serem facilmente dissolvidos, tornando a decomposição por fusão de vital importância para o presente estudo (KRUG; ROCHA, 2016). Desta forma, será apresentada uma breve revisão de literatura contendo trabalhos científicos que utilizaram a fusão, tendo como fundentes metaborato de lítio e/ou tetraborato de lítio na decomposição das amostras, pois esses são os reagentes mais comumente utilizados nessa abordagem.

Yu, Robinson e McGoldrick (2007) aplicaram diferentes métodos de decomposição de materiais geológicos, a saber: ataque ácido em frascos de Teflon, digestão sob alta pressão e assistida por radiação micro-ondas, fusão com tetraborato de lítio e peróxido de sódio combinada com decomposição ácida por HF e HNO₃. Os resultados mostraram que a fusão seguida de digestão ácida é uma técnica eficaz na liberação de elementos traço das matrizes de materiais basálticos, graníticos e ferrosos.

Chand e Prasad (2013) compararam digestão com água-régia assistida por radiação micro-ondas em frascos fechados e dissolução por fusão alcalina na determinação de Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn por ICP OES em sedimentos. A exatidão foi verificada pela análise de um CRM. Os resultados revelaram que ambos os métodos de digestão não diferiram estatisticamente (teste-t de Student, $p < 0,05$) nas concentrações de metais determinadas no CRM, exceto para Al e As. Os desvios padrão relativos médios dos métodos foram menores que 6 %, indicando boa precisão. Houve correlações significativas entre os resultados pelos dois métodos de digestão para os elementos avaliados, exceto As. Os autores concluíram que a digestão com água-régia assistida por radiação micro-ondas mostrou-se mais eficaz na determinação de elementos presentes em menores concentrações, assim como elementos voláteis, como o As, enquanto a digestão alcalina foi mais eficaz para os elementos refratários e ligados a silicatos.

Reading *et al.* (2015) determinaram radionuclídeos em minérios de urânio e concentrados de urânio por Espectrometria de Raios Gama de alta resolução. Os autores utilizaram a fusão com tetraborato de lítio na decomposição das matrizes para evitar a necessidade de correções matemáticas nas medidas pela técnica analítica. O uso desta técnica de fusão também foi importante para garantir elevada frequência analítica, pois não foi necessário o uso de calibração com compatibilização de matriz.

Panteeva *et al.* (2003) desenvolveram um método de fusão com metaborato de lítio para determinação elementar por ICP OES em rochas félsicas e granitos coletados no sul da Sibéria. O método de decomposição proposto, envolve o uso de HF e HNO₃ para dissolução do produto sólido obtido pela fusão. Foram utilizados CRMs para verificar a exatidão do método, obtendo-se resultados concordantes com os valores certificados. Os limites de detecção variaram entre 0,021 e 0,24 µg g⁻¹ para Y, Pr, elementos terras raras de médios e elevados números atômicos, Ta, U e variaram entre 0,44 e 2,07 µg g⁻¹ para Rb, Sr, Zr, Nb, Ba, elementos terras raras de baixos números atômicos, Hf e Th.

Awaji *et al.* (2006) sugeriram um método de fusão alcalina seguido de tratamento por HF, HNO₃ e HClO₄ para determinação simultânea de 23 elementos por ICP-MS em materiais de referência de rochas basálticas e graníticas. Observou-se que não houve formação de precipitados esbranquiçados, característicos de fluoretos insolúveis, após adição de HClO₄. Além disso, o método proposto caracterizou-se por ser um procedimento de preparo relativamente simples e confiável e propiciou a calibração e análise multielementar simultânea e direta, assim como baixos valores de brancos analíticos usando-se o fundente puro. Obteve-se alta reprodutibilidade, com desvio padrão relativo menor que 2 % para as análises das rochas basálticas e menor que 7 % para as graníticas. Desta forma, de acordo com os autores, a fusão com Li₂B₄O₇ mostrou-se adequada para esse tipo de análise.

Guerra *et al.* (2013) analisaram amostras de solos coletadas nas proximidades e dentro das ruínas da estação de pesquisa brasileira na Antártica após um incêndio que destruiu 70 % de toda a área construída. Para fins comparativos, foram também analisadas amostras coletadas na mesma região, antes do incêndio. As amostras de solos foram submetidas à fusão alcalina com LiBO₂ seguida de dissolução com HNO₃ para a determinação dos teores totais de Al, Ca, K, Fe, Si, Ti e Zr por ICP OES. O material fundido foi solubilizado com HNO₃ 10 % v v⁻¹ após agitação durante 4 h a 90 rpm. Um CRM NIST 2711a (Montana II Soil) foi utilizado na verificação da exatidão do método.

Roy, Nandy e Manjhi (2012) determinaram 22 elementos em 32 amostras certificadas de sedimentos e solos a partir da fusão utilizando metaborato e tetraborato de lítio seguida da

quantificação por ICP-MS. Os resultados obtidos foram concordantes com os valores certificados. Obteve-se elevada precisão das medidas, com desvios padrão relativos menores que 10 % para determinação de teores maiores que 1 mg kg^{-1} e de 10 a 20% para determinação de teores maiores que 1 mg kg^{-1} .

Saha *et al.* (2016) compararam a determinação de lantanídeos por ICP-MS em seis amostras de solos e seis materiais de referência certificados a partir da digestão ácida e da fusão alcalina utilizando diferentes proporções de metaborato e tetraborato de lítio seguida de dissolução com HNO_3 . Obteve-se concordância entre os valores determinados e certificados quando foi utilizada a proporção de 35 % $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e 65 % de LiBO_2 , com limites de quantificação na faixa de $\mu\text{g kg}^{-1}$.

Kamei (2016) desenvolveu um método para determinação quantitativa de elementos traços em amostras de rochas usando fusão com $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e LiBO_2 e quantificação por ICP-MS. Utilizou-se In como padrão interno e os resultados mostraram que as concentrações de Sc, V, Cr, Co, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, 14 elementos terras raras, Hf, Ta, Pb, Th e U foram determinadas com adequada exatidão em CRMs do Serviço Geológico do Japão.

Zhang *et al.* (2020) desenvolveram um novo método de preparo de amostra, denominado de *shaker cup* que consiste, basicamente, na mistura do fundente e da amostra em uma coqueteleira comercial descartável seguida de agitação manual e transferência para cadinho de Pt-Au, comparando-o com dois métodos tradicionais. Para esse objetivo, 54 CRMs foram utilizados para estabelecer curvas de calibração, enquanto outros 19 CRMs foram usados para verificar a exatidão do método. Os resultados revelaram que os valores determinados por WDXRF usando o *shaker cup* foram mais concordantes que os métodos tradicionais.

Na tabela 1 são detalhados os métodos de decomposição por fusão empregados pelos trabalhos citados nesse tópico.

Tabela 1 – Descrição dos métodos de decomposição por fusão usando boratos de lítio como fundente (continua).

Massa Amostra	Massa Fundente	Cadinho	Condições	Digestão	Ref.
TETRABORATO DE LÍTIO					
0,1 g	0,2 g	Platina	1000 °C por 30 min	1 – Resfriar à temperatura ambiente; 2 – Adicionar vagarosamente 5 mL de HF 50 % e 2 mL HNO ₃ 70 %; 3 – Secar a solução em uma chapa aquecedora a 130-150 °C; 4 – Adicionar duas alíquotas de 1 mL HNO ₃ 70 % ao resíduo evaporando cada uma; 5 – Dissolver em 2 mL de HNO ₃ 70 % e 10 mL de água ultra-pura; 6 – Transferir para um frasco de polipropileno e avolumar para 100 mL.	Yu, Robinson e McGoldrick (2007)
0,1 g	0,5 g	Grafite	1100 °C por 15 min	1 - 4 mL de HCl conc. + 46 mL de água ultrapura (30 min); 2 - Filtrar; 3 - Avolumar para 100 mL;	Chand e Prasad (2013)
0,5 g	0,5 g	Platina / Ouro	1200 °C	1 – Inserir o cadinho em água ultra-pura; 2 – Acidificar com 50 mL de HNO ₃ concentrado para obter aproximadamente HNO ₃ 8 mol L ⁻¹ ; 3 – Depois de 30 min, remover o cadinho e limpar com água ultra-pura, recuperando o digerido; 4 – Aquecer o digerido a 80 °C para reduzir o volume para próximo de 30 mL.	Reading <i>et al.</i> (2015)
METABORATO DE LÍTIO					
0,1 g	0,4 g	Carbono	1100 °C por 7 min	1 – Adicionar HF conc. ao cadinho; 2 – Adicionar 40 mL de HNO ₃ 3,5%. 3 – Filtrar a solução em balão volumétrico de 100 mL. 4 – Avolumar com HNO ₃ 3,5%.	Panteeva <i>et al.</i> (2003)
0,1 g	0,4 g	Platina / Ouro	1190 °C por 15 min	1 – Transferir para tubo Teflon de 15 mL. 2 – Adicionar 6 mL de HF 50 %, 3 mL HNO ₃ 60 % e 2 mL HClO ₄ 70 %. 3 – Aquecer o tubo dentro de um bquer, hermeticamente fechado, a 130 °C por 15 h. 4 – Secar a 120 °C (~12 h), 160 °C (~3 h) e 190 °C (até segura). 5 – Adicionar 10 mL HNO ₃ 30 % e aquecer por 3 horas a 120 °C. 6 – Avolumar para 500 mL com HNO ₃ 0,6 % v v ⁻¹ .	Awaji <i>et al.</i> (2006)
0,06 g	0,5 g (dupla camada de 0,25 g)	Grafite	450 °C por 1 h 1000 °C por 10 min	1 – Verter o fundido a 200 °C em um tubo de centrífuga de 50 mL contendo 25 mL de HNO ₃ 10 % vv ⁻¹ ; 2 – Agitar por 4 h a 90 rpm em uma mesa agitadora; 3 – Avolumar para 50 mL com água deionizada.	Guerra <i>et al.</i> (2013)

Fonte: Citada na própria tabela.

Tabela 1 – Descrição dos métodos de decomposição alcalina usando boratos de lítio como fundente (conclusão).

Massa Amostra	Massa Fundente	Cadinho	Condições	Digestão	Ref.
MISTURA DE BORATOS					
0,1 g	0,15 g Li ₂ B ₄ O ₇ 0,2 g LiBO ₂	Platina	1100 °C por 45 min	1 – Retirar o cadinho a 200 °C e colocar em um béquer de 100 mL; 2 – Adicionar 25 mL de mistura ácida (6% HNO ₃ + 4% HCl); 3 – Adicionar o béquer contendo o cadinho em um agitador magnético por 30 min para dissolução dos sólidos; 4 – Avolumar para 250 mL.	Roy, Nandy e Manjhi (2012)
0,1 g	0,15 g Li ₂ B ₄ O ₇ 0,2 g LiBO ₂	Platina	1000 °C por 10 min	1 – Esfriar até temperatura ambiente; 2 – Dissolver o resíduo oleoso fundido com 30 mL de HNO ₃ 8 % agitando a 720 rpm por 30 min; 3 – Avolumar para 250 mL	Saha <i>et al.</i> (2016)
1,8 g	3,6 g (20% LiBO ₂ e 80% Li ₂ B ₄ O ₇)	Platina / Ouro	----	1 – Quebrar manualmente as pérolas de vidro; 2 – Pesar 0,05 g; 3 – Adicionar 2 mL de HCl 6N e 0,3 mL de HNO ₃ conc.; 4 – Aquecer a 90 °C (pernoite); 5 – Adicionar 0,5 mL de HF conc. e 0,3 mL de HClO ₄ conc.; 6 – Aquecer a 90 °C (pernoite); 7 – Evaporar a 120 °C por 12 h, 165 °C por 12 h, 195 °C até secura; 8 – Dissolver o resíduo em 5 mL de HNO ₃ 5% e HF 0,1%; 9 – Transferir uma alíquota de 0,4 mL para um tubo de poliestireno; 10 – Adicionar 8,6 mL de HNO ₃ 5% - HF 0,1 %;	Kamei (2016)
0,6 g	6 g (67% Li ₂ B ₄ O ₇ e 33% LiBO ₂ e quatro gotas de NH ₄ Br)	Platina / Ouro	1050 °C por 19 min	Não especificado	Zhang <i>et al.</i> (2020)

Fonte: Citada na própria tabela.

3.4.2 Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas

Em comparação com os métodos tradicionais que usam chamas ou chapas aquecedoras (independentemente de serem usados recipientes abertos ou fechados), as principais vantagens da digestão ácida assistida por micro-ondas são a frequência analítica e a eficiência de decomposição. Geralmente pode ser concluída entre 5 a 10 minutos. Em contraste, quando aquecido em uma chama ou chapa elétrica, o mesmo resultado pode levar várias horas. No que se refere aos recipientes utilizados, uma vantagem de usar um recipiente fechado para digestão ácida assistida por micro-ondas é que os aumentos de pressão produzirão temperaturas mais altas. Além disso, uma vez que as perdas por evaporação são evitadas, a quantidade de reagentes usados é significativamente reduzida, minimizando, desta forma a interferência dos contaminantes dos reagentes. Outra vantagem desse tipo de decomposição é que elimina boa parte da perda de componentes voláteis da amostra (Hg, por exemplo). Finalmente, a digestão ácida assistida por micro-ondas em recipientes fechados é geralmente fácil de automatizar, reduzindo assim o tempo necessário para os operadores prepararem as amostras para análise. Os principais ácidos utilizados na digestão ácida assistida por micro-ondas são HNO₃ (forte oxidante utilizado principalmente para decompor matéria orgânica), HCl (excelente solvente de compostos inorgânicos), HF (principal composto capaz de dissolver material silicatado) ou misturas ácidas (água régia, por exemplo) que combinam diferentes vantagens dos ácidos quando isolados (SKOOG, *et al.* 2013).

Entre os principais métodos oficiais de extração de metais do solo, destacam-se os métodos EPA 3051A e EPA 3052, sendo a primeira extração semi-total e o segundo extração total dos elementos. A principal diferença entre eles é a utilização do ácido fluorídrico para extração total dos analitos. Em ambas, é possível a utilização de ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio para melhor desempenho do método (USEPA A, 2007; USEPA B, 2007).

Silva, Nascimento e Biondi (2014) compararam os métodos tradicionais de extração em recipientes fechados (USEPA 3051A e 3052) com métodos de extração em recipientes abertos (USEPA 3050B) na determinação de Cu, Zn, Cd, Pb, Ni e Hg em amostras de solos. Devido à maior concentração de metais recuperados e menores desvios padrão, o método USEPA 3052 se mostrou mais eficiente. Já o método USEPA 3051A se mostrou mais eficiente que o USEPA 3050B, pois proporcionou maior recuperação dos elementos, em menor tempo de digestão, com menor consumo de reagentes e menor risco de contaminação e perdas de elementos, especialmente para Hg.

Já Santos *et al.* (2014) realizaram adaptações nos métodos USEPA 3051A e USEPA 3052 para determinação de Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, V e Zn em amostras de solos TE (Terra

Roxa Estruturada) e TH (Terra Hidromórfica) e de material de referência certificado (NIST SRM 2709). Foram realizados dois procedimentos: (i) 2 mL de água régia e 1 mL de H₂O₂ foram adicionados a 0,1 g de amostra em frasco próprio para micro-ondas. O programa de aquecimento utilizando radiação micro-ondas se deu por 34 min, atingindo temperatura máxima 190 °C. Após resfriamento, a mistura resultante foi transferida para frascos graduados e avolumadas para 10 mL com água deionizada. Os compostos silicatados não digeridos foram separados por meio de centrifugação e a eles foi adicionado 1 mL de HF concentrado com posterior adição de 500 mg de H₃BO₃ para complexação dos fluoretos remanescentes. Ao final, as soluções foram novamente misturadas e avolumadas para 15 mL; (ii) 2 mL de água régia invertida (3 HNO₃: 1 HCl v v⁻¹) foram adicionados a 100 mg de solo, ficando em repouso por 1h. Em seguida foi adicionado 1 mL de H₂O₂ 30 % v v⁻¹, mantendo repouso por 30 min. O programa de aquecimento foi igual a (i). Os compostos não digeridos também foram separados por centrifugação e adicionado 1 mL de HF, porém foi mantido sob agitação por 48 h. Antes da quantificação, foram adicionados 500 mg de H₃BO₃ para complexação dos fluoretos remanescentes. Ao final, as soluções foram novamente misturadas e avolumadas para 15 mL. As recuperações dos elementos determinados foram acima de 90% para o SRM NIST 2709. Já para os solos TE e TH, os procedimentos (i) e (ii) se mostraram estatisticamente diferentes, sendo o uso da água régia invertida uma alternativa promissora.

