

Elementos da Natureza e Propriedades do Solo 4

Alan Mario Zuffo
Fábio Steiner
(Organizadores)

 **Atena** Editora

Ano 2018

Alan Mario Zuffo
Fábio Steiner
(Organizadores)

Elementos da Natureza e Propriedades do Solo 4

Atena Editora
2018

2018 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Edição de Arte e Capa: Geraldo Alves

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall'Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

E38 Elementos da natureza e propriedades do solo – Vol. 4 [recurso eletrônico] / Organizadores Alan Mario Zuffo, Fábio Steiner. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2018.
7.638 kbytes – (Elementos da Natureza; v.4)

Formato: PDF

Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader

Modo de acesso: World Wide Web

Inclui bibliografia

ISBN 978-85-85107-03-1

DOI 10.22533/at.ed.031182507

1. Agricultura. 2. Ciências agrárias. 3. Solos. 4. Sustentabilidade.
I. Zuffo, Alan Mario. II. Steiner, Fábio. III. Título. IV. Série.

CDD 631.44

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo do livro e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2018

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

E-mail: contato@atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

A obra “Elementos da Natureza e Propriedades do Solo” aborda uma série de livros de publicação da Atena Editora, em seu volume IV, apresenta, em seus 21 capítulos, os novos conhecimentos tecnológicos para Ciências do solo nas áreas de biologia do solo, física do solo, química do solo, morfologia e classificação do solo.

O solo é um recurso natural abundante na superfície terrestre, sendo composto por propriedades biológicas, físicas e químicas. Por outro lado, a água também é essencial os organismos vivos e, para a agricultura. Nas plantas, a água é responsável por todo o sistema fisiológico. Ambos os elementos, juntamente com os nutrientes são imprescindíveis para os cultivos agrícolas, portanto, os avanços tecnológicos na área das Ciências do solo são necessários para assegurar a sustentabilidade da agricultura, por meio do manejo, conservação e da gestão do solo, da água e dos nutrientes.

Apesar da agricultura ser uma ciência milenar diversas técnicas de manejo são criadas constantemente. No tocante, ao manejo e conservação da água e do solo, uma das maiores descobertas foi o sistema de plantio direto (SPD), criado na década de 80. Esse sistema é baseado em três princípios fundamentais: o não revolvimento do solo, a rotação de culturas e a formação de palhada por meio do uso de plantas de cobertura. Tais conhecimentos, juntamente com a descoberta da correção do solo (calagem) propiciaram o avanço da agricultura para áreas no Bioma Cerrado, que na sua maior parte é formado por Latossolo, que são solos caracterizados por apresentar o pH ácido, baixa teor de matéria orgânica e de fertilidade natural. Portanto, as tecnologias das Ciências do solo têm gerado melhorias para a agricultura.

Aos autores dos diversos capítulos, pela dedicação e esforços sem limites, que viabilizaram esta obra que retrata os recentes avanços científicos e tecnológicos nas Ciências Agrárias, os agradecimentos dos Organizadores e da Atena Editora.

Por fim, esperamos que este livro possa colaborar e instigar mais pesquisadores na constante busca de novas tecnologias para as áreas de biologia do solo, física do solo, química do solo, morfologia e classificação do solo e, assim, garantir incremento quantitativos e qualitativos na produção de alimentos para as futuras gerações de forma sustentável.

Alan Mario Zuffo

Fábio Steiner

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
AVALIAÇÃO DOS COMPONENTES DE RENDIMENTO DO MILHO (<i>Zea mays</i> L.) EM SISTEMAS DE CULTIVO COM UTILIZAÇÃO DE ADUBAÇÃO BIOLÓGICA E BIOESTIMULANTE	
<i>Elston Kraft</i>	
<i>Carolina Riviera Duarte Maluche Baretta</i>	
<i>Leandro do Prado Wildner</i>	
<i>André Junior Ogliari</i>	
<i>Patrícia Nogueira</i>	
<i>Matheus Santin Padilha</i>	
CAPÍTULO 2	19
BIODIVERSIDADE DE RIZOBACTÉRIAS PRESENTES NO EXOESQUELETO DE FORMIGAS CORTADEIRAS DO GÊNERO ATTA SPP	
<i>Guilherme Peixoto de Freitas</i>	
<i>Lucas Mateus Hass</i>	
<i>Luana Patrícia Pinto</i>	
<i>Alexandre Daniel Schneider</i>	
<i>Marco Antônio Bacellar Barreiros</i>	
<i>Luciana Grange</i>	
CAPÍTULO 3	30
BIOMASSA MICROBIANA EM SOLOS DE DIFERENTES ESTADOS DE CONSERVAÇÃO NA SUB-REGIÃO DO PARAGUAI, PANTANAL SUL MATO-GROSSENSE	
<i>Mayara Santana Zanella</i>	
<i>Romário Crisóstomo de Oliveira</i>	
<i>Sebastião Ferreira de Lima</i>	
<i>Marivaine da Silva Brasil</i>	
<i>Hellen Elaine Gomes Pelissaro</i>	
CAPÍTULO 4	37
COMPOSIÇÃO DE ESPÉCIES DE FUNGOS MICORRÍZICOS ARBUSCULARES (GLOMEROMYCOTINA) EM ÁREAS DE CERRADO SOB DIFERENTES ESTÁGIOS DE REGENERAÇÃO	
<i>Bruna Iohanna Santos Oliveira</i>	
<i>Khadija Jobim</i>	
<i>Florisvalda da Silva Santos</i>	
<i>Bruno Tomio Goto</i>	
CAPÍTULO 5	52
DENSIDADE E DIVERSIDADE DE RIZOBACTÉRIAS SOB APLICAÇÃO DE BIOFERTILIZANTE	
<i>Luana Patrícia Pinto</i>	
<i>Diego Silva dos Santos</i>	
<i>Jhonatan Rafael Wendling</i>	
<i>Elisandro Pires Frigo</i>	
<i>Marco Antônio Barcellar Barreiros</i>	
<i>Luciana Grange</i>	
CAPÍTULO 6	61
DESENVOLVIMENTO INICIAL DE PLANTAS DE MILHO UTILIZANDO <i>Trichoderma</i> sp. ASSOCIADO OU NÃO A UM REGULADOR DE CRESCIMENTO VEGETAL COMO PROMOTORES DE CRESCIMENTO	
<i>Sônia Cristina Jacomini Dias</i>	
<i>Rafael Fernandes de Oliveira</i>	
<i>Warley Batista da Silva</i>	

