

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

ANGELO JAMIL MAIA

**ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO: PREDIÇÃO DE
ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS E
SEDIMENTOS**

**Recife
2021**

Angelo Jamil Maia
Engenheiro Agrônomo

Espectroscopia no infravermelho: predição de elementos potencialmente tóxicos em solos e sedimentos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da UFRPE, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo

Orientador: Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva

Recife
2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- M217e Maia, Angelo Jamil
Espectroscopia no infravermelho: predição de elementos potencialmente tóxicos em solos e sedimentos / Angelo Jamil
Maia. - 2021.
74 f. : il.
- Orientador: Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva.
Coorientador: Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva.
Inclui referências e apêndice(s).
- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Recife, 2021.
1. Espectrometria. 2. Contaminantes. 3. Quimiometria. 4. Metal pesado. 5. Elementos terras raras. I. Silva, Yuri Jacques Agra Bezerra da, orient. II. Silva, Ygor Jacques Agra Bezerra da, coorient. III. Título

CDD 631.4

ANGELO JAMIL MAIA

**Espectroscopia no infravermelho: predição de metais pesados e elementos terras raras
em solos e sedimentos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Aprovada em 05 de Abril de 2021

Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva (Orientador)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. José Germano Veras Neto (Membro)
Universidade Estadual da Paraíba - UEPB

Prof. Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva (Membro)
Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE

Dedico a meus avôs e avós, que já não caminham conosco, e aos tantos avôs e avós que os precederam, pois a estes devo a vida, e, como resultado de suas histórias, existo.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Isis e Germano, pela criação e incentivo ao estudo que sempre me foi dado. Minha gratidão aos dois é silenciosa, mas sempre presente.

À minha companheira de vida, Michelle, por sua lealdade incondicional e por ser meu porto seguro todos esses anos. Navegar no mar da vida é muito mais fácil sabendo que te tenho ao meu lado.

À UFRPE, minha casa científica, lugar onde forjei minha visão