3.5 Estratégias de calibração em XRF

Várias abordagens de calibração podem ser encontradas na literatura, desde calibração com o uso de materiais de referência certificados, uso de parâmetros fundamentais ou de compatibilização de matriz (DUNLEA, *et al.* 2020).

A calibração externa com amostra de concentrações conhecidas (CRMs e/ou padrões analíticos) é feita quando provavelmente não há interferência dos componentes da matriz com o analito. Assim, prepara-se uma curva de calibração com concentrações conhecidas de CRM ou padrões analíticos *versus* o sinal analítico da técnica de interesse. Idealmente, as concentrações das amostras de interesse serão obtidas pela substituição do sinal analítico na curva de calibração construída (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Outra estratégia de calibração é o método de adição de padrão, para os casos nos quais há interferência de matriz. Assim, adicionam-se um ou mais incrementos de um material de concentração conhecida (CRM ou padrão analítico) às amostras. As medições são feitas nas amostras originais e nas amostras que tiveram padrões adicionados. A matriz quase não sofre alteração após cada adição, alterando apenas a concentração do analito. A concentração do

analito na amostra será calculada através da extrapolação da regressão linear (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

Por fim, o método de padronização interna consiste na adição de quantidades constantes de um elemento, que não é o analito, com concentração conhecida, a todas as amostras, padrões analíticos e brancos. A calibração é feita plotando-se a razão entre o sinal do analito e o sinal do padrão interno adicionado e a concentração adicionada. Com isso, há a compensação de efeitos de matriz, flutuações instrumentais e de método, desde que tais interferências sejam equivalentes no analito e no padrão interno selecionado (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2017).

A calibração para determinação elementar em matrizes complexas é possível com a utilização do método dos parâmetros fundamentais, que requer uma relação teórica entre intensidades e concentrações dos elementos, sendo possível criar proporções de intensidades de medidas para elementos puros e, assim, calcular a composição elementar da amostra (DALY; FENELON, 2017).

A utilização de CRMs como padrões de calibração é possível, porém é difícil encontrar CRMs com matrizes semelhantes às amostras, além de serem materiais caros e de difícil aquisição. O método de adição de padrão a partir de soluções líquidas para calibração de materiais sólidos pode proporcionar concentrações de analitos não homogêneas nas amostras e pode não haver melhorias na calibração. Assim, o método de compatibilização de matriz torna-se uma alternativa interessante, uma vez que, pode-se simular uma matriz semelhante à amostra e diluir CRMs em diferentes concentrações para construção da curva de calibração (TOROK, *et al.* 2021).

3.6 Validação de métodos analíticos

A validação dos métodos analíticos tem o objetivo de conceder credibilidade e confiabilidade aos métodos analíticos desenvolvidos, para que futuras análises feitas utilizando o mesmo método represente o valor real esperado para os analitos nas amostras (RIBEIRO *et al.*, 2008). Para tal, são realizados experimentos visando avaliar alguns parâmetros analíticos de desempenho (BRITO *et al.* 2003; EURACHEM, 2014), como:

- Especificidade / Seletividade: estão relacionadas com a capacidade de detectar o analito mesmo na presença de outros componentes da matriz.
- Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ): o LOD refere-se à menor concentração do analito que pode ser detectada, enquanto que o LOQ refere-se à menor concentração do analito que pode ser quantificada com exatidão e precisão aceitáveis. Os

LODs dos instrumentos podem ser determinados na análise de um branco de reagente ou pela razão sinal-ruído, já para a determinação do LOD do método, faz-se a análise das amostras devidamente preparadas usando-se a mesma equação das amostras teste, sendo o LOD do método o mais apropriado para validação de métodos.

- Faixa de trabalho: é o intervalo delimitado inferiormente pelo LOQ e superiormente por concentrações a partir das quais são observadas anomalias significativas na sensibilidade analítica, nesse intervalo, o método fornece resultados com incertezas aceitáveis. A faixa linear de trabalho está relacionada com coeficiente de correlação (r) da equação de regressão linear obtida. A linearidade do gráfico está relacionada com a proximidade do r com a unidade 1, ou seja, $r = \pm 1$ é correlação perfeita e $r = 0$ refere-se à correlação nula;
- Sensibilidade: é a capacidade do método de distinguir duas concentrações próximas, ou seja, está relacionada com o coeficiente angular da regressão linear.
- Exatidão e Precisão: a exatidão é definida como a concordância entre o valor real do analito e o valor estimado pelo processo analítico e a precisão é a proximidade entre medidas realizadas na mesma amostra, pode ser expressa pelo desvio padrão, variância ou coeficiente de variação das medidas realizadas. Deve levar em conta a repetibilidade, ou seja, variabilidade nos resultados quando uma medição é realizada por um único analista usando o mesmo equipamento em um curto período de tempo, e a reprodutibilidade, ou seja, medida da variabilidade nos resultados encontrados por diferentes laboratórios.
- Robustez do método: é a medida da capacidade dos resultados permanecerem inalterados sob pequenas, mas controladas, variações nos parâmetros do método.

3.7 Rompimento da barragem de Fundão, Mariana – MG

Em 5 de novembro de 2015 ocorreu o maior desastre ambiental já relatado, até então, no Brasil: 62 milhões de m^3 de rejeitos de mineração da barragem de Fundão, em Mariana – MG, foram liberados devido ao rompimento da barragem. A maior parte do rejeito permaneceu entre a barragem e a usina hidrelétrica Risoleta Neves. A outra parte permaneceu na calha do Rio Doce ao longo de 548 km até atingir o Oceano Atlântico (CARMO *et al.*, 2017). Os rejeitos apresentam características como: pH em torno de 8,0, compostos basicamente por SiO_2 e Fe_2O_3 , alta concentração de silte e areia, alta densidade de partículas do solo (SILVA *et al.*, 2022).

Segura *et al.* (2016) coletaram amostras 6 dias após o rompimento, na primeira área afetada de Bento Rodrigues – MG, e realizaram estudos visando avaliar os riscos potenciais que os rejeitos da barragem poderiam representar para o meio ambiente. As amostras de solo e

lama foram analisadas por pXRF, para determinação semiquantitativa, e digeridas (USEPA 3051A) seguida de determinação semi-total por ICP-MS. No geral, a análise por pXRF indicou que SiO₂, Fe, Mn, Cu, Ca e Cr foram os analitos majoritários, dados também encontrados por Ferreira *et al.* (2021). As análises por ICP-MS indicaram que Fe e Mn foram os elementos de maior concentração tanto na lama, aproximadamente 25 g kg⁻¹ para Fe e 200 mg kg⁻¹ para Mn, quanto no solo não impactado, aproximadamente 18 g kg⁻¹ para Fe e 400 mg kg⁻¹ para Mn.

Andrade *et al.* (2018) avaliaram o impacto que diferentes teores de rejeitos de mineração têm no crescimento e produção de arroz, além da determinação dos teores de PTEs em solos, raízes e grãos de arroz. A decomposição das amostras (solos, raízes e grãos) utilizou da metodologia USEPA 3051A. As concentrações de Fe decaíram com o aumento do teor de rejeito e posterior cultivo do arroz, sendo de aproximadamente 250 g kg⁻¹ nos solos das áreas controle e 20 g kg⁻¹ na mistura 50 % de rejeito. Já para as raízes, as concentrações de Fe foram de aproximadamente 50 g kg⁻¹ nas áreas controle e 9 g kg⁻¹ na composição de 50 % de rejeito. Por fim, nos grãos após maturidade, as concentrações de Fe variaram em torno de 15 µg kg⁻¹ em todos os experimentos.

Coelho *et al.* (2020) realizaram um estudo com o objetivo de avaliar a concentração de PTEs em plantas (*Brachiaria decumbens*, *Stylosanthes guianensis* e *Saccharum officinarum*) e amostras de solos em áreas afetadas e não afetadas. As amostras vegetais foram decompostas por mistura nitroperclórica e determinação por Espectrometria de Absorção Atômica (FAAS e HGAAS). Já os solos foram submetidos a extração total utilizando a metodologia USEPA 3052 e determinação por AAS. Nas raízes, o teor total de Fe variou de 1,372 g kg⁻¹ em áreas não afetadas a 42,96 g kg⁻¹ em áreas afetadas. Nos solos, os teores totais para o mesmo elemento variaram de 7,506 g kg⁻¹ para áreas não afetadas e 44,73 g kg⁻¹ em áreas afetadas.

Davila *et al.* (2020) determinaram os teores de PTEs em solos e rejeitos após quatro anos do rompimento. Foi utilizada a metodologia de decomposição de amostra USEPA 3051A seguido de determinação por ICP OES. O teor de Fe encontrado no ponto amostral dentro da barragem foi de 128 g kg⁻¹. O teor médio de Fe para áreas afetadas foi maior que para áreas de referência, atingindo 125 g kg⁻¹ e 60 g kg⁻¹, respectivamente.

Esteves *et al.* (2020) avaliaram a influência da germinação e crescimento de milho, milho e sorgo em amostras com composições diferentes de areia e rejeito. Previamente, os rejeitos foram avaliados e os autores relataram teores de Fe de 55 g kg⁻¹. Em resumo, os rejeitos de mineração tiveram baixo efeito sobre a germinação e índice de velocidade de germinação para as cultivares estudadas. Entretanto, maiores teores de rejeito reduziram o comprimento das raízes.

Silva *et al.* (2022) fizeram coleta de amostra em fevereiro de 2019, estação chuvosa, de áreas impactadas pelos rejeitos às margens do Rio Gualaxo do Norte, com o objetivo de avaliar as mudanças na disponibilidade de PTEs após redução do pH. Elementos como Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foram determinados usando diferentes métodos de extração (USEPA 3051A, Mehlich-1, Mehlich-3, água destilada e ácido dietilenotriaminopentacético) e determinados por ICP OES. Novamente, os elementos Fe e Mn foram os majoritários, tanto nas áreas afetadas (45,21 g kg⁻¹ e 972,2 mg kg⁻¹, respectivamente) e áreas não afetadas (3,07 g kg⁻¹ e 494,4 mg kg⁻¹, respectivamente). Os resultados mostraram que alterações no pH alteraram a disponibilidade de PTEs nos rejeitos, entretanto, o comportamento foi diferente para os elementos avaliados. Ferro foi o único elemento que apresentou aumento na disponibilidade em meio neutro ao se utilizar água como extrator.

Sá *et al.* (2023) realizaram um estudo visando prever atributos físico-químicos dos solos afetados pelo rompimento da barragem, utilizando sensores proximais (pXRF e Nix Pro™). O teor obtido de Fe por pXRF não apresentou correlações positivas com nenhum teor pseudototal (USEPA 3051A) dos elementos avaliados. Tampouco, foi encontrada forte correlação entre o teor de Fe via pXRF com o teor de Fe disponível. Entretanto, o valor de suscetibilidade magnética teve correlação satisfatória com o teor determinado de Fe pelo pXRF.

No geral, os principais analitos detectados nos rejeitos oriundos do rompimento da barragem de Fundão, em Mariana – MG, são Fe, Mn e Cr, principalmente atribuído ao solo característico da região do Quadrilátero Ferrífero – MG. Entretanto, o pH elevado inviabiliza a disponibilidade de Fe e Mn para a absorção das plantas, uma vez que esses elementos são retidos na forma de óxidos. Os rejeitos apresentam partículas diminutas e alta densidade, o que impõe resistência ao crescimento radicular, sendo esse fator o principal limitante, ao invés da presença ou ausência de PTEs (ESTEVES *et al.*, 2020).

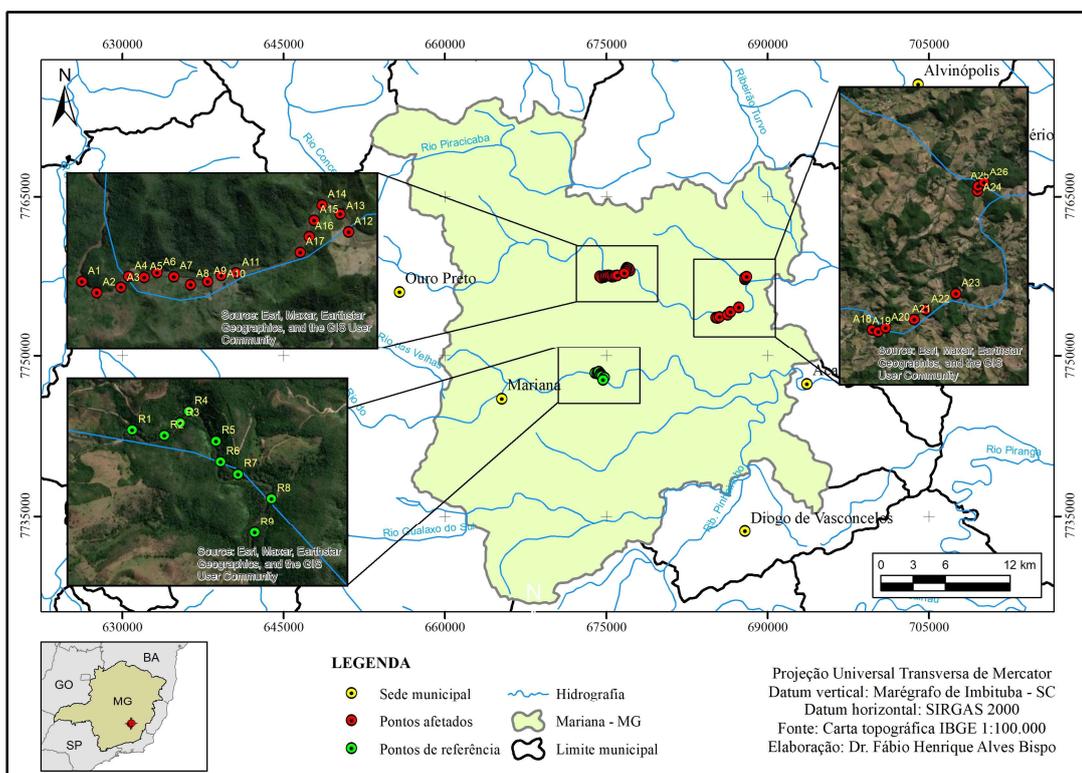
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem

Foram estabelecidos 26 pontos amostrais ao longo da zona ripária em processo de restauração do rio Gualaxo do Norte, município de Mariana – MG, em setembro de 2021. A localização de cada unidade amostral foi determinada com base em reconhecimento prévio de campo, considerando critérios como acessibilidade e autorização de acesso às áreas. Desde janeiro de 2016, após o rompimento da barragem do Fundão (novembro de 2015), essas áreas vêm passando por um processo de revegetação inicial com espécies de gramíneas e leguminosas de crescimento rápido (Tabela 2).

Com o propósito de comparação, um trecho da zona ripária do rio do Carmo (afluente do rio Doce), que não sofreu impacto de rejeitos, foi selecionado como referência em razão de sua proximidade e localização em um fragmento de Mata Atlântica com mata ciliar nativa. Devido à limitada extensão da zona ripária coberta por vegetação nativa e ao relevo íngreme, foram estabelecidos nove pontos amostrais na área de referência. Para assegurar a independência amostral, uma distância mínima de 200 metros foi mantida entre cada ponto amostral nas zonas ripárias dos rios Gualaxo do Norte e do Carmo (Figura 3).

Figura 3 – Mapa contendo os pontos amostrais afetados e de referência



Fonte: Gentilmente cedido por Dr. Fábio Henrique Alves Bispo (2023).