CAPÍTULO 7 74

ATRIBUTOS FÍSICO-QUÍMICOS DE UM LATOSSOLO SOB O CULTIVO DE CITRUS

Amanda Silva Barcelos
Athos Alves Vieira
Kleber Ramon Rodrigues
Leopoldo Concepción Loreto Charmelo
Alessandro Saraiva Loreto
João Luiz Lani

CAPÍTULO 8 79

CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-HÍDRICAS DO SOLO EM DIFERENTES TEMPOS DE ADOÇÃO DO SISTEMA PLANTIO DIRETO

Matheus de Sousa
Helton Aparecido Rosa
Silene Tais Brondani
Leonardo Saviatto
Guilherme Mascarello

CAPÍTULO 9 89

CARACTERIZAÇÃO MICROMORFOLÓGICA E SUA RELAÇÃO COM ATRIBUTOS FÍSICOS EM CAMBISSOLOS DA ILHA DA TRINDADE – SUBSÍDIOS A RECUPERAÇÃO AMBIENTAL

Eliane de Paula Clemente
Fábio Soares de Oliveira
Mariana de Resende Machado

CAPÍTULO 10 104

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS, ESPECTROSCÓPICAS E TÉRMICAS DE SOLO DA BACIA DO RIO CATORZE

Elisete Guimarães
Leila Salmória
Julio Caetano Tomazoni
Nathalia Toller Marcon

CAPÍTULO 11 115

EVALUATION OF CROP MANAGEMENT THROUGH SOIL PHYSICAL ATTRIBUTES UNDERSUGARCANE ON SYSTEMS: NO-TILLAGE AND CONVENTIONAL TILLAGE

Oswaldo Julio Vischi Filho
Ingrid Nehmi de Oliveira
Camila Viana Vieira Farhate
Lenon Henrique Lovera
Zigomar Menezes de Souza

CAPÍTULO 12 120

QUALIDADE FÍSICA DO SOLO EM SISTEMAS DE IRRIGAÇÃO LOCALIZADA

Carlos Levi Anastacio dos Santos
Antonio Mauricélio Duarte da Rocha
Raimundo Nonato de Assis Júnior
Jaedson Cláudio Anunciato Mota

CAPÍTULO 13 129

AMOSTRA INFINITAMENTE ESPESSE DE SOLO E DE PLANTA PARA ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Elton Eduardo Novais Alves
Pablo de Azevedo Rocha
Mariana Gonçalves dos Reis
Liovando Marciano da Costa

CAPÍTULO 14..... 140

ATRIBUTOS QUÍMICOS DO SOLO EM SISTEMA AGROFLORESTAL COM USO DE PLANTAS DE COBERTURA

Bruna Bandeira Do Nascimento
Everton Martins Arruda
Leonardo Santos Collier
Rilner Alves Flores
Leonardo Rodrigues Barros
Vanderli Luciano Silva

CAPÍTULO 15..... 149

AValiação DA FERTILIDADE DO SOLO PARA A CULTURA DO COQUEIRO NO VALE DO JURUÁ, ACRE

Rita de Kássia do Nascimento Costa
Edson Alves de Araújo
Maria Antônia da Cruz Félix
Sílvia Maria Silva da Costa
Hugo Ferreira Motta Leite
Genilson Rodrigues Maia

CAPÍTULO 16..... 166

CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE FÓSFORO EM SOLOS DO TERRITÓRIO SERTÃO PRODUTIVO

Symone Costa de Castro
Elcivan Pereira Oliveira
Priscila Alves de Lima
Felizarda Viana Bebé

CAPÍTULO 17 178

DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES EM LATOSSOLO VERMELHO APÓS O USO DE SORGO E CROTALÁRIA NA ADUBAÇÃO VERDE

Cláudia Fabiana Alves Rezende
Thiago Rodrigues Ramos Faria
Simone Janaina da Silva Moraes
Luciana Francisca Crispim
Kamilla Menezes Gomides
Karla Cristina Silva

CAPÍTULO 18..... 190

EFEITO DO BIOSSÓLIDO SOBRE A FERTILIDADE DO SOLO DE PEQUENAS PROPRIEDADES RURAIS DO MUNICÍPIO DE SEROPÉDICA - RJ

Nágila Maria Guimarães de Lima Santos
Oclizio Medeiros das Chagas Silva
Ernandes Silva Barbosa
Fernando Ramos de Souza
Gean Correa Teles
Lucas Santos Santana

CAPÍTULO 19..... 199

RENEWAL OF THE ADSORPTIVE POWER OF PHOSPHORUS IN OXISOL

Gustavo Franco de Castro
Jader Alves Ferreira
Denise Eulálio
Allan Robledo Fialho e Moraes
Jairo Tronto
Roberto Ferreira Novais