Tabela 2 – Descrição dos pontos amostrais (R são referência e A são afetados)

PONTO AMOSTRAL	DESCRIÇÃO DA ÁREA
R1	Margem do rio Carmo, Mata ciliar
R2	Margem do rio Carmo, Mata ciliar
R3	Margem do rio Carmo, Mata ciliar
R4	Margem do rio Carmo, Mata ciliar
R5	Margem do rio Carmo, Mata ciliar
R6	Margem do rio Carmo, Mata ciliar
R7	Margem do rio Carmo, Mata ciliar
R8	Margem do rio Carmo, Mata ciliar
R9	Margem do rio Carmo, Mata ciliar
A1	Área vegetada com <i>Vernonia polysphaera</i> (Assa-peixe)
A2	Área vegetada com assa-peixe + gramíneas
A3	Área vegetada com assa-peixe e com muita serrapilheira
A4	Área vegetada com assa-peixe e maricá
A5	Área vegetada com assa-peixe e maricá
A6	Área vegetada com assa-peixe e maricá
A7	Área vegetada com assa-peixe e maricá
A8	Área vegetada com assa-peixe e maricá, perto de um brejo
A9	Assa-peixe + Maricá
A10	Assa-peixe + Maricá
A11	Assa-peixe + Maricá
A12	Intermédio entre pastagem e eucalipto
A13	Eucalipto
A14	Área de revegetação. Área vegetada com assa-peixe
A15	Área de revegetação
A16	Área de revegetação
A17	Área com muita vegetação e serrapilheira
A18	Área vegetada com assa-peixe
A19	Área vegetada com <i>Crotalaria</i>
A20	Área vegetada com maricá
A21	Plantação de milho já colhido
A22	Área vegetada com capim Napier
A23	Área vegetada com mimosa
A24	Área do projeto piloto
A25	Área do projeto piloto
A26	Área do projeto piloto

Fonte: Do autor (2023).

4.2 Análises por Fluorescência de raios X (XRF)

4.2.1 Preparo de amostra para análise por XRF

As amostras foram secas em estufa à 60 °C. Em seguida, 20 g de cada uma das amostras foram moídas em almofariz e pistilo de ágata e peneiradas em malhas de 150 µm. Para as análises por XRF, foi utilizado a metodologia USEPA 6200 (USEPA, 2007) com alterações, onde 2 g de amostras cominuídas foram colocadas em porta-amostras apropriados e selados com polipropileno (SPEX SamplePrep) na face voltada para o detector do aparelho (Figura 4a). Acima da amostra foi colocado papel manteiga, algodão e selado com plástico filme para melhor compactação da amostra (Figura 4b).

Figura 4 – Exemplo da preparação dos porta-amostras



Fonte: Do autor (2023).

4.2.2 Processos de Otimização para análise por XRF

4.2.2.1 Otimização das condições operacionais e do tempo de irradiação

Selecionou-se, aleatoriamente, uma amostra afetada e procedeu-se à otimização dos parâmetros elencados na tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados na otimização das condições de análise

Condição	Tensão (kV)	Corrente (µA)	Filtro	Tempo (s)
A	50	6,85	Sem filtro	20
B	50	6,85	Ti (25 µm) – Al (300 µm)	20
C	50	6,85	Cu (75 µm) – Ti (25 µm) – Al (300 µm)	20
D	50	10,50	Sem filtro	20
E	50	10,50	Ti (25 µm) – Al (300 µm)	20
F	50	10,50	Cu (75 µm) – Ti (25 µm) – Al (300 µm)	20
G	45	5,60	Sem filtro	20
H	45	5,60	Ti (25 µm) – Al (300 µm)	20
I	45	5,60	Cu (75 µm) – Ti (25 µm) – Al (300 µm)	20

Fonte: Do autor (2023).

Também foi avaliado o tempo de irradiação das amostras, testando-se os seguintes valores: 5, 10, 20, 50 e 100 s.

Todo o processo de otimização foi realizado a partir da medida de 5 replicatas por amostra afetada, utilizando o equipamento portátil S1 Titan 800. Após tratamento dos dados, escolheu-se avaliar as intensidades dos elementos Cu, Cr, Mn, Fe, Ni, V e Zn.

4.2.3 Condições operacionais otimizadas para análise das amostras por pXRF

Analisou-se todas as amostras (9 referências e 26 afetadas) com dois equipamentos de fluorescência de raios X portátil (S1 Titan 800, Bruker [Equipamento 1]; Tracer 5g, Bruker [Equipamento 2]) utilizando-se de condições operacionais padrão disponíveis nos próprios equipamentos e previamente avaliadas: Tensão (50 kV); Corrente (10,5 μ A); Colimador (8 mm); Filtro (Sem filtro) durante 20 s. As análises foram feitas em triplicata.

Ambos equipamentos portáteis possuem Detectores por Deriva de Silício (SDD, do inglês *silicon drift detectors*), tubo com alvo de Rh, potência máxima de 4 W e janela de grafeno. Entretanto, o equipamento 2 possibilita a condução das medidas sob vácuo ou purga de hélio no momento de análise.

4.2.4 Condições operacionais para análise das amostras por EDXRF de bancada

Analisou-se todas as amostras (9 referências e 26 afetadas) a partir de condições operacionais semelhantes às otimizadas para os equipamentos de pXRF, utilizando um equipamento de EDXRF de bancada (EDX-7000, Shimadzu [Equipamento 3]) sendo essas condições: tensão (50 kV); corrente (11 μ A), filtro (Sem filtro); tempo (20 s); colimador (10 mm). As análises foram feitas em triplicata.

O equipamento de bancada possui detector SDD, tubo com alvo de Rh, tensão máxima de 50 kV, corrente máxima de 1000 μ A, possibilidade de condução de medidas sob vácuo e janela de berílio.

4.3 Análise exploratória dos dados obtidos por XRF

A análise exploratória dos dados obtidos por XRF seguiu metodologia semelhante à proposta por Guerra *et al.* (2017). Foram realizadas duas análises de componentes principais (PCA) por equipamento de XRF: (i) utilizaram-se todos os dados dos espectros médios obtidos (2048 variáveis) das 35 amostras analisadas; (ii) fez-se uma seleção de variáveis de 0 a 11 keV

excluindo os picos de Si, K, Ti e Fe. Em ambas as PCAs, os dados foram centrados na média e foi utilizado o *software* Octave[®] (versão 7.2.0) para fazer as análises exploratórias.

Após a análise de componentes principais, foi realizada a análise de agrupamento hierárquico (HCA) nos espectros completos e após a mesma seleção de variáveis realizadas na PCA das 35 amostras, pelos três equipamentos de XRF. Os dados foram centrados na média, o tipo de distância foi a euclidiana e o tipo de ligação foi a média. O *software* Chemoface[®] (NUNES, *et al.* 2012) foi utilizado para realização da análise exploratória.

4.4 Comprovação da exatidão do método de fusão e determinação por ICP OES

Para comprovação da exatidão do método e posterior construção dos modelos de calibração para quantificação do teor de Fe pelos equipamentos de XRF, as amostras passaram pelo processo de fusão alcalina, dissolução e quantificação por ICP OES.

4.4.1 Decomposição por fusão alcalina

A metodologia empregada foi baseada em Guerra *et al.* (2013) que utilizou de 0,0600 g de amostras previamente secas e peneiradas em malha de nylon de 150 μm de abertura, 0,5000 g de fundente (metaborato de lítio), sendo este distribuído em dupla camada de 0,2500 g cada. Foram fundidas as nove amostras de referência e nove amostras afetadas, escolhidas aleatoriamente, a fim de se obter modelos de calibração com quantidades iguais de amostras das duas áreas (referência e afetada). O procedimento foi realizado em triplicata.

O material do cadinho foi o grafite, porém este e a amostra foram inseridos dentro de um cadinho maior de porcelana e fechado durante a fusão, a fim de preservar a integridade do grafite que se decompõe ao reagir com o oxigênio presente no interior do forno mufla.

Diferente da proposição dos autores, optou-se por não fazer o aumento da temperatura utilizando-se de uma rampa de aquecimento. Assim, a temperatura do forno mufla escolhida foi 1000 °C com acréscimos de 5 °C min^{-1} , o forno era desligado ao se atingir o equilíbrio na temperatura estipulada.

Outra alteração na metodologia foi a temperatura de retirada do material fundido. Escolheu-se retirar a 300 °C, pois, assim, elas eram removidas do cadinho com mais facilidade, evitando que ficassem aderidas ao grafite podendo ocasionar perdas.

A solubilização da pérola fundida foi feita seguindo a metodologia original: verteu-se a pérola fundida ainda quente em 25 mL de HNO_3 10% v v⁻¹ e colocou-se para agitar por 4 h até completa solubilização. Após solubilização, o volume foi ajustado para 50 mL com água classe 1 (Milli-Q System).

Por fim, 5 mL da solução anterior foi avolumada para 10 mL e foi realizada a determinação do teor de Fe por ICP OES. Os brancos analíticos foram obtidos seguindo o mesmo procedimento, excetuando-se a adição da amostra.

4.4.2 Curvas de calibração para medidas por ICP OES

Foram avaliadas curvas de calibração para o método de preparo de amostra descrito em 4.4.1, considerando o elemento responsável pela discriminação das amostras nas análises exploratórias. As concentrações das curvas foram de 0,500, 1,000, 2,500, 5,000, 10,000, 25,000 e 100,000 mg L⁻¹ de Fe obtidas a partir de soluções padrão de 100 e 1000 mg L⁻¹ de Fe.

Em seguida, avaliou-se a faixa linear de trabalho e a linha de emissão que possibilitava a melhor linearidade nas curvas e que obtivesse o melhor grau de concordância médio ao se analisar os materiais de referência certificados *New Jersey Soil, Organics and Trace Elements* SRM 2706, *San Joaquin Soil* SRM 2709a e *Montana I Soil Highly Elevated Trace Element Concentrations* SRM 2710a (*National Institute of Standards Technology*, Gaithersburg, MD, EUA), que apresentam valores certificados de Fe de $2,22 \pm 0,15$ % (m m⁻¹), $3,36 \pm 0,07$ % (m m⁻¹) e $4,32 \pm 0,08$ % (m m⁻¹), respectivamente.

4.4.3 Condições operacionais nas medidas por ICP OES

Foi utilizado um equipamento de ICP OES do modelo Blue (Spectro, Alemanha). As condições de operação seguiram as recomendações do fabricante e estão elencados na tabela 4 a seguir:

Tabela 4 – Condições operacionais nas medidas por ICP OES

Parâmetro	Condição de análise
Potência do plasma	1400 W
Gás / Pureza	Argônio / Pureza maior que 99,99%
Vazão do gás de resfriamento	12 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,8 L min ⁻¹
Vazão do gás nebulizador	0,85 L min ⁻¹

Fonte: Do autor (2023).

4.5 Determinação do teor de Fe utilizando pXRF e EDXRF de bancada

Os parâmetros analíticos de desempenho avaliados foram: coeficiente de correlação linear (r), limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), raiz quadrada do erro quadrático médio da previsão (RMSEP), coeficiente de variação (CV) para: (i) todas as 18 amostras; (ii) para as 9 amostras de referência; (iii) para as 9 amostras afetadas a partir dos resultados obtidos para os três equipamentos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Processos de otimização para análise por XRF

5.1.1 Otimização das condições de análise e do tempo de irradiação

Após análises por pXRF, utilizando o equipamento 1, prosseguiu-se com a deconvolução dos espectros e o cálculo das razões sinal/ruído (SNR, do inglês *signal-to-noise ratio*) (Equação 2) dos raios X característicos dos elementos Cr ($K\alpha = 5,42$ keV), Cu ($K\alpha = 8,05$ keV), Fe ($K\alpha = 6,405$ keV), Mn ($K\alpha = 5,90$ keV), Ni ($K\alpha = 7,48$ keV), Zn ($K\alpha = 8,64$ keV) e V ($K\alpha = 4,95$ keV).

$$SNR = \frac{NET}{\sqrt{BG}} \quad (2)$$

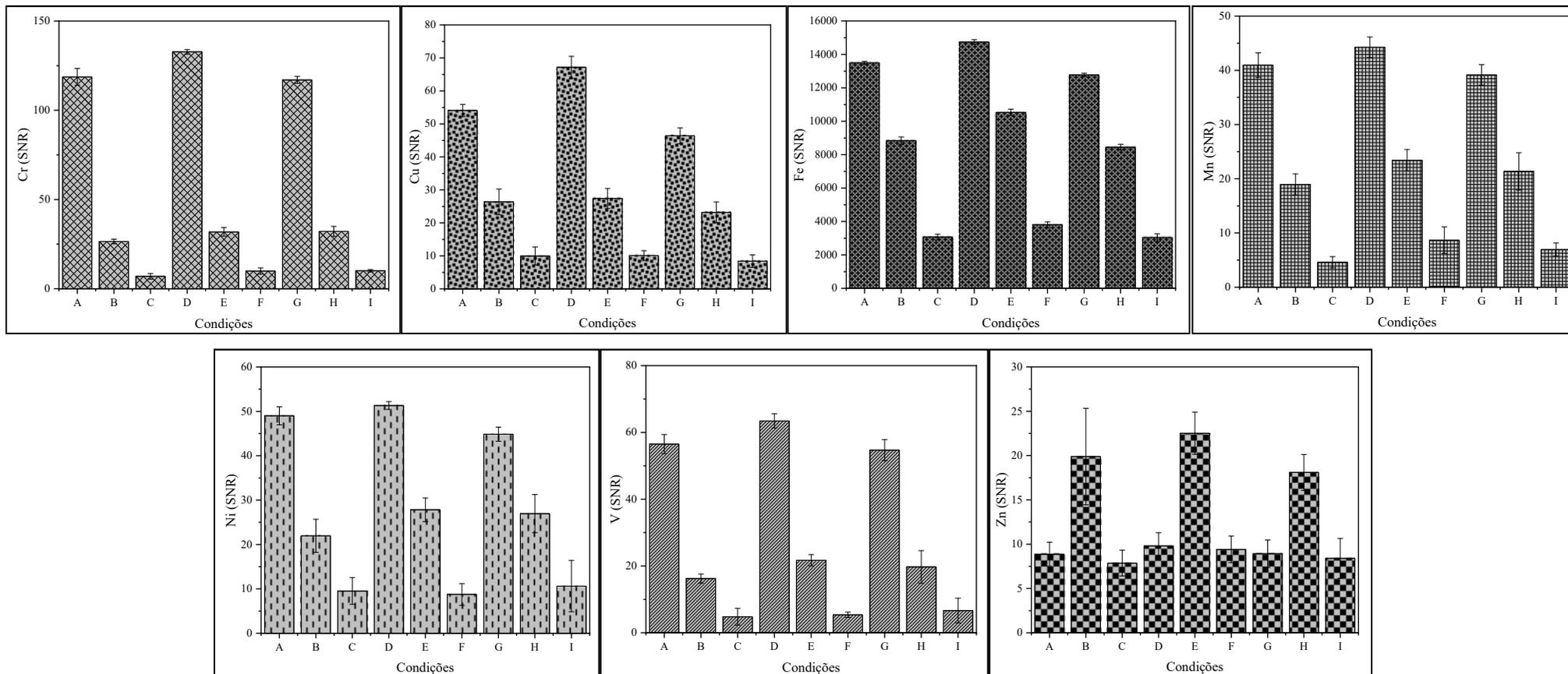
Onde NET é a intensidade líquida do elemento e BG é o *background* referente a cada pico.

Percebe-se pela análise da Figura 5 que a condição D: tensão de 50 kV; corrente de 10,5 μ A e sem uso de filtro foi a que obteve maiores SNR para maioria dos elementos avaliados, sendo a escolhida para a condução das análises subsequentes.

Outro parâmetro otimizado foi o tempo de análise. Com a mesma amostra afetada e com as melhores condições previamente selecionadas, avaliou-se o tempo de análise e, após tratamento dos espectros, obteve-se os coeficientes de variação para as determinações de Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn e V. O tempo de 20 s foi o mais apropriado, pois é o que garante maior frequência analítica e adequada precisão das medidas, ou seja, coeficiente de variação menor que 5 %, para a maioria dos elementos avaliados (Figura 6). Vale ressaltar, porém, que o tempo de 50 s para o Zn seria o ideal, entretanto, não foi utilizado esse tempo de irradiação pois os resultados relatados na literatura não apontam para esse elemento como predominante e de expressiva concentração nas amostras.

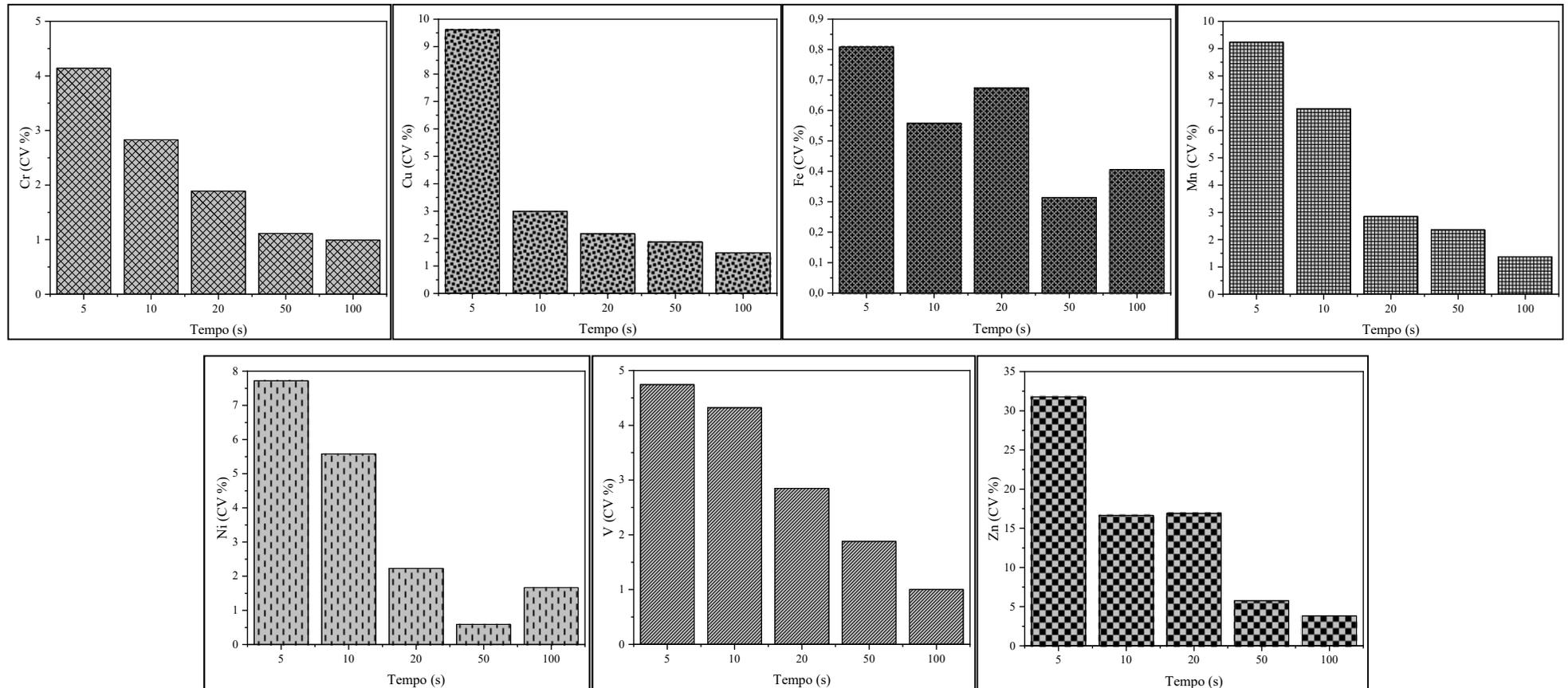
Sendo assim, após otimização de condições operacionais, os parâmetros selecionados foram: tensão (50 kV), corrente (10,5 μ A), colimador (8 mm), sem filtro e tempo de irradiação (20 s). Tais parâmetros foram utilizados tanto para o equipamento S1 Titan 800, Bruker, quanto para o Tracer 5g, Bruker. Para o equipamento EDX-7000 (Shimadzu) foram utilizadas condições operacionais semelhantes para garantir a comparação apropriada do desempenho dos equipamentos: tensão (50 kV), corrente (11 μ A), colimador (10 mm), sem filtro e tempo de irradiação (20 s).

Figura 5 – Otimização das condições de análise por XRF



Fonte: Do autor (2023).

Figura 6 – Avaliação do tempo de irradiação nas medidas por XRF



Fonte: Do autor (2023).

5.2 Análise exploratória dos dados obtidos por XRF

5.2.1 Espectros completos

Ao analisar os gráficos de escores (Figura 7a) obtidos ao se fazer análise de componentes principais utilizando-se todas as variáveis para os equipamentos percebe-se que os três obtiveram mesmo desempenho, com 65 % das amostras classificadas como afetadas apresentando valores positivos para CP 1, enquanto que 89 % das amostras classificadas como referência apresentaram valores negativos para CP 1. Destaca-se também a semelhança quanto à variância explicada, que apresentou valores próximos a 99 % para os três equipamentos.

Dados semelhantes foram obtidos a partir dos gráficos de pesos (Figuras 7b). Os principais elementos responsáveis pela diferenciação dos grupos foi Fe, Ti e V, para valores positivos de CP 1, e Si e K, para valores negativos de CP 1.

Os dendrogramas obtidos nas análises de agrupamento hierárquico (Figuras 8, 9 e 10) mostraram que os três equipamentos tiveram mesmo desempenho, idênticos às PCAs: 65 % das amostras classificadas como afetadas agrupadas no *cluster* 1 (destacado em preto) e 89 % das amostras classificadas como referência agrupadas no *cluster* 2 (destacado em cinza). Resultados semelhantes foram apresentados por Davila *et al.* (2020), que obtiveram dois *clusters* principais, um com predominância de amostras de rejeitos e outro com predominância de amostras sem influência dos rejeitos.

Um dado que chama atenção pode ser observado no dendrograma do equipamento 3 (Figura 10), uma vez que a amostra AF 11 ficou separada dos demais *clusters*, bem como esta amostra ter apresentado a maior distância de formação dos *clusters* preto para os equipamentos 1 e 2 (Figuras 8 e 9, respectivamente). Tal fenômeno pode ser explicado devido à intensidade maior do sinal de Fe que essa amostra apresenta em relação às outras, como observado na figura 11.

Sá *et al.* (2023) e Ferreira *et al.* (2021) obtiveram resultados concordantes com os apresentados nas figuras 7a e 7b, ao utilizarem os teores obtidos via pXRF. As amostras afetadas se diferiram, principalmente, pelos teores de Fe, enquanto que as não afetadas se diferiram, principalmente, pelo teor de K.

Cabe ressaltar que, apesar de ser considerado um nutriente para plantas e animais, o contato excessivo com o Fe pode causar uma série de adversidades, tais como doenças hepáticas, crescimento excessivo de bactérias, mudança nas propriedades organolépticas de águas, estresse oxidativo em plantas, mudanças físico-químicas de solos (densidade, resistência, entre outras) (ITYEL, 2011; LAPAZ, *et al.*, 2022; SWANSON, 2003;

ZAMOTAEV, *et al.*, 2017). Sendo assim, a determinação quantitativa desse elemento é de vital importância em áreas que foram afetadas por rejeitos de mineração, a fim de propor medidas para minimização dos impactos socioambientais gerados.

5.2.2 Espectros com seleção de variáveis

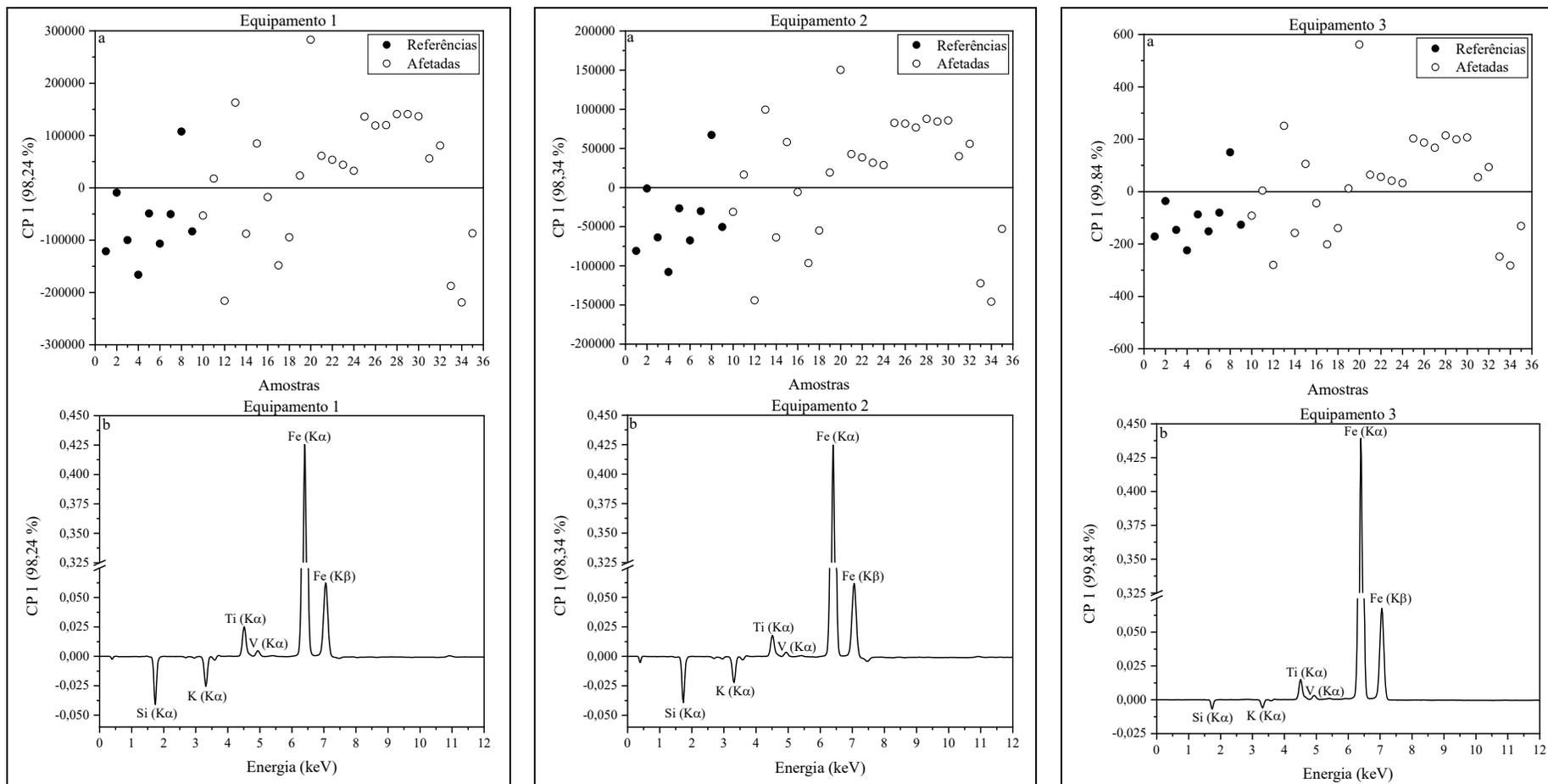
Os gráficos de escores obtidos nas PCAs a partir dos espectros que tiveram seleção de variáveis pouco diferiram dos obtidos com os espectros sem seleção de variáveis (Figura 12a). O equipamento 1 apresentou 69 % das amostras classificadas como afetadas com valores positivos para CP 1 (45,13 % de variância) e o equipamento 2 apresentou 65,00 % das amostras classificadas como afetadas com valores positivos para CP 1 (57,21 % de variância). Já o equipamento 3, de bancada, apresentou 58 % das amostras classificadas como afetadas com valores positivos para CP 1 (62,16 %). Os gráficos de pesos da Análise de Componentes Principais dos dados obtidos com os equipamentos (Figuras 12b), obtidos a partir da seleção de variáveis, indica que o V foi o responsável pela diferenciação das amostras com valores positivos para CP 1.

Já os dendrogramas obtidos nas HCAs realizadas a partir da seleção de variáveis mostraram perda da capacidade de diferenciação das amostras com os dados obtidos com os equipamentos 1 e 2 (Figuras 13 e 14, respectivamente). O equipamento 3 também apresentou perda da capacidade de distinção (Figura 15), com 27 % das amostras classificadas como afetadas no *cluster* preto e 89 % das amostras classificadas como referência também no *cluster* cinza.

Os trabalhos citados na seção 3.3 (Comero *et al.*, 2011; Castilhos *et al.*, 2015; Chandrasekaran *et al.*, 2015; Ruano *et al.*, 2019; Nedyalkova e Simeonov, 2019; Chatterjee *et al.*, 2019; Bam, Akumah e Bansah, 2020; Duru *et al.*, 2021; Guo *et al.*, 2022) relataram a alta capacidade de distinção entre os grupos e os *clusters*, ao se utilizar as ferramentas quimiométricas PCA e HCA, fato semelhante encontrado no presente estudo.

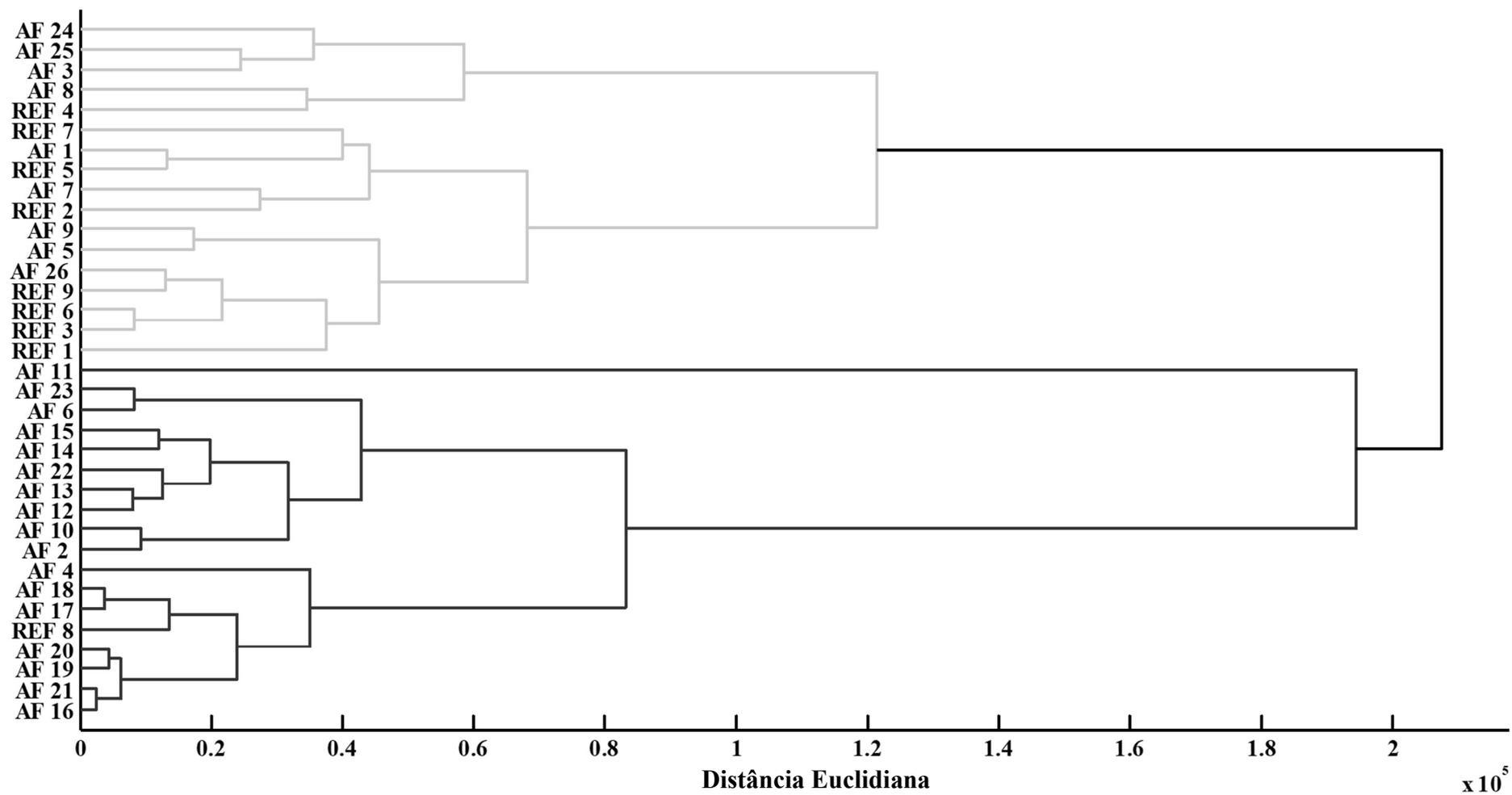
O trabalho de Guerra *et al.* (2017) evidenciou que a seleção de variáveis provocou uma perda da capacidade de segregação dos agrupamentos na PCA, fato esse que não foi encontrado com acentuada diferença nas PCAs da presente pesquisa, entretanto, as HCAs foram substancialmente modificadas.