CAPÍTULO 20 215

ANÁLISE DE SOLOS EM TOPOSSEQUÊNCIA NA FAZENDA EXPERIMENTAL DO CENTRO UNIVERSITÁRIO DE CARATINGA-MG

Athos Alves Vieira

Kleber Ramon Rodrigues

Leopoldo Concepción Loreto Charmelo

Alessandro Saraiva Loreto

João Luiz Lani

CAPÍTULO 21 224

ENSAIOS DE CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA E DESCRIÇÃO MORFOLÓGICA DE SOLOS EM ÁREA DEGRADADA POR EROÇÃO LINEAR

Alyson Bueno Francisco

SOBRE OS ORGANIZADORES 233

SOBRE OS AUTORES 234

AMOSTRA INFINITAMENTE ESPESSA DE SOLO E DE PLANTA PARA ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Elton Eduardo Novais Alves

Universidade Federal de Viçosa, Departamento
de Solos
Viçosa – Minas Gerais

Pablo de Azevedo Rocha

Universidade Federal do Espírito Santo,
Departamento de Geografia
Vitória – Espírito Santo

Mariana Gonçalves dos Reis

Universidade Federal de Viçosa, Departamento
de Engenharia Agrícola
Viçosa – Minas Gerais

Liovando Marciano da Costa

Universidade Federal de Viçosa, Departamento
de Solos
Viçosa – Minas Gerais

RESUMO: A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica rápida e não destrutiva que possibilita a análise de elementos químicos em amostras de solos e de plantas. Um dos parâmetros a ser observado durante o preparo da amostra para a análise por XRF é a espessura ou a massa por unidade de área (m_{ua}) mínima da amostra. O objetivo desse trabalho foi avaliar um método simples pra determinar a m_{ua} mínima de amostras de solo e de planta necessária para obtenção de amostras infinitamente espessas. Foram avaliadas três amostras de solo (arenoso, argiloso e muito argiloso) e uma de madeira de

eucalipto, que foram transformadas em pastilhas com m_{ua} de 0,14; 0,28; 0,57 e 1,14 g cm⁻². As pastilhas foram dispostas sobre uma placa de cobre metálico e analisadas por XRF sob as tensões de 15 e 50 keV. As únicas amostras que apresentaram o pico Cu K α (oriundo do porta amostra) foram as de madeira com 0,14 e 0,28 g cm⁻² de m_{ua} . Para as amostras de solo, mesmo os menores valores de m_{ua} a linha Cu K α foi totalmente absorvida pela amostra. As intensidades da fluorescência dos elementos presentes em cada amostra não diferiram significativamente dentro de cada condição de leitura. Assim, a m_{ua} mínima necessária para análise de madeira foi de 0,57 g cm⁻² e para as amostras de solo a menor quantidade utilizada da m_{ua} (0,14 g cm⁻²) foi suficiente para a obtenção da amostra infinitamente espessa.

PALAVRAS-CHAVE: EDXRF, massa por unidade de área, análise quantitativa, XRF, preparo de amostra.

ABSTRACT: X-ray fluorescence spectrometry (XRF) is a fast and non-destructive technique that allows chemical elements analysis in soil and plant samples. The minimum thickness or mass per area (m_{ua}) of the sample is one of the parameters that must be observed during sample preparation for quantitative analysis by XRF. Here, we aimed to apply a simple method to evaluate the minimum of soil and plant samples needed to obtain an infinitely thick sample. Three soils (sandy, sandy

clay and clay textures) and a eucalyptus wood sample were evaluated. Sieved samples pressed to pellets with m_{ua} of 0.14; 0.28; 0.57 and 1.14 g cm⁻². The pellets were placed on a copper metal plate and analyzed by XRF under 15 and 50 keV tube voltages. Only wood samples with 0.14 and 0.28 g cm⁻² of m_{ua} showed Cu K α peak (from the sample holder). For the soil samples, even the lowest values of the X-ray beam was totally absorbed by the sample. X-ray fluorescence intensities of chemical elements present in each sample did not differ significantly within each reading condition. Thus, the m_{ua} minimum required for eucalyptus wood analysis was 0.57 g cm⁻² and for the soil samples the smallest amount m_{ua} (0.14 g cm⁻²) used was sufficient to achieve the infinitely thick sample.

Keywords: EDXRF, mass per unit area, quantitative analysis, XRF, sample preparation

1 | INTRODUÇÃO

A espectrometria de fluorescência de raios X (XRF) é uma técnica espectroscópica utilizada para a determinação qualitativa e quantitativa de elementos químicos em diferentes tipos de amostras (VAN GRIEKEN & MARKOWICZ, 2002; BECKHOFF et al., 2006). Existem diferentes variações no sistema de detecção de espectrômetros comerciais que utilizam o mesmo fundamento da XRF, como a fluorescência de raios X por dispersão de ondas (WD-XRF), fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e outras variações do ED-XRF utilizando microfeixe (μ ED-XRF) ou equipamentos portáteis (pED-XRF). Em todos esses equipamentos é possível quantificar os elementos químicos em diferentes tipos de amostras. No entanto, é necessário seguir adequadamente diferentes procedimentos, desde a coleta e preparo da amostra até o processamento final dos dados (VAN GRIEKEN & MARKOWICZ, 2002; SALVADOR, 2005, BECKHOFF et al., 2006). Diante da importância do preparo da amostra para a técnica de XRF, serão descritos os fundamentos teóricos dos fatores que influenciam a intensidade da fluorescência de raios X para a análise quantitativa, com o foco no efeito da espessura (t) ou massa por unidade de área (m_{ua}).

1.1. Fatores que Influenciam a Intensidade da Fluorescência de Raios X

Para a análise quantitativa por XRF é preciso estabelecer uma relação linear entre a intensidade da linha característica (fluorescência) e a concentração do elemento químico (analito) (equação (1)). No entanto, a relação entre concentração e intensidade nem sempre é tão simples e direta, pois a intensidade da linha característica medida depende de outros fatores, como do efeito matriz, tipo e método de preparação da amostra, forma e espessura da amostra analisada e condições da medida, dentre outros. Assim, para que a equação (1) seja válida é necessário estabelecer uma série de procedimentos padrões durante a análise e o preparo da amostra.

$$I_i = k_i \cdot C_i + B_i \quad (1)$$

Onde, I_i é a intensidade da radiação característica, C_i é a concentração do analito (); é a

intensidade da radiação quando a concentração do analito (i); b_i é igual a zero (background ou BG) ou o intercepto da equação; e o k_i é a constante de proporcionalidade ou sensibilidade do método. As constantes k_i e b_i são determinadas pelo ajuste de mínimos quadrados com base em amostras de referência medidas (regressão linear) (STIKO & ZAWISZA, 2012).

A equação (2), proposta por Sherman (1955) (STIKO & ZAWISZA, 2012), descreve de forma mais completa as variáveis que influenciam a intensidade da fluorescência de determinado analito (i).

$$I_i = \frac{d\Omega}{4 \cdot \pi \cdot \text{sen}\phi_1} \cdot Q_i \cdot q_i \cdot C_i \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{borda}} \tau_i(\lambda) \cdot I_0(\lambda) \frac{1 - e^{-\left(\frac{\mu(\lambda)}{\text{sen}\phi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\text{sen}\phi_2}\right) \cdot \rho \cdot t}}{\frac{\mu(\lambda)}{\text{sen}\phi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\text{sen}\phi_2}} \left(1 + \sum_j C_j \cdot S_{ij}\right) d\lambda \quad (2)$$

Onde,

$d\Omega$: é a diferencial do ângulo sólido da radiação fluorescente;

ϕ_1 : é o ângulo de incidência da radiação primária;

i, j : analito e o elemento químico da matriz, respectivamente;

Q_i : é sensibilidade do espectrômetro para a fluorescência do analito i ;

C_i, C_j : são as concentrações do analito i e do elemento j da matriz (g g^{-1});

q_i : é a sensibilidade do analito;

λ_{min} : é o comprimento de onda mínimo da radiação incidente;

λ_{borda} : é a borda de absorção do analito i ;

$\tau_i(\lambda)$: é o coeficiente de absorção da radiação primária de i ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$);

$I_0(\lambda)$: é a intensidade da radiação primária;

ρ : é a densidade da amostra (g cm^{-3});

t : é a espessura da amostra (cm);

$\mu(\lambda)$ e $\mu(\lambda_i)$: coeficientes de atenuação total por massa da amostra para a radiação incidente λ e a radiação característica λ_i , respectivamente;

ϕ_1 e ϕ_2 : ângulos de incidência e emissão da radiação, respectivamente;

S_{ij} : é efeito de reforço (enhancement) para o elemento j da matriz, que poderá aumentar a fluorescência do analito i .

Cada termo da equação (2) indica que a intensidade da fluorescência de raios X é dependente das variáveis da seguinte forma:

1. $\frac{d\Omega}{4 \cdot \pi \cdot \text{sen}\phi_1}$: dependência em relação ao ângulo de incidência e do ângulo do sólido da radiação primária;
2. $Q_i \cdot q_i \cdot C_i$: dependência da sensibilidade do sistema de detecção do espectrômetro (como o tipo de detector), do analito e da concentração do analito na amostra;
3. $\tau_i(\lambda) \cdot I_0(\lambda)$: dependência da capacidade ou da probabilidade de absorção da radiação incidente pela amostra e da intensidade da radiação incidente;
4. $\rho \cdot t$: dependência da densidade e da espessura da amostra. Também denominado de massa por unidade de área ($m_{ua} = \rho \cdot t$);

5. $\frac{\mu(\lambda)}{\text{sen}\phi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\text{sen}\phi_2}$: dependência da capacidade de absorção total da radiação incidente e da radiação da fluorescência de i . Ou a influência do ângulo de incidência da radiação primária e pelo ângulo do detector;

6. $\sum_j C_j \cdot S_{ij}$: dependência dos demais elementos da matriz j presentes na amostra (efeito matriz químico).

7. A integral $\int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{borda}}} d\lambda$ é aplicada apenas quando um feixe policromático (de λ_{\min} a $\lambda_{\text{borda de } i}$) é utilizado para excitar a espécie, como no caso do espectro contínuo produzido no tubo de raios X. Pois, a intensidade da fluorescência será a soma infinitesimal λ (soma de Riemann) da contribuição de cada comprimento de onda infinitesimal, incidente na espécie, capaz de excitar o elemento i e j ($\lambda_{\min < \lambda < \text{borda}}$). Caso o feixe incidente seja monocromático, a integral é desnecessária.

1.2. Amostra Infinitamente Espessa

Observa-se na equação (2) que a intensidade da fluorescência (I_i) depende da espessura da amostra (t). Verifica-se na prática que I_i aumenta até determinado ponto em função da espessura t , uma vez que a radiação primária e fluorescente é atenuada pelos átomos presentes na amostra. Quando a espessura da amostra é muito grande, atinge-se a espessura de saturação e a amostra é denominada infinitamente espessa ($t \rightarrow \infty$). Outra propriedade, relacionada à espessura, utilizada para determinar tal efeito é a massa por unidade de área, que é o produto da densidade pela a espessura da espécie ($m_{ua} = \rho \cdot t$).