Figura 7 – Gráfico de escores (a) e pesos (b) obtidos utilizando todas as variáveis para os equipamentos de XRF (1 e 2 são portáteis e 3 é de bancada)



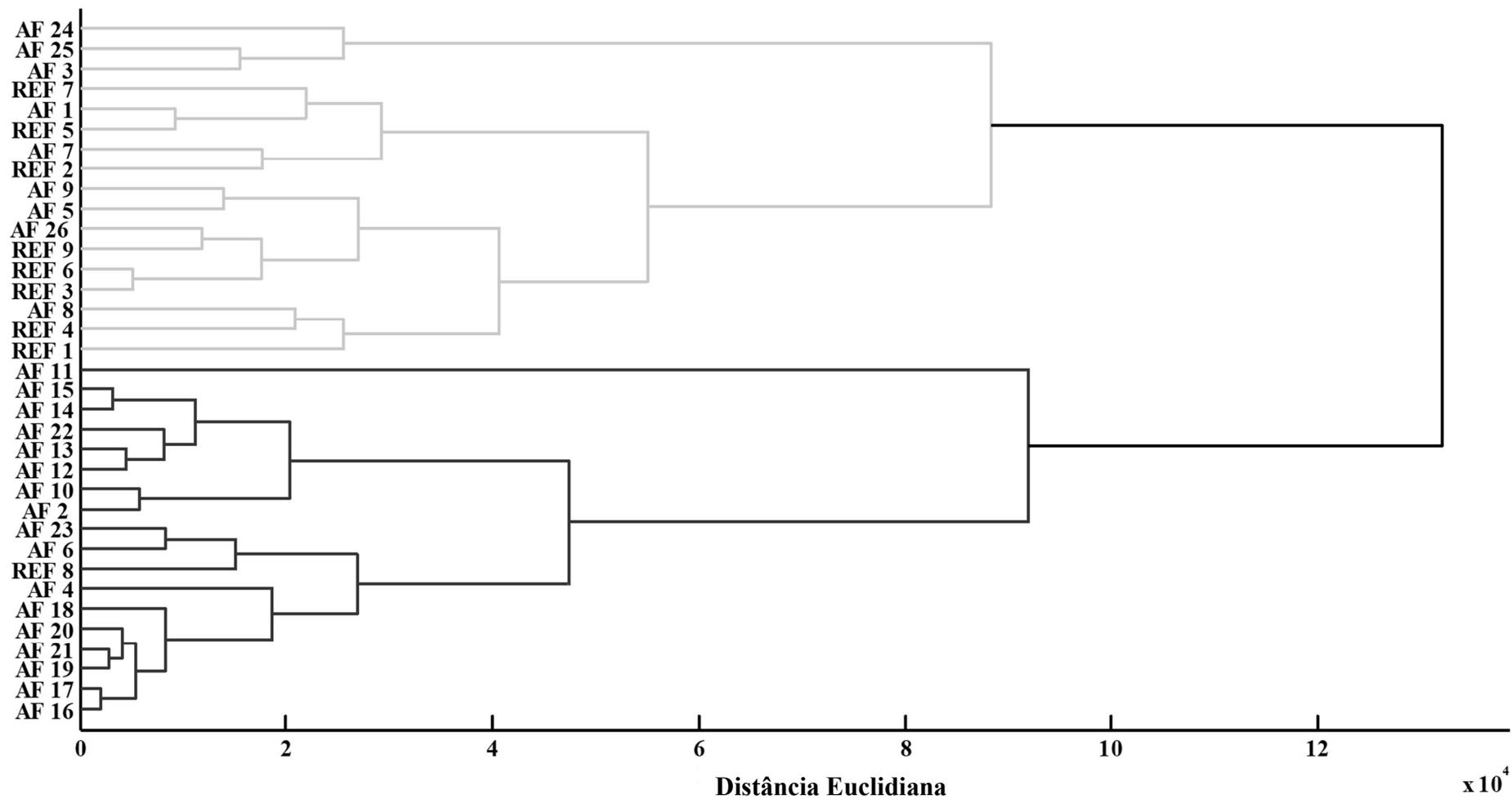
Fonte: Do autor (2023).

Figura 8 – Dendrograma da HCA utilizando os espectros completos para o equipamento 1 (portátil)



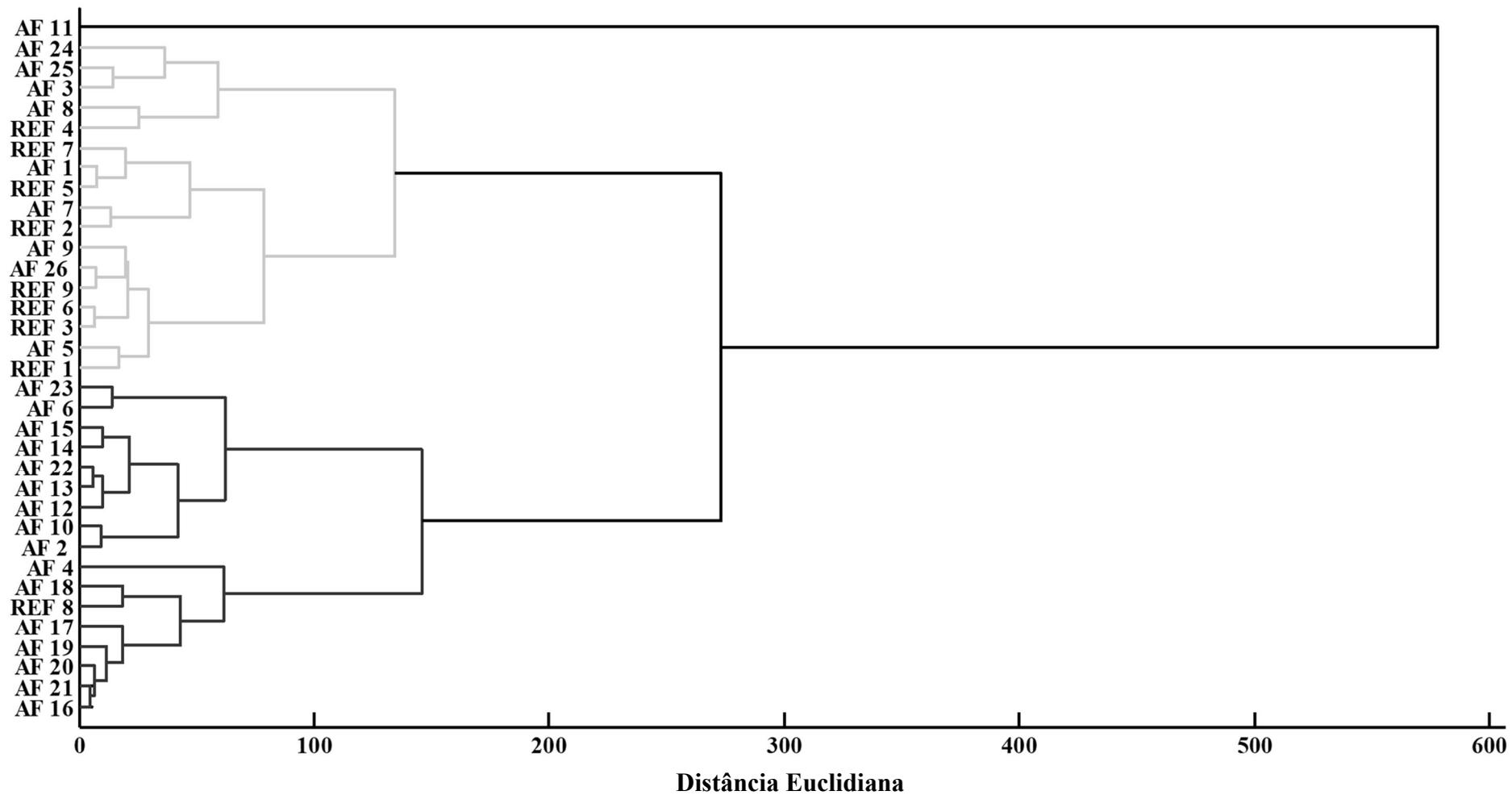
Fonte: Do autor (2023)

Figura 9 – Dendrograma da HCA utilizando os espectros completos para o equipamento 2 (portátil)



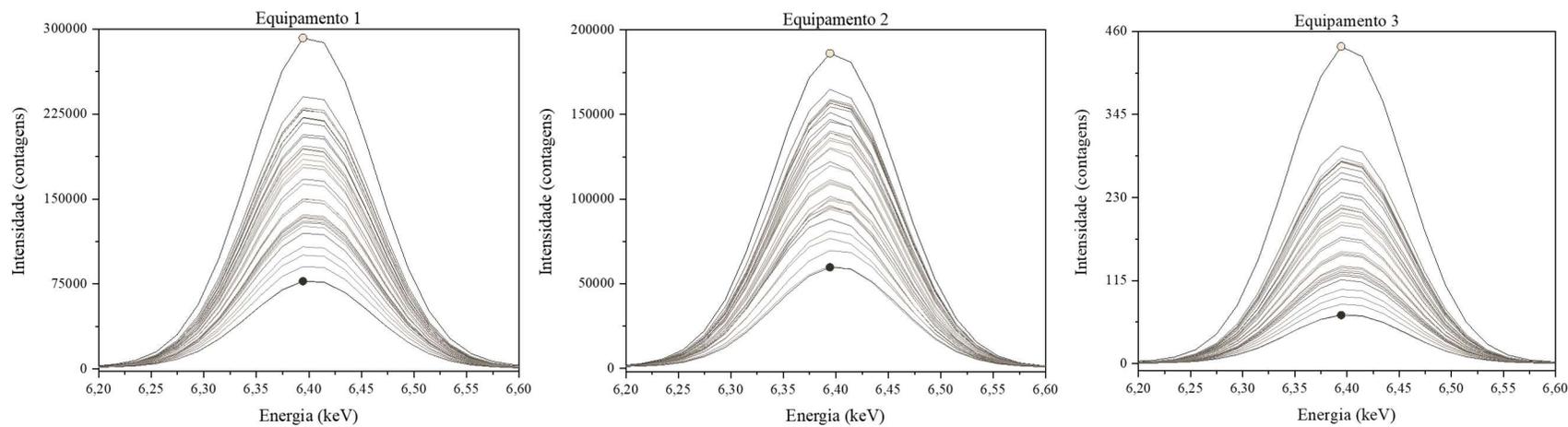
Fonte: Do autor (2023).

Figura 10 – Dendrograma da HCA utilizando os espectros completos para o equipamento 3 (bancada)



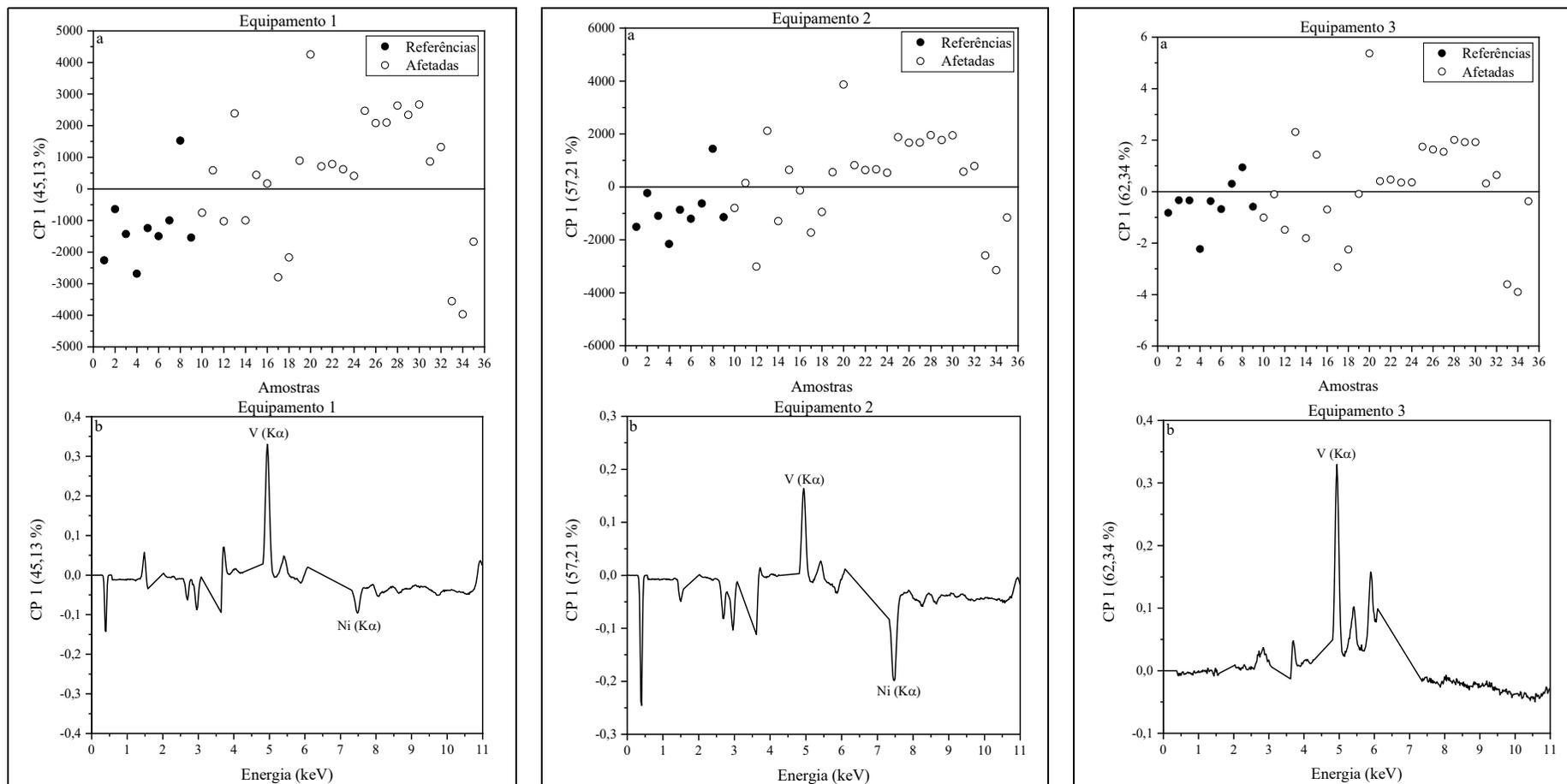
Fonte: Do autor (2023).

Figura 11 – Pico característico do Fe ($K\alpha = 6,405$ keV) evidenciando que a amostra com maior intensidade (círculo não preenchido = AF 11) e a amostra com menor intensidade (círculo preenchido = AF 24) são as mesmas para os três equipamentos de XRF (1 e 2 são portáteis e 3 é de bancada)



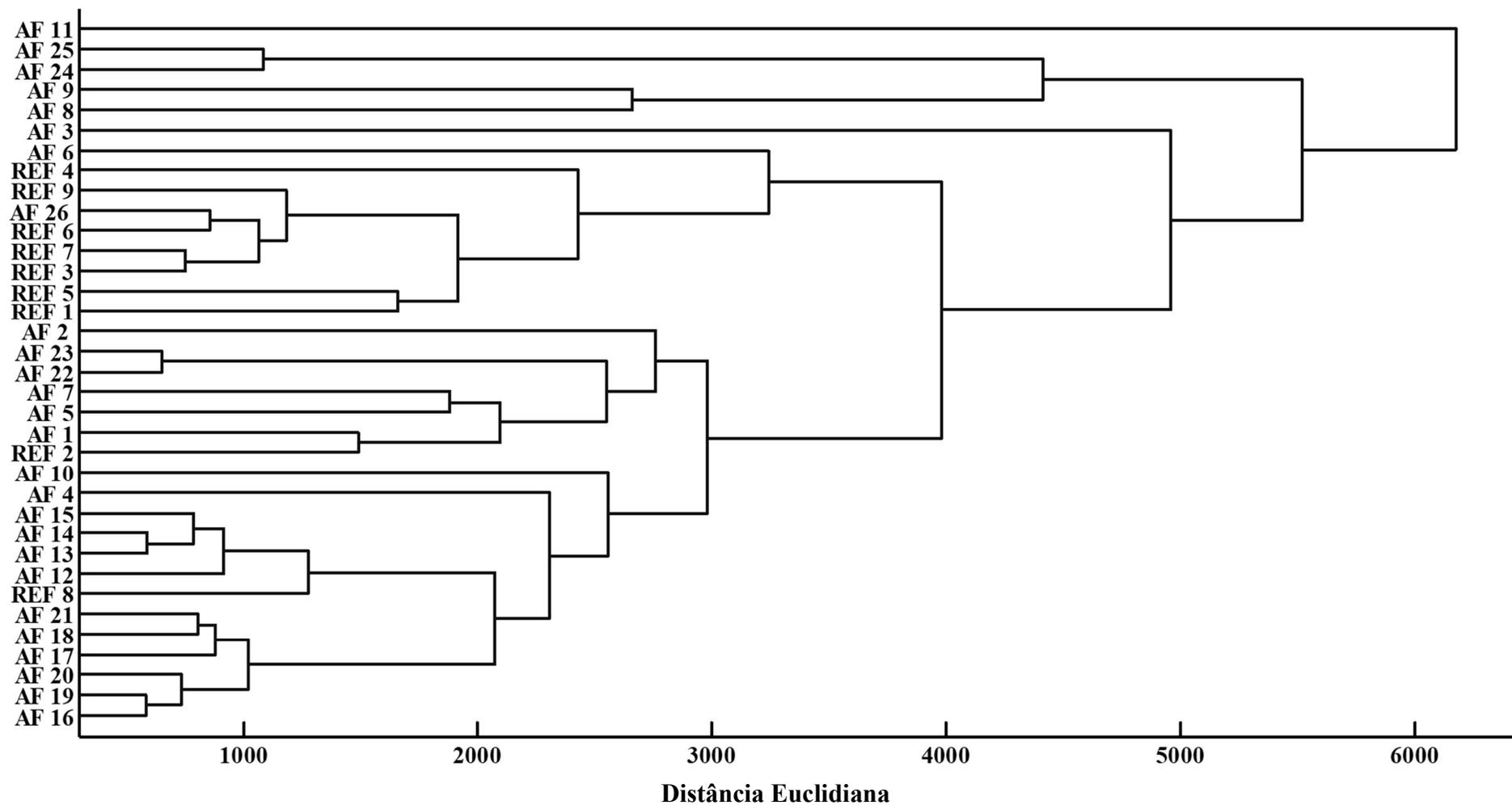
Fonte: Do autor (2023).

Figura 12 – Gráfico de escores (a) e pesos (b) obtidos a partir de seleção de variáveis para os equipamentos de XRF (1 e 2 são portáteis e 3 é de bancada)



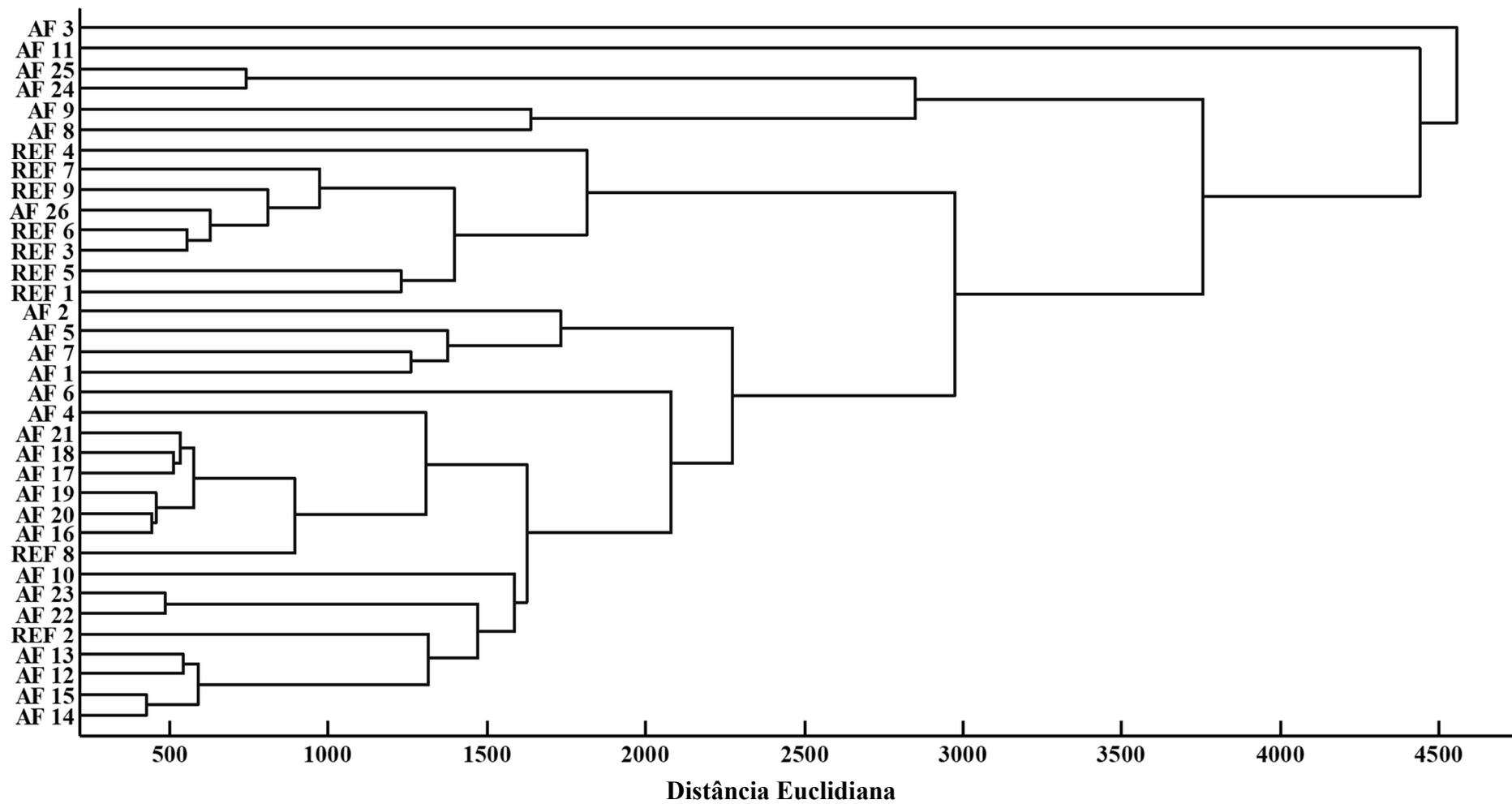
Fonte: Do autor (2023).

Figura 13 – Dendrograma da HCA utilizando seleção de variáveis para o equipamento 1 (portátil)



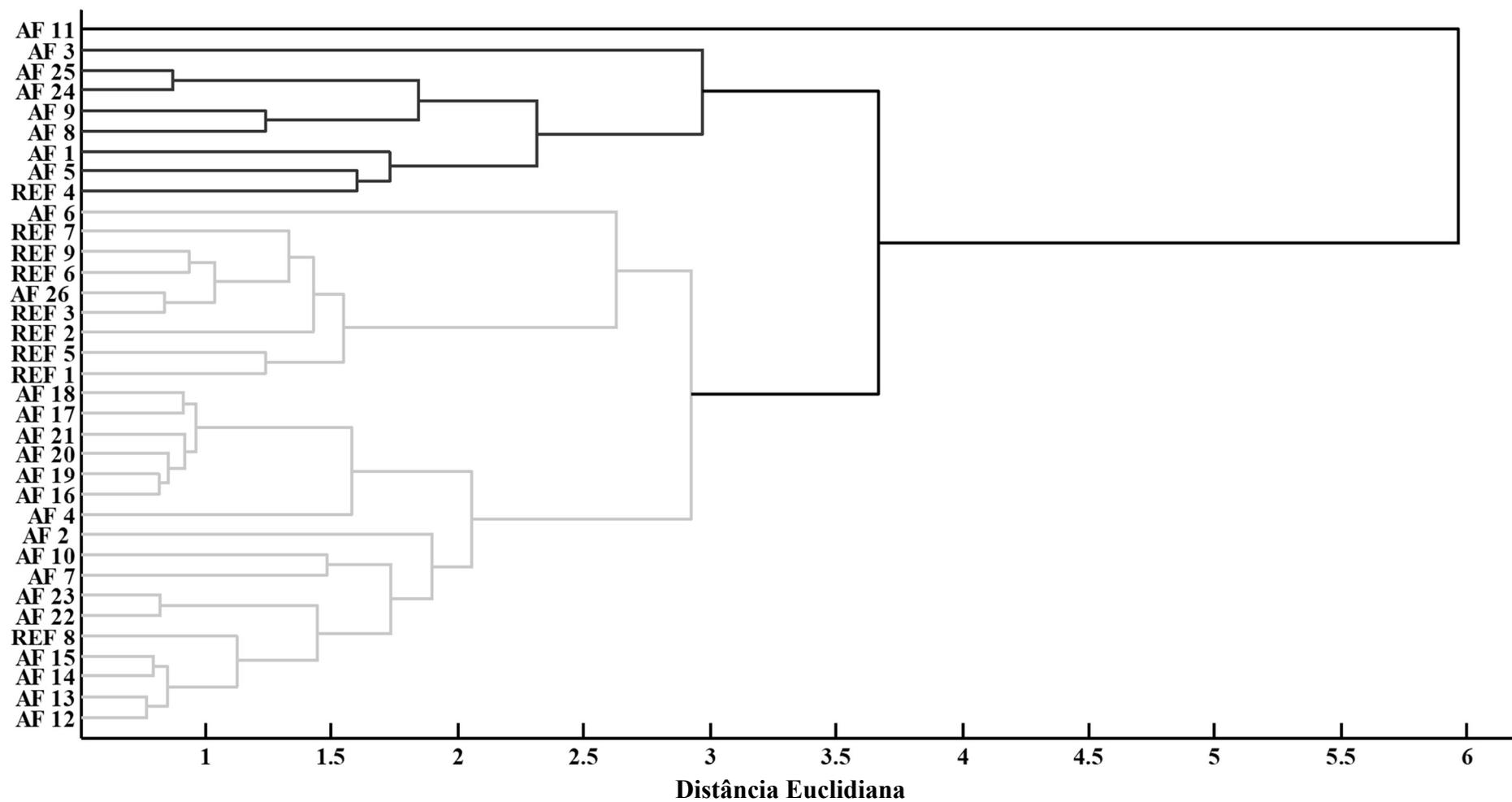
Fonte: Do autor (2023)

Figura 14 – Dendrograma da HCA utilizando seleção de variáveis para o equipamento 2 (portátil)



Fonte: Do autor (2023).

Figura 15 – Dendrograma da HCA utilizando seleção de variáveis para o equipamento 3 (bancada)



Fonte: Do autor (2023).

5.3 Medidas analíticas por ICP OES (método de referência)

A escolha do elemento Fe se deu a partir dos resultados obtidos pelas análises exploratórias dos equipamentos de XRF, uma vez que o Fe foi o principal elemento responsável por discriminar as amostras sem seleção de variáveis (Figuras 7b).

Para a escolha da melhor curva de calibração optou-se por avaliar a linha de emissão do Fe 238,204 nm (Tabela 5) variando-se a faixa linear de trabalho. Percebe-se que os resultados foram semelhantes nas três opções, sendo preferível selecionar a faixa linear que variou de 0,5 mg L⁻¹ a 100 mg L⁻¹ para o Fe, uma vez que esta abrange maior variabilidade de concentrações.

Tendo otimizado a faixa linear de trabalho, três possíveis linhas de emissão para o Fe foram avaliadas (Tabela 6). Nota-se que para a linha de emissão Fe 238,204 nm, os parâmetros analíticos de desempenho foram todos satisfatórios.

Sendo assim, optou-se por calibrar os equipamentos de XRF para o elemento Fe, considerando os dados de ICP OES da linha de emissão Fe 238,204 nm e faixa linear de trabalho de 0,5 a 100 mg L⁻¹.

Tabela 5 – Parâmetros analíticos de desempenho para calibração de Fe nas medidas por ICP OES monitorando a linha de emissão 238,204 nm usando-se fusão alcalina como método de decomposição da amostra e três faixas lineares de trabalho

Linha de emissão do Fe (nm)	Faixa linear de trabalho (mg L ⁻¹)	Equação	r ⁽¹⁾	LOD ⁽²⁾ (mg L ⁻¹)	LOQ ⁽³⁾ (mg L ⁻¹)	RMSEP ⁽⁴⁾ (mg L ⁻¹)	Grau de concordância médio ⁽⁵⁾ (%)
238,204	0,5 – 100	y = 134161,55x – 177891,75	0,99981	0,05724	0,17344	1,170	103,27 ± 3,08
	1,0 – 100	y = 134242,45x – 181575,26	0,99982	0,05720	0,17334	1,178	103,35 ± 3,11
	2,5 – 100	y = 134353,77x – 186674,92	0,99984	0,05715	0,17320	1,191	103,47 ± 3,15

⁽¹⁾ Coeficiente de correlação linear

$$\text{(2) LOD} = \frac{3,3 * \text{desvio padrão}_{10 \text{ brancos}}}{\text{inclinação}}$$

$$\text{(3) LOQ} = \frac{10 * \text{desvio padrão}_{10 \text{ brancos}}}{\text{inclinação}}$$

$$\text{(4) RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\text{referência} - \text{previsto})^2}{N}}$$

$$\text{(5) Grau de concordância médio} = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\text{teor medido}}{\text{teor certificado}} * 100 \right)}{N}$$

Fonte: Do autor (2023).

Tabela 6 – Parâmetros analíticos de desempenho para calibração de Fe em três linhas de emissão utilizando-se fusão alcalina como método de decomposição da amostra

Linha de emissão do Fe (nm)	Faixa linear de trabalho (mg L ⁻¹)	Equação	r ⁽¹⁾	LOD ⁽²⁾ (mg L ⁻¹)	LOQ ⁽³⁾ (mg L ⁻¹)	RMSEP ⁽⁴⁾ (mg L ⁻¹)	Grau de Concordância médio ⁽⁵⁾ (%)
238,204	0,5 – 100	y = 134161,55x – 177891,75	0,99981	0,05724	0,17344	1,170	103,27 ± 3,08
259,941	0,5 – 100	y = 118299,91x – 16601,25	0,99986	0,05784	0,17528	36,28	97,14 ± 2,45
373,486	0,5 – 100	y = 57851,46x + 32610,04	0,99986	0,11072	0,33551	0,6429	94,05 ± 2,27

⁽¹⁾ Coeficiente de correlação linear

$$\text{(2) LOD} = \frac{3,3 * \text{desvio padrão}_{10 \text{ brancos}}}{\text{inclinação}}$$

$$\text{(3) LOQ} = \frac{10 * \text{desvio padrão}_{10 \text{ brancos}}}{\text{inclinação}}$$

$$\text{(4) RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\text{referência} - \text{previsto})^2}{N}}$$

$$\text{(5) Grau de concordância médio} = \frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\text{teor medido}}{\text{teor certificado}} * 100 \right)}{N}$$

Fonte: Do autor (2023).

5.4 Determinação do teor de Fe utilizando XRF

Em geral, os teores de Fe encontrados foram semelhantes para os três equipamentos de XRF. Para verificar se os resultados são estatisticamente iguais, fez-se o teste-t de *Student* pareado, conforme equação a seguir (SKOOG, *et al.* 2013):

$$t_{calc} = \frac{\bar{d} - \Delta_0}{s_d/\sqrt{N}} \quad (3)$$

Onde \bar{d} é a média das diferenças entre os equipamentos de XRF, Δ_0 é um valor específico a ser testado (zero, pois o objetivo é verificar que a diferença entre ambos é nula), s_d é o desvio padrão da diferença das concentrações e N é o número total de amostras. Os valores utilizados para comparar as concentrações obtidas pela curva com todas as amostras foram: $N = 18$, $GL = 17$ e $t_{crit} = 2,110$ bicaudal para 95% de probabilidade. Já os valores utilizados para comparar as concentrações obtidas pela curva apenas com as amostras referências ou afetadas foram: $N = 9$, $GL = 8$ e $t_{crit} = 2,31$ bicaudal para 95% de probabilidade.