Para que a amostra seja considerada infinitamente espessa a equação (3) deve ser satisfeita. Ou seja, a quantidade de amostra deve ser suficientemente grande (maior que 4,61 vezes) em relação aos coeficientes de absorção da amostra.

$$m_{ua} = t \cdot \rho \geq \frac{4,61}{\frac{\mu(\lambda)}{\text{sen}\phi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\text{sen}\phi_2}} \quad (3)$$

Assim, satisfazendo-se a equação (3), a equação (2) pode ser simplificada para a equação (4). Na prática, a maior parte desses termos é fixada pelas condições de análise (espectrômetro) e preparo de amostra. Apenas o efeito matriz (S_{ij}) e a concentração do analito (C_j) irão influenciar consideravelmente o I_i .

$$I_i = \frac{d\Omega}{4 \cdot \pi \cdot \text{sen}\phi_1} \cdot Q_i \cdot q_i \cdot C_i \cdot \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\text{borda}}} \frac{\tau_i(\lambda) \cdot I_0(\lambda)}{\chi(\lambda, \lambda_i)} \left(1 + \sum_j C_j \cdot S_{ij} \right) d\lambda \quad (4)$$

1.3. Amostra Infinitamente Fina

Na equação (4), verifica-se que I_i em uma amostra infinitamente espessa depende

da concentração do analito e da composição da matriz, mas não depende da espessura. No entanto, se a amostra é infinitamente fina ($t \rightarrow 0$), então o efeito matriz pode ser desconsiderado ($S_{ij} \rightarrow 0$) e a aproximação matemática $e^x \approx 1 - x$ (série Taylor) pode ser aplicada na equação (2) que é simplificada para a equação (6). Para que a amostra seja considerada infinitamente fina a equação (5) deve ser satisfeita. Ou seja, a quantidade de amostra deve ser diminuta (menor que 0,1 ou 10%) em relação aos coeficientes de absorção da amostra.

$$m_{ua} = t \cdot \rho \leq \frac{0,1}{\frac{\mu(\lambda)}{\text{sen}\phi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\text{sen}\phi_2}} \quad (5)$$

$$I_i = \frac{d\Omega}{4 \cdot \pi \cdot \text{sen}\phi_1} \cdot Q_i \cdot q_i \cdot C_i \cdot \rho \cdot t \cdot \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{borda}} \tau_i(\lambda) \cdot I_0(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

Nesse caso, a intensidade da radiação característica sofre influência mínima do efeito matriz da amostra, podendo ser desconsiderada tal influência. Desse modo, a relação entre intensidade e massa por unidade de área do analito se torna linear, assim como a concentração (equação (1)). A massa por unidade de área do analito é determinada multiplicando-se a massa por unidade de área da amostra pelo teor do analito ($m_{ua_i} = C_i \cdot \rho \cdot t$).

1.4. Amostra com Espessura Intermediária

As amostras com espessura intermediária apresentam valores intermediários de massa por unidade de área daqueles definidos para as amostras infinitamente espessa e finas (equação (7)).

$$\frac{0,1}{\frac{\mu(\lambda)}{\text{sen}\phi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\text{sen}\phi_2}} \leq m_{ua} \leq \frac{4,61}{\frac{\mu(\lambda)}{\text{sen}\phi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\text{sen}\phi_2}} \quad (7)$$

Nesse tipo de amostra, I_i é dependente, da concentração do analito, do efeito matriz e da espessura (ou m_{ua}). Portanto, a quantificação acurada nesse tipo de amostra requer a utilização de outros parâmetros relacionados com a determinação direta ou indireta da massa por unidade de área da amostra (CAMPOS et al., 2015).

1.5. Implicações Devido a Espessura da Amostra

A análise quantitativa de amostra infinitamente fina é a mais simples, pois não existe o efeito matriz. No entanto, do ponto de vista prático, existem limitações quanto à obtenção de amostras finas. Por exemplo, para a análise de solo ou rocha seria necessário obter uma

espessura de poucos micrômetros ou nanômetros para atender o critério de infinitamente fina (equação(5)). Nesse caso, além de ser complicado de se obter tal espessura, a representatividade da amostra, também seria comprometida. Uma solução mais plausível nesse caso é solubilizar (digestão ácida) toda a amostra e depositar o extrato sobre filmes finos. Mas, assim perde-se uma grande vantagem em relação à técnica de XRF, que é o preparo mínimo da amostra.

A amostra com espessura intermediária, sempre que possível, deve ser evitada para a análise quantitativa. Pois, para a quantificação dos elementos químicos é necessário a inserção de outras variáveis para estimar a massa por unidade de área nesses materiais, aumentando-se mais uma fonte de erro no método. No entanto, em determinados casos a obtenção de amostras com espessura intermediária não é possível de ser evitada, como na análise de pequenos órgãos de animais ou de vegetais, que possuem pouca massa de matéria seca, ou no caso de amostras indeformadas de folha e madeira (CAMPOS et al., 2015).

O efeito matriz contribui significativamente para a intensidade da radiação característica na amostra infinitamente espessa. No entanto, nesse tipo de amostra, a massa por unidade de área ultrapassa o ponto de saturação, o que elimina uma variável (m_{ua}) na quantificação (equação (4)) e os demais termos são fixados pelas condições de análise e preparo da amostra. Além disso, a obtenção desse tipo de amostra é mais fácil, desde que haja material suficiente (0,2 a 10 g, dependendo da área analisada na amostra). Métodos matemáticos devem ser aplicados para a correção do efeito matriz, o que requer maior número de padrões para a estimativa de bons parâmetros de correção.

É importante ressaltar que a classificação da amostra quanto à espessura é dependente do número atômico do elemento químico, ou, melhor, da magnitude do valor da energia característica a ser medida e dos coeficientes de absorção da amostra (termo $\frac{\mu(\lambda)}{\sin\phi_1} + \frac{\mu(\lambda_i)}{\sin\phi_2}$). Ou seja, uma amostra pode ser infinitamente espessa para um elemento químico (ex., P K α), ser de espessura intermediária para outro de maior número atômico (ex., Ca K α) e essa mesma mostra pode ser infinitamente fina para outro de número atômico ainda maior (ex., Sr K α) (SZCZERBOWSKA-BORUCHOWSKA, 2012). Assim, em uma mesma amostra, dependendo da forma que for preparada e de sua composição, a quantificação dos elementos químicos pode ser realizada de forma matematicamente distinta.