As concentrações obtidas pelas curvas contendo todas as amostras foram estatisticamente iguais para os três equipamentos. Entretanto, apenas os equipamentos 1 e 3 obtiveram concentrações estatisticamente semelhantes ao se comparar as concentrações obtidas apenas com as amostras de referência. No que se refere às concentrações obtidas com as curvas contendo as amostras afetadas, os equipamentos apresentaram concentrações estatisticamente iguais. Sendo assim, é possível inferir que os equipamentos apresentarão semelhanças em calibrações contendo teores mais elevados de Fe, ou seja, em amostras possivelmente afetadas por rejeito de mineração.

As figuras 16, 17 e 18 referem-se às curvas de calibração obtidas pela comparação dos equipamentos de XRF e o método de referência (ICP OES). Ao se comparar os parâmetros analíticos de desempenho para as curvas de calibração dos três equipamentos de XRF (Tabela 7) pode-se perceber que o equipamento de bancada (3) obteve melhor linearidade que os portáteis (1 e 2) nos modelos de calibração contendo todas as amostras e somente afetadas. Entre os portáteis, o equipamento 1 apresentou melhor linearidade nas curvas com todas as amostras e com as afetadas, enquanto que o equipamento 2 apresentou melhor linearidade na curva com as referências.

Os limites de detecção e quantificação dos equipamentos portáteis foram substancialmente melhores que o equipamento de bancada, em todas as curvas. Adams *et al.* (2020) relatam aumento de eficiência de transmissão de raios X das janelas de grafeno em comparação com as de berílio. Para elementos de menores números atômicos, como Na, essa melhora pode ser de cerca de 30 %. Considerando que os equipamentos 1 e 2, portáteis,

apresentam janelas de grafeno, enquanto que o equipamento 3, de bancada, possui janela de berílio, a melhora dos LODs e LOQs dos equipamentos portáteis é esperada.

Entretanto, os RMSEPs obtidos pelo equipamento 3 foram inferiores aos equipamentos portáteis, indicando melhor correspondência entre as concentrações previstas pelo equipamento de bancada (EDXRF) e as concentrações obtidas pelo método de referência (ICP OES). Entre os equipamentos portáteis, o equipamento 1 obteve melhores RMSEPs que o equipamento 2.

A repetibilidade das medidas realizadas com o equipamento de bancada foi melhor para as curvas de calibração contendo amostras afetadas, indicado pelos menores coeficientes de variação. Enquanto que o equipamento 2 apresentou melhor repetibilidade para a curva contendo todas as amostras e amostras referência. O equipamento 2 apresentou melhores CV que o equipamento 1 em todos os modelos de calibração.

Boas correlações lineares também foram encontradas por Piercey e Devine (2014), que avaliaram as concentrações de vários elementos em CRMs através de um equipamento de pXRF e métodos tradicionais de determinação elementar. Os autores destacaram correlações ruins ($r^2 < 0,6$) para elementos como Mg, P, V, Cr e Ni, correlações boas ($0,6 < r^2 < 0,8$) para Al, Si e Zn e ótimas correlações ($r^2 > 0,8$) para S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Cu, Pb, Rb, Sr, Ba, Zr, Nb, U, As e Mo.

Goodale *et al.* (2012) avaliaram dois equipamentos portáteis de fluorescência de raios X por energia dispersiva (pXRF) em comparação com um equipamento de bancada de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e com um equipamento de bancada de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) para determinação da composição elementar de matérias-primas líticas. Os resultados dos pXRF e EDXRF de bancada foram concordantes, porém ao se comparar os pXRF com WDXRF destacou-se que alguns resultados foram discrepantes.

Vale salientar, porém, que não é recomendado o uso de “calibrações de fábrica”, uma vez que interferentes importantes para a análise por XRF (item 3.1) podem não ser considerados, como interferência espectral. Além disso, geralmente as metodologias utilizadas para desenvolvimento dessas calibrações não são apresentadas, sendo inviável a replicação para o controle de qualidade analítico. Sendo assim, o uso de contagens brutas, bem como calibrações individuais para cada população amostral, como realizado nessa pesquisa, é recomendado (ADAMS *et al.*, 2021).

Os teores de Fe determinados nesse estudo estão condizentes com os descritos na literatura (item 3.7), uma vez que a área avaliada está localizada no Quadrilátero Ferrífero –

MG e o rejeito foi obtido a partir do processamento de um minério de ferro. Ainda, ressalta-se que, comumente, é utilizado o método de decomposição semi-total (USEPA 3051A) para quantificação de PTEs em solos, nesse estudo, porém, foi utilizada a decomposição total das amostras (fusão alcalina), com isso, variações nas concentrações elementares em relação a outras pesquisas também são esperadas.

Tabela 7 – Parâmetros analíticos de desempenho para determinação do teor total de Fe considerando a linha de emissão 238,204 nm, método de decomposição de amostra por fusão alcalina e três equipamentos de XRF (1 e 2 são portáteis, 3 é equipamento de bancada)

Equipamento	Número de amostras por faixa linear	Faixa linear de trabalho Fe (g kg ⁻¹)	Equação	r ⁽¹⁾	LOD ⁽²⁾ (g kg ⁻¹)	LOQ ⁽³⁾ (g kg ⁻¹)	RMSEP ⁽⁴⁾ (g kg ⁻¹)	CV ⁽⁵⁾ (%)
1	Todas n = 18	18,64 – 135,64	y = 15020,3x + 358489,9	0,96050	0,02336	0,07787	6,863	0,7710
	Referências n = 9	32,95 – 85,46	y = 15037,0x + 342509,8	0,89678	0,02300	0,07665	5,075	0,4760
	Afetadas n = 9	18,64 – 135,64	y = 15040,9x + 365321,0	0,96633	0,02339	0,07795	8,256	1,0660
2	Todas n = 18	18,64 – 135,64	y = 10680,5x + 275757,8	0,95041	0,02549	0,08498	8,945	0,6665
	Referências n = 9	32,95 – 85,46	y = 9570,2x + 345491,6	0,93022	0,02832	0,09441	6,105	0,4620
	Afetadas n = 9	18,64 – 135,64	y = 10986,9x + 255419,9	0,95410	0,02486	0,08287	11,686	0,8711
3	Todas n = 18	18,64 – 135,64	y = 5293,1x - 16514,9	0,97513	0,04732	0,15775	4,722	1,0212
	Referências n = 9	32,95 – 85,46	y = 4615,6x + 5507,7	0,90604	0,04489	0,14962	4,260	1,2468
	Afetadas n = 9	18,64 – 135,64	y = 5104,8x + 7600,3	0,98608	0,05428	0,18094	4,048	0,7956

⁽¹⁾ Coeficiente de correlação linear.

$$\text{LOD} = \frac{3\sqrt{BG}}{\text{inclinação}}$$

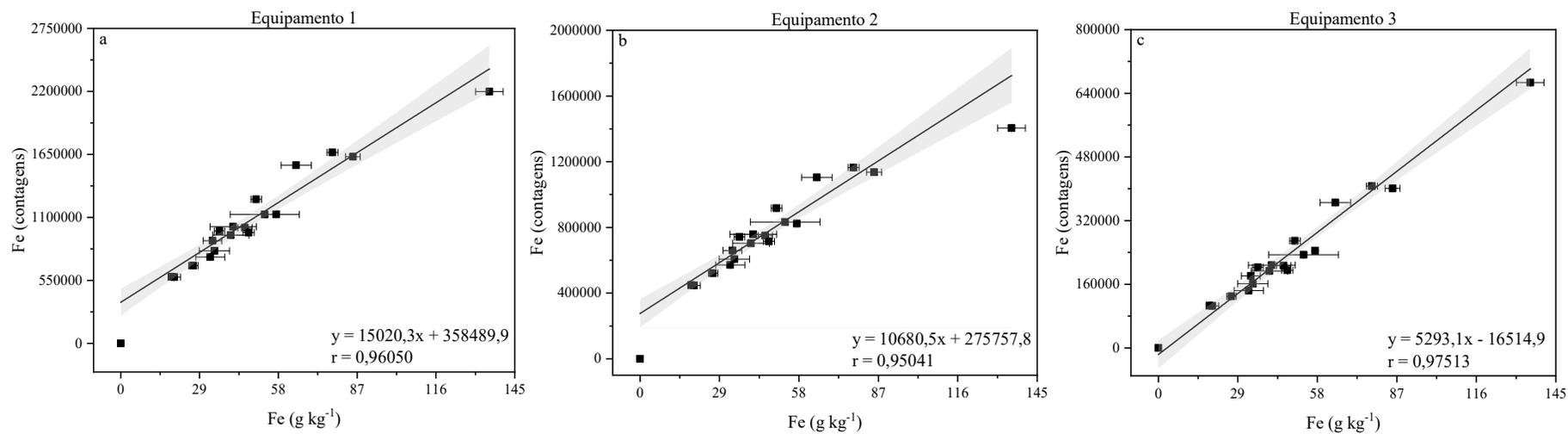
$$\text{LOQ} = \frac{10\sqrt{BG}}{\text{inclinação}}$$

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

$$\text{CV} = \frac{(\text{desvio padrão}) * 100}{\text{média}}$$

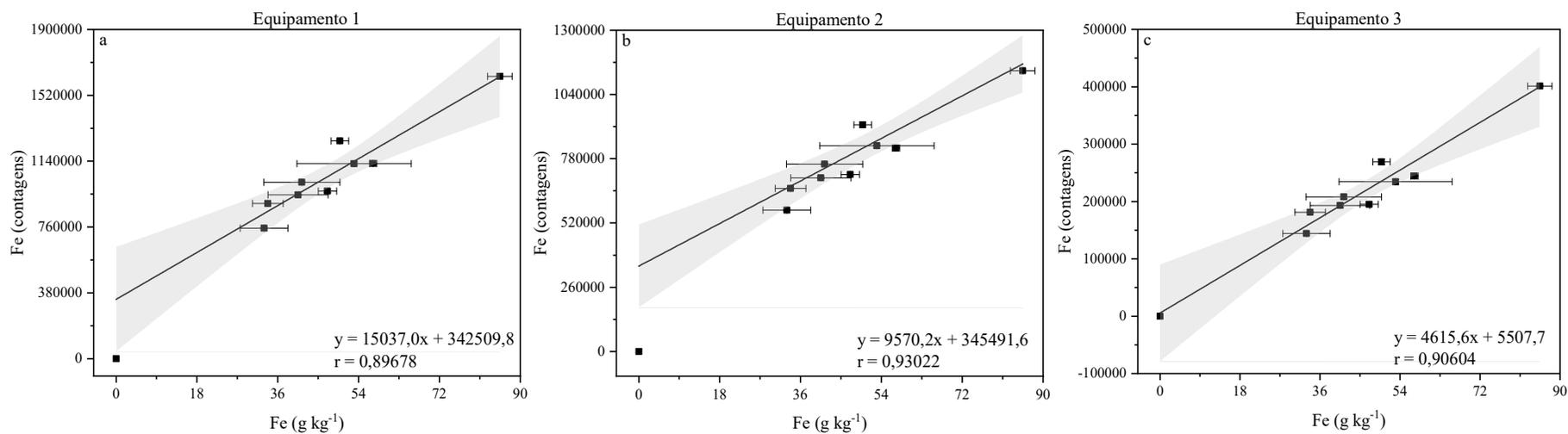
Fonte: Do autor (2023)

Figura 16 – Curvas de calibração considerando todas as amostras analisadas pelos equipamentos 1(a) e 2(b) (portáteis) e 3(c) (bancada), utilizando fusão alcalina como método de decomposição de amostra. Intervalo de confiança com 95% de probabilidade (área cinza)



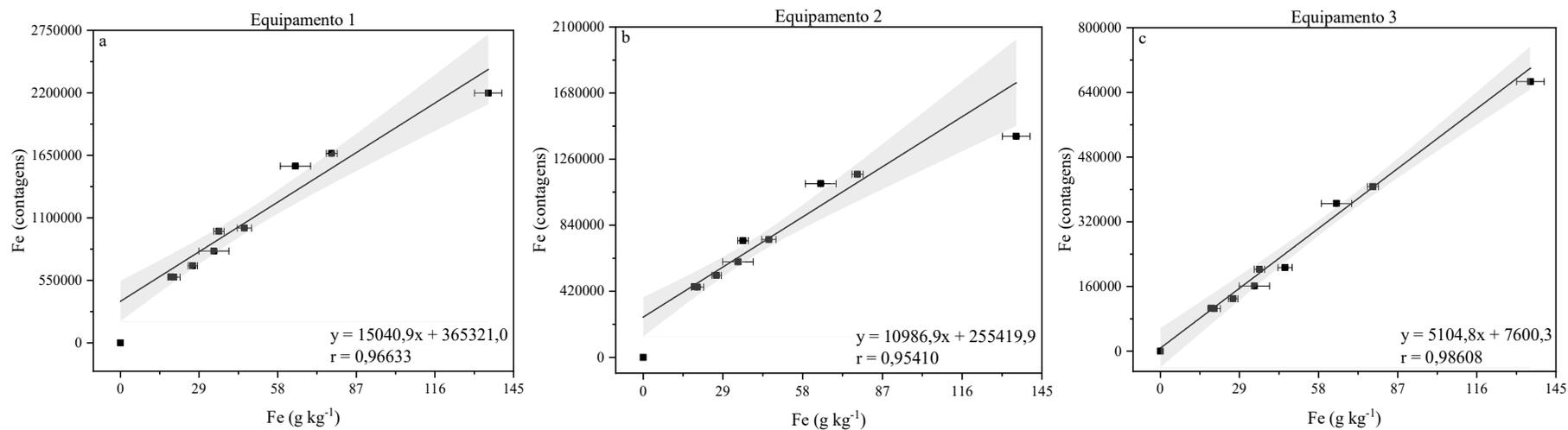
Fonte: Do autor (2023).

Figura 17 – Curvas de calibração considerando as amostras referência, analisadas pelos equipamentos 1(a) e 2(b) (portáteis) e 3(c) (bancada), utilizando fusão alcalina como método de decomposição de amostra. Intervalo de confiança com 95% de probabilidade (área cinza)



Fonte: Do autor (2023).

Figura 18 – Curvas de calibração considerando as amostras afetadas, analisadas pelos equipamentos 1(a) e 2(b) (portáteis) e 3(c) (bancada), utilizando fusão alcalina como método de decomposição de amostra. Intervalo de confiança com 95% de probabilidade (área cinza)



Fonte: Do autor (2023).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Foi possível desenvolver um método de quantificação de Fe por espectrometria de fluorescência de raios X, utilizando equipamentos portáteis (pXRF) e de bancada (EDXRF) para as amostras de solos afetadas pelo rompimento da barragem de Fundão, em Mariana – MG. As melhores condições operacionais foram: tensão (50 kV); corrente (10,5 μ A); sem o uso de filtro, colimador (8 mm), tempo de irradiação de 20 s, para os equipamentos portáteis, e tensão (50 kV); corrente (11 μ A); sem o uso de filtro, colimador (10 mm), tempo de irradiação de 20 s para o equipamento de bancada, em análise de 2 g de amostra na forma de pó solto.

As análises exploratórias (PCA e HCA) dos espectros completos e após seleção de variáveis mostraram boa discriminação das áreas afetadas e de referência para os equipamentos de XRF, com mais de 60 % sem seleção de variáveis. A seleção de variáveis causou perda de capacidade de discriminação apenas nas HCAs dos equipamentos portáteis.

Os modelos de calibração dos equipamentos de XRF obtiveram coeficientes de correlação lineares maiores que 0,90 para a maioria das faixas de concentração avaliadas. Os limites de detecção variaram de 0,02300 a 0,05428 g kg⁻¹ e os limites de quantificação de 0,07665 a 0,18094 g kg⁻¹. Já as raízes quadradas dos erros quadráticos médios variaram de 4,048 a 11,686 g kg⁻¹ evidenciando boas correspondências entre as concentrações previstas (XRF) e de referência (ICP OES). Os coeficientes de variação médios variam de 0,46 a 1,25 %, evidenciando boa precisão de medidas nas análises por XRF.