1.6 Objetivos

Baseando-se nos fundamentos teóricos descritos, objetivou-se com esse estudo avaliar um método simples para a determinação da massa por unidade de área mínima de amostras de solos e de planta, de forma a obter amostras infinitamente espessas, para análise quantitativa em um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia com microfeixe (μ ED-XRF).

2 | MATERIAL E MÉTODOS

Foram avaliadas três amostras de solo, sendo uma arenosa, coletada na Restinga do Parque Estadual Paulo Cesar Vinha - ES, outra argilosa, coletada na Reserva de Desenvolvimento Sustentável Concha D'Ostras, localizada em Guarapari-ES e por fim uma amostra muito argilosa coletada na cidade de Viçosa-MG, Latossolo Vermelho Amarelo (LVA). De cada amostra foram retiradas sub-amostras para a confecção de pastilhas prensadas. Foram feitas pastilhas com 0,25; 0,50; 1,00; e 2,00 g de amostra para cada solo, passadas primeiramente em peneira com 75 μm de abertura. Para o solo arenoso foram adicionadas duas gotas de solução de polietilenoglicol (PEG 6000 - 100 g L⁻¹) como material aglutinante, uma vez que, materiais arenosos possuem baixa capacidade de agregação. Também, foi avaliada uma amostra de planta, constituída da casca da madeira de eucalipto, que foi triturada em moinho tipo Willey e passada por peneira de 0,5 mm de abertura. Foram feitas pastilhas com 0,26; 0,50; 1,00; e 2,8 g da amostra da madeira. As amostras foram prensadas a 4 t cm⁻² por 30 s em prensa hidráulica, com pastilhador de aço inox com área útil de 1,755 cm² (pastilha com 14,95 mm de diâmetro).

As pastilhas foram colocadas sobre uma placa de cobre (Cu) e foram feitas as leituras no $\mu\text{ED-XRF}$ (modelo 1300, Shimadzu, Kyoto, Japão). O objetivo do uso da placa de Cu foi para determinar a massa por unidade de área (m_{ua}) mínima da amostra a ser utilizada, uma vez que as amostras testadas apresentaram baixos teores de Cu. Assim, a presença do pico Cu K α no espectro da análise, indicou que a amostra não absorveu toda a radiação Cu K α originada da placa de Cu e que a pastilha não possuiu a mínima para ser considerada uma amostra infinitamente espessa .

Foram realizadas duas condições de leitura para cada pastilha, denominadas de baixa (15 keV e 150 μA) e de alta (50 keV e 50 μA) tensão. A condição de baixa tensão é utilizada para excitar elementos químicos leves enquanto que a alta tensão é utilizada para elementos químicos pesados (JENKINS, 1999; BECKHOFF et al. 2006). Em cada pastilha foram analisados 1200 pontos, no modo de mapeamento em alta velocidade, com o tempo total de 100 s por pastilha.

Além da avaliação da linha Cu K α , foram avaliadas, a partir do espectro de XRF, as intensidades de cada linha característica dos elementos químicos presentes nas amostras com diferentes espessuras. Com isso foi possível verificar se a espessura da amostra foi suficientemente grande para se atingir o valor máximo da intensidade da fluorescência (espessura de saturação).

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à baixa capacidade de agregação, não foi possível obter pastilhas com 0,25 g do solo arenoso, mesmo utilizando a solução PEG 100 g L⁻¹. Assim, do ponto de vista

operacional não se recomenda a utilização de quantidades iguais ou inferiores a 0,25 g (ou $m_{ua} < 0,14 \text{ g cm}^{-2}$) para solos arenosos. Observam-se na Figura 1 as diferentes espessuras das pastilhas para a amostra de madeira e do LVA (muito argiloso) para as diferentes . Pelo fato da amostra de madeira possuir menor densidade e menor capacidade de ser comprimida, as pastilhas de madeira foram as mais espessas (Figura 1).

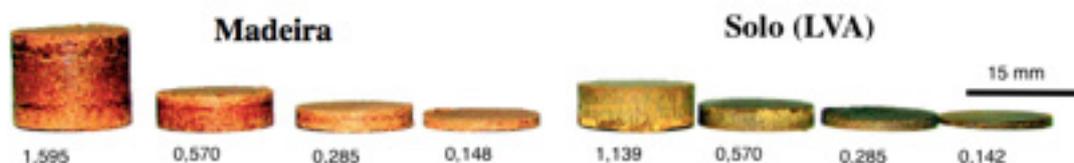


Figura 1. Amostras de madeira e do LVA (muito argiloso) prensadas e utilizadas no experimento. Os números abaixo de cada amostra representam a massa por unidade de área (g cm^{-2}).

Os principais elementos químicos encontrados na madeira foram K, Ca, Mn e Fe, já no solo foram o Al, Si, Ti e Fe (Figura 2). Apenas na amostra de madeira foi identificada a linha Cu $K\alpha$, produzida pela placa de Cu abaixo da pastilha. No entanto, quando a m_{ua} foi superior a $0,57 \text{ g cm}^{-2}$ não se verificou a presença da linha Cu $K\alpha$ no espectro. A ausência dessa linha indicou que a radiação Cu $K\alpha$ produzida pela placa de Cu foi totalmente absorvida pela amostra, e, portanto, a amostra pode ser considerada infinitamente espessa para linhas características menores que 8 keV (energia do Cu $K\alpha$). As intensidades das radiações Cu $K\alpha$ e dos demais elementos químicos foram maiores na tensão de 50 keV (Figuras 2A e 3) que na tensão de 15 keV (Figuras 2B e 3), pois nessa condição de maior tensão os raios X incidentes possuem maior capacidade de penetração na amostra.