Testes estatísticos apontaram que os resultados obtidos pelos equipamentos 1 e 3 foram iguais em todas as situações. Entretanto, só foi possível obter resultados estatisticamente iguais para os três equipamentos analisando-se todas as amostras ou apenas as afetadas. Com isso, é possível propor metodologias de análise *in situ* utilizando-se equipamentos portáteis. Vale ressaltar, porém, que o método de fusão alcalina empregado neste trabalho oferece menos riscos aos analistas e ao meio ambiente do que a metodologia tradicional de decomposição total da amostra, EPA 3052. Desta forma, possui menor número de etapas, requer menos quantidade de amostra e utiliza reagentes menos concentrados e menos tóxicos. Considerando tais fatores, recomenda-se o uso da fusão alcalina como método alternativo para determinação do teor total de Fe nesses tipos de amostras.

Por fim, com os modelos de calibração desenvolvidos nesse trabalho é possível propor estratégias de determinação do teor total de Fe e, possivelmente, correlacioná-lo com os teores de rejeito misturados aos solos afetados, a fim de propor medidas de reparação ambiental.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, C. *et al.* The use of pXRF for light element geochemical analysis: a review of hardware design limitations and an empirical investigation of air, vacuum, helium flush and detector window technologies. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, v. 20, n. 3, p. 366-380, 2020.
- ANDRADE, G. F. *et al.* Agricultural use of Samarco's spilled mud assessed by rice cultivation: A promising residue use? **Chemosphere**, v. 193, p. 892-902, 2018.
- AWAJI, S. *et al.* A simple method for precise determination of 23 trace elements in granitic rocks by ICP-MS after lithium tetraborate fusion. **Resource Geology**. v. 56, n. 4, p. 471-478, 2006.
- BAM, E. K. P.; AKUMAH, A. M.; BANSAH, S. Geochemical and chemometric analysis of soils from a data scarce river catchment in West Africa. **Environmental Research Communications**. v. 2, n. 3, 2020.
- BENEDET, L. *et al.* Variation of properties of two contrasting Oxisols enhanced by pXRF and Vis-NIR. **Journal of South American Earth Sciences**. v. 115, 2022.
- BRITO, N. M. *et al.* Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente, v. 13, 2003.
- CAPORALE, A. G. *et al.* Monitoring metal pollution in soils using portable-XRF and conventional laboratory-based techniques: Evaluation of the performance and limitations according to metal properties and sources. **Science of the Total Environment**. v. 643, p. 516-526, 2018.
- CARMO, F. F. *et al.* Fundão tailings dam failures: the environment tragedy of the largest technological disaster of Brazilian mining in global context. **Perspectives in Ecology and Conservation**, v. 15, n. 3, p. 145-151, 2017.
- CASTILHOS, N. D. B. *et al.* X-ray fluorescence and gamma-ray spectrometry combined with multivariate analysis for topographic studies in agricultural soil. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 95, p. 63-71, 2015.
- CHAKRABORTY, S. *et al.* Rapid assessment of smelter/mining soil contamination via portable X-ray fluorescence spectrometry and indicator kriging. **Geoderma**. v. 306, p. 108-119, 2017.
- 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.
- CHANDRASEKARAN, A. *et al.* Multivariate statistical analysis of heavy metal concentration in soils of Yelagiri Hills, Tamilnadu, India—Spectroscopical approach. **Spectrochimica Acta Part A**. v. 137, p. 589-600, 2015.
- CHATTERJEE, S. *et al.* Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with PCA for rapid classification of soil samples in geothermal areas. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v. 411, n. 13, p. 2855-2866, 2019.

- COELHO, D. G. *et al.* Evaluation of metals in soil and tissues of economic-interest plants grown in sites affected by the Fundão dam failure in Mariana, Brazil. **Integrated Environmental Assessment and Management**, v. 16, n. 5, p. 596-607, 2020.
- COMERO, S. *et al.* Characterisation of Alpine lake sediments using multivariate statistical techniques. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 107, n. 1, p. 24-30, 2011.
- DALY, K.; FENELON, A. A rapid and multi-element method for the analysis of major nutrients in grass (*Lolium perenne*) using energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy. **Irish Journal of Agricultural and Food Research**, v. 56, n. 1, p. 1-11, 2017.
- DAVILA, R. B. *et al.* Heavy metals in iron ore tailings and floodplain soils affected by the Samarco dam collapse in Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 709, p. 136151, 2020.
- DIJAI, T. S. B. *et al.* Correcting field determination of elemental contents in soils via portable X-ray fluorescence spectrometry. **Ciência e Agrotecnologia**. 44, p. 1-14, 2020.
- DUNLEA, A. G. *et al.* Intercomparison of XRF core scanning results from seven labs and approaches to practical calibration. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, v. 21, n. 9, p. e2020GC009248, 2020.
- DURU, C. E. *et al.* Assessment of Heavy Metals in Soils from Reclaimed Section of Nekede Mechanic Village, Owerri, Southeastern, Nigeria. **Chemistry Africa**, v. 4, n. 2, p. 429-441, 2021.
- ESTEVEZ, G. F. *et al.* Do tailings from the Mariana, MG (Brazil), disaster affect the initial development of millet, maize, and sorghum?. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 38662-38673, 2020.
- EURACHEM, W. G. The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. 2nd. 2014.
- FERREIRA, G. W. D. *et al.* Assessment of iron-rich tailings via portable X-ray fluorescence spectrometry: the Mariana dam disaster, southeast Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 193, n. 4, 2021.
- 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.
- GOFF, K. *et al.* Impact of sample preparation methods for characterizing the geochemistry of soils and sediments by portable X-ray fluorescence. **Soil Science Society of America Journal**, v. 84, n. 1, p. 131-143, 2020.
- GOODALE, N. *et al.* pXRF: a study of inter-instrument performance. **Journal of Archaeological Science**, v. 39, n. 4, p. 875-883, 2012.
- GU, R. *et al.* Impact of soil water on the spectral characteristics and accuracy of energy-dispersive X-ray fluorescence measurement. **Analytical Chemistry**. v. 91, n. 9, p. 5858-5865, 2019.

GUERRA, M. B. B. *et al.* Post-catastrophe Analysis of the Fundão Tailings Dam Failure in the Doce River System, Southeast Brazil: Potentially Toxic Elements in Affected Soils. **Water Air and Soil Pollution**, v. 228, n. 7, 2017.

GUERRA, M. B. B. *et al.* Post-fire study of the Brazilian Scientific Antarctic Station: Toxic element contamination and potential mobility on the surrounding environment. **Microchemical Journal**. v. 110, p. 21-27, 2013.

GUO, H. *et al.* Mineralogical and elemental data for soil discriminating and geolocation tracing. **Science & Justice**. 62 (1), p. 76-85, 2022,

HONGYU, K.; SANDANIELO, V. L. M.; OLIVEIRA JUNIOR, G. J. Análise de componentes principais: resumo teórico, aplicação e interpretação. **E&S Engineering and Science**. v. 5, n. 1, p. 83-90, 2016.

HOSSAIN, M. *et al.* Recent trends in the analysis of trace elements in the field of environmental research: A review. **Microchemical Journal**. v. 165, 106086, 2021.

HUIDOBRO, J. *et al.* Reviewing *in situ* analytical techniques used to research Martian geochemistry: From the Viking Project to the MMX future mission. **Analytica Chimica Acta**. v. 1197, 339499, 2022.

IMANISHI, Y. *et al.* Experimental parameters for XRF analysis of soils. **International Centre for Diffraction Data**, p. 248-255, 2010.

ITYEL, D. Ground water: Dealing with iron contamination. **Filtration & Separation**, v. 48, n. 1, p. 26-28, 2011.

JARMAN, A. M. Hierarchical cluster analysis: Comparison of single linkage, complete linkage, average linkage and centroid linkage method. **Georgia Southern University**, 2020.

KAMEI, A. Determination of trace element abundances in GSJ reference rock samples using lithium metaborate–lithium tetraborate fused solutions and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Geoscience Reports of Shimane University**. v. 34, p. 41-49, 2016.

KOCH, J. *et al.* Proximal sensor analysis of mine tailings in South Africa: An exploratory study. **Journal of Geochemical Exploration**. 181, p. 45-57, 2017.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. Métodos de preparo de amostras para análise elementar. **EditSBQ. Sociedade Brasileira de Química. São Paulo**. 572 p. 2016.

LAPAZ, A. M. *et al.* Iron toxicity: effects on the plants and detoxification strategies. **Acta Botanica Brasilica**, v. 36, e2021abb0131, 2022.

LEMIÈRE, B. A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. **Journal of Geochemical Exploration**. v. 188, p. 350-363, 2018.

MATOS, G. D. *et al.* Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens. **Revista Analytica**. v. 6, p. 38-50, 2003.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química nova**. v. 21, n. 4, p. 467-469, 1998.

- NAKAYAMA, K.; WAGATSUMA, K. Glass bead sample preparation for XRF. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. p. 1-19, 2018.
- NAWAR, S. *et al.* The applicability of spectroscopy methods for estimating potentially toxic elements in soils: state-of-the-art and future trends. **Applied Spectroscopy Reviews**. v. 55, n. 7, p. 525-557, 2020.
- NEDYALKOVA, M.; SIMEONOV, V. Chemometric Risk Assessment of Soil Pollution. **Open Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 711-721, 2019.
- NUNES, C. A. *et al.* Chemoface: a novel free user-friendly interface for chemometrics. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 23, n. 11, p. 2003-2010, 2012.
- PANCHUK, V. *et al.* Application of chemometric methods to XRF-data – A tutorial review. **Analytica Chimica Acta**. v. 1040, p. 19-32, 2018.
- PANTEEVA, S. V. *et al.* Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 58, n. 2, p. 341-350, 2003.
- PEÑA-ORTEGA, M. *et al.* Environmental assessment and historic erosion calculation of abandoned mine tailings from a semi-arid zone of northwestern Mexico: insights from geochemistry and unmanned aerial vehicles. **Environmental Science and Pollution Research**. v. 26, n. 5, p. 26203-26215, 2019.
- PIERCEY, S. J.; DEVINE, M. C. Analysis of powdered reference materials and known samples with a benchtop, field portable X-ray fluorescence (pXRF) spectrometer: evaluation of performance and potential applications for exploration litho geochemistry. **Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis**, v. 14, n. 2, p. 139-148, 2014.
- PIRHADI, S.; SHIRI, F.; GHASEMI, J. B. Multivariate statistical analysis methods in QSAR. **RSC Advances**, v. 5, n. 127, 104635-104665, 2015.
- QUIROZ-JIMÉNEZ, J. D.; ROY, P. D. Evaluation of geochemical data by two different XRF spectrometers in sediments from the Santiaguillo Basin (state of Durango, Mexico). **Geofísica Internacional**. v. 56, n. 3, p. 305-315, 2017.
- READING, D. G., *et al.* A rapid dissolution procedure to aid initial nuclear forensics investigations of chemically refractory compounds and particles prior to gamma spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. v. 900, p. 1-9, 2015.
- RIBEIRO, B. T., *et al.* Foliar analysis via portable X-ray fluorescence spectrometry: Experimental considerations. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 186, 106320, 2021.
- RIBEIRO, B. T., *et al.* Portable X-ray fluorescence (pXRF) applications in tropical Soil Science. **Ciência e Agrotecnologia**. v. 41, n. 3, p. 245-254, 2017.
- RIBEIRO, F. A. L. *et al.* Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

ROSIN, N. A. *et al.* The fundamental of the effects of water, organic matter, and iron forms on the pXRF information in soil analyses. **Catena**. v. 210, 105868, 2022.

ROY, N. K.; NANDY, A. K.; MANJHI, J. K. Determination of REEs and Difficult Trace Elements (Be, Ge, Mo, Sn, W, Hf, Ta, and U) in 32 International Stream Sediment and Soil Reference Samples by $\text{LiBO}_2\text{—Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Fusion Followed by ICP-MS Measurement. **Atomic Spectroscopy**. v. 33, n. 5, p. 143-152, 2012.

RUANO, S. M., *et al.* A quick methodology for the evaluation of preliminary toxicity levels in soil samples associated to a potentially heavy-metal pollution in an abandoned ore mining site. **Chemosphere**. v. 222, p. 345-354, 2019.

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.

SAHA, M. C. *et al.* Determination of Lanthanides in Soil and Sediment Reference Samples by ICP-MS: Comparison of Fusion and Acid Digestion Methods. **Atomic Spectroscopy**. v. 37, n. 5, p. 171-177, 2016.

SALEH, M. *et al.* Application of statistical analyses for lapis lazuli stone provenance determination by XRL and XRF. **Microchemical Journal**. v. 154, 104655, 2020.

SANTANA, M. L. T., *et al.* Elemental concentration via portable X-ray fluorescence spectrometry: Assessing the impact of water content. **Ciência e Agrotecnologia**. v. 43, :e029218, 2019.

SANTOS, L. M. *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, n. 19, p. 2495-2501, 2014.

SEGURA, F. R. *et al.* Potential risks of the residue from Samarco's mine dam burst (Bento Rodrigues, Brazil). **Environmental Pollution**, v. 218, p. 813-825, 2016.

SILVA, A. P. V. *et al.* Potentially toxic elements in iron mine tailings: Effects of reducing soil pH on available concentrations of toxic elements. **Environmental Research**, v. 215, p. 114321, 2022.

SILVA, S. H. G., *et al.* pXRF in tropical soils: Methodology, applications, achievements and challenges. *In*: SPARKS, D. L. (Ed.). **Advances in Agronomy**. Vol 167, 2021.

SILVA, S. H. G., *et al.* Modeling and prediction of sulfuric acid digestion analyses data from PXRF spectrometry in tropical soils. **Scientia Agricola**. v. 77, n. 4, e20180132, 2020.

SILVA, S. H. G., *et al.* Tropical soils characterization at low cost and time using portable X-ray fluorescence spectrometer (pXRF): Effects of different sample preparation methods. **Ciência e Agrotecnologia**. v. 42, n. 1, p. 80-92, 2018.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M. Comparison of USEPA digestion methods to heavy metals in soil samples. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 1, p. 47-53, 2014.

- SKOOG, D. A. *et al.* Fundamentals of analytical chemistry. **Cengage learning**. 2013.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Principles of Instrumental Analysis. **Cengage learning**, 2017.
- SWANSON, C. A. Iron intake and regulation: implications for iron deficiency and iron overload. **Alcohol**, v. 30, n. 2, p. 99-102, 2003.
- 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.
- TANI, K., *et al.* Quantitative analyses of silicate rock major and trace elements by X-ray fluorescence spectrometer: Evaluation of analytical precision and sample preparation. **Frontier Research on Earth Evolution**. v. 2, p. 1-8, 2005.
- TIGHE, M., *et al.* The potential for portable X-ray fluorescence determination of soil copper at ancient metallurgy sites, and considerations beyond measurements of total concentrations. **Journal of Environmental Management**. v. 206, p. 373-382, 2018.
- TOROK, A. I. *et al.* Ex-situ portable X-ray fluorescence spectrometry for the major elements determination in silicate geological samples using matrix-matching standards for calibration. **Studia Universitatis Babeş-Bolyai. Chemia**, v. 66, n. 2, p. 117-127, 2021.
- TROYACK, I. B., *et al.* Estimativa do número de amostras de solo para caracterizar elementos químicos utilizando fluorescência de raios X portátil em áreas contaminadas: estudo de caso em Resende. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 26, n. 5, p. 893-901, 2021.
- USEPA (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) A. Method 3051A: microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007.
- USEPA (US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) B. Method 3052: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. 2007.
- USEPA. Method 6200: Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. **Test Methods For Evaluating Solid Waste, US Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA**, 2007.
- WATANABE, M. Sample preparation for X-ray fluorescence analysis IV. Fusion bead method—part 1 basic principals. **The Rigaku Journal**, v. 31, n. 2, p. 12-17, 2015.
- XU, D., *et al.* Data fusion for the measurement of potentially toxic elements in soil using portable spectrometers. **Environmental Pollution**. v. 263, 114649, 2020.
- YU, Z.; ROBINSON, P.; MCGOLDRICK, P. An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS. **Geostandards Newsletter**. v. 25, n. 2-3, p. 199-217, 2007.
- ZAMOTAIEV, I. V. *et al.* Transformation and contamination of soils in iron ore mining areas (a review). **Eurasian Soil Science**, v. 50, n. 3, p. 359-372, 2017.
- ZHANG, D., *et al.* Comparative Study of Three Mixing Methods in Fusion Technique for Determining Major and Minor Elements Using Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy. **Sensors**. v. 20, n. 18, 2020.