Nas amostras de solo, não foram observados a presença da linha Cu $K\alpha$, até mesmo para o menor valor de m_{ua} ($0,14 \text{ g cm}^{-2}$). Isso se deve as diferentes matrizes das amostras analisadas. As amostras de solos possuem elementos químicos de maior número atômico em maiores quantidades (Al, Si, Fe, Ti) comparados às amostras vegetais (C, H, O, N), com isso o coeficiente de absorção dos raios X foi maior nas amostras de solos. Como consequência, houve uma menor penetração da radiação X incidente na amostra e também, a fluorescência de raios X produzidas no interior da amostra foi reabsorvida pelos elementos químicos constituintes da amostra, não chegando ao detector e, portanto, não sendo contabilizada para análise quantitativa (JENKINS, 1999; BECKHOFF et al. 2006).

No entanto, não se observaram alterações significativas na intensidade dos elementos químicos em todas as amostras analisadas (Figuras 2 e 3) em função do aumento da m_{ua} para a mesma condição de leitura. O mesmo foi verificado por Bona et al. (2007) ao avaliarem amostras de cerâmicas. Isso ocorre devido a maior parte da fluorescência se originar das primeiras camadas da amostra (VAN GRIEKEN & MARKOWICZ, 2002). As pequenas variações das intensidades das radiações características dos elementos químicos encontradas entre as pastilhas da mesma amostra aparentam ser devido a heterogeneidade característica deste tipo de amostra e não devido ao efeito da espessura.

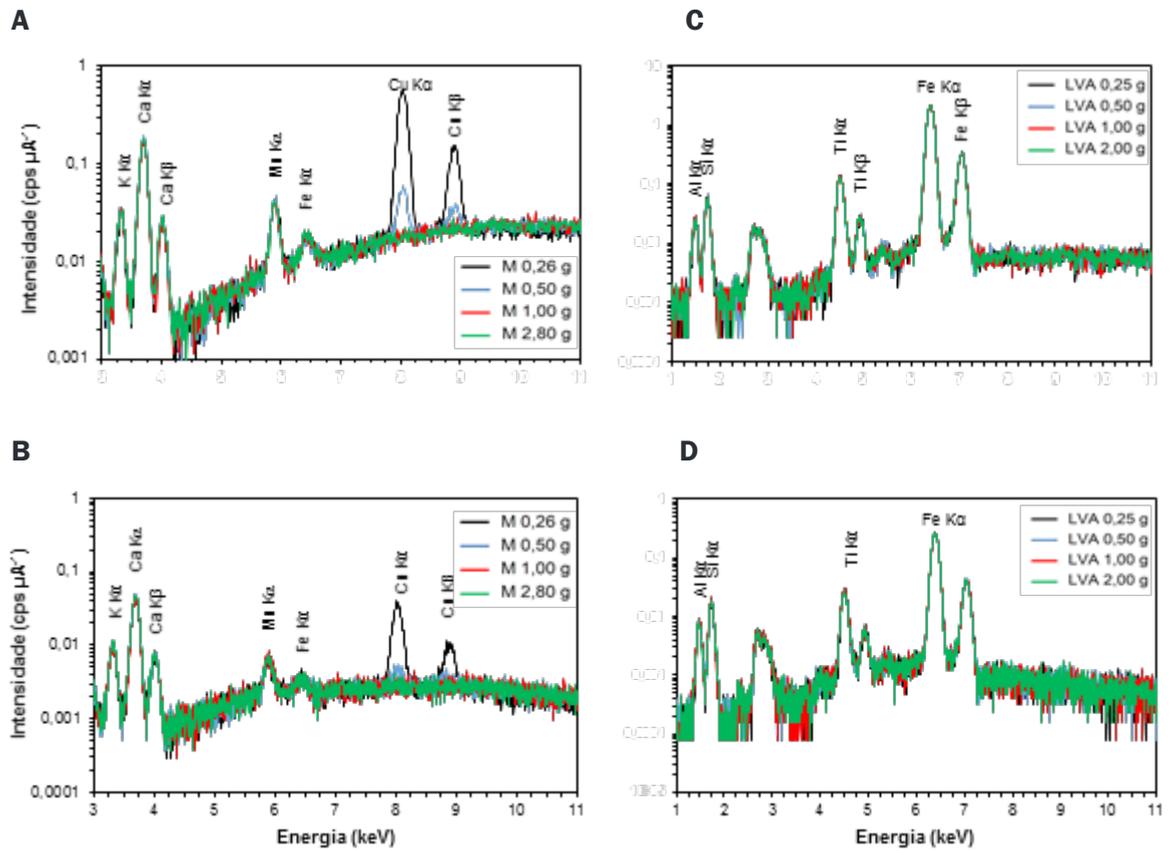


Figura 2. Espectros de fluorescência de raios X obtidos pela análise de amostra de madeira (M) nas tensões de 50 (A) e de 15 keV (B); e de amostra de solo argiloso (LVA) a 50 (C) e 15 keV (D). Em cada figura estão os quatro espectros referentes aos quatro valores das massas das amostras utilizadas nas pastilhas.

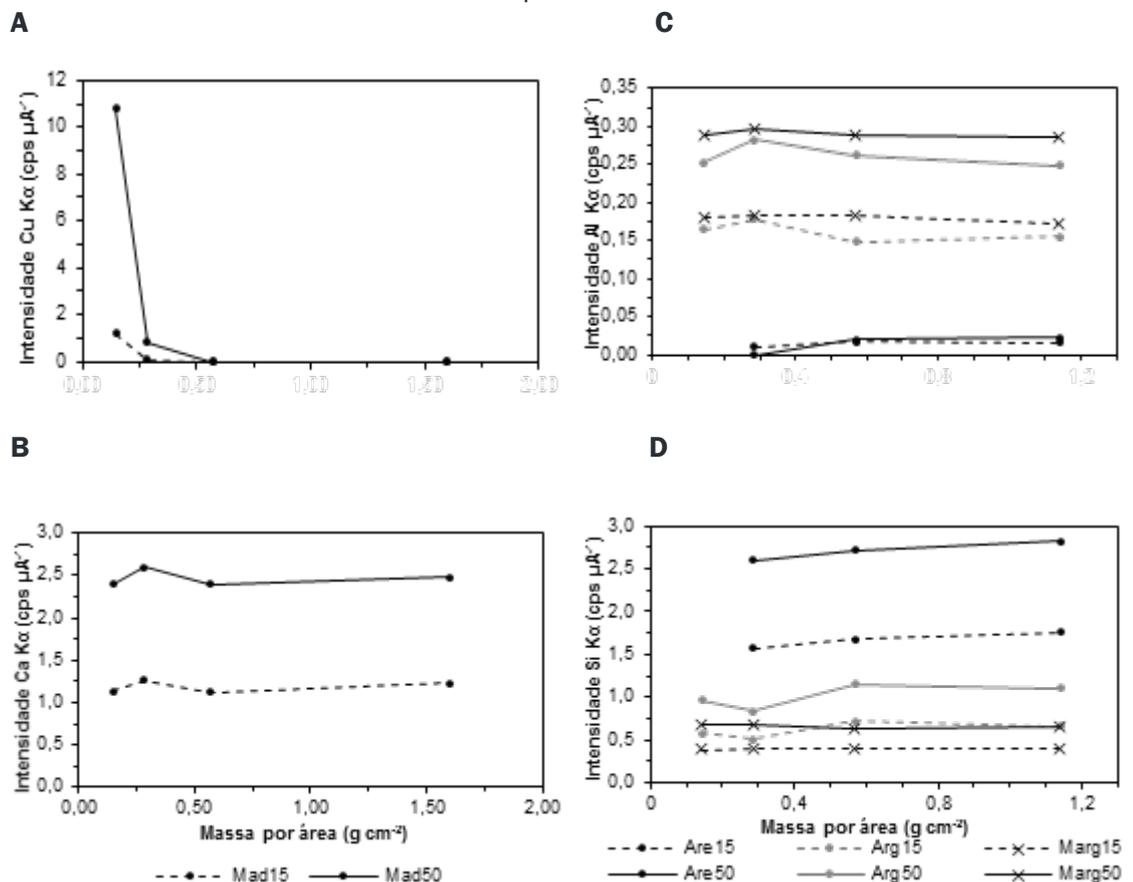


Figura 3. Intensidade da fluorescência de Cu K α (A) e Ca K α (B) na amostra de madeira (Mad) e de Al K α (C) e Si K α (D) na amostra de solos arenoso (Are), argiloso (Arg) e muito argiloso (Marg) analisadas nas tensões de 15 e 50 keV, para as diferentes densidades superficiais.

4 | CONCLUSÕES

A metodologia adotada foi considerada eficiente, rápida e de fácil execução para a determinação da massa por área mínima das amostras de diferentes matrizes para análises de rotina por XRF.

De acordo com os valores testados, a massa por área mínima requerida para análise de madeira de eucalipto foi de 0,57 g cm⁻² e para o solo, independente da textura, foi de 0,14 g cm⁻².

A massa por área não alterou significativamente a intensidade da fluorescência dos elementos químicos encontrados nas amostras

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à CAPES e ao CNPq pela concessão das bolsas de doutorado; e ao Departamento de Solos e ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas pelo apoio ao trabalho.

REFERÊNCIAS

BECKHOFF, B.; KANNGIEßER, B.; LANGHOFF, N.; WEDELL, R.; WOLFF, H. **Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis**, Springer, 2006.

BONA, I. A. T.; SARKIS, J. E. S.; SALVADOR, V.L. R. **Análise arqueométrica de cerâmica Tupiguarani da região central do Estado do Rio Grande do Sul, Brasil, usando fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF)**. Química Nova, v. 30, n. 4, p. 785-790, 2007.

CAMPOS, N.V.; BUENO GUERRA, M.B.; MELLO, J.W.V.; SCHAEFER, C.E.G.R.; KRUG, F.J.; ALVES, E.E.N., **Accumulation and spatial distribution of arsenic and phosphorus in the fern Pityrogramma calomelanos evaluated by micro X-ray fluorescence spectrometry**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 30, 2015

JENKINS, R. **X-ray Fluorescence Spectrometry**. 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc. 1999.

SALVADOR, V.L.R. **Separação de efeitos de sobreposição de espectros obtidos por WDXRF usando o método de Rietveld**. Tese de D.Sc. em Tecnologia Nuclear-Materiais, São Paulo, 2005

SHERMAN, J. **The theoretical derivation of fluorescent X-ray intensities from mixtures**. Spectrochimica Acta, v. 7, p. 283–306, 1955.

STIKO, R. & ZAWISZA, B. **Quantification in XRF spectrometry** S.K. Sharma (Ed.), X-ray Spectroscopy, InTech Europe, Rijeka, p. 137-162, 2012.

SZCZERBOWSKA-BORUCHOWSKA M. **Sample thickness considerations for quantitative X-ray fluorescence analysis of the soft and skeletal tissues of the human body—theoretical evaluation and experimental validation**. X-Ray Spectrometry, v. 41, p. 328–337, 2012.

VAN GRIEKEN, R. E.; MARKOWICZ, A. A. **Handbook of X-ray Spectrometry**, 2nd Edition. Marcel Dekker Inc., New York, 2002

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-85107-03-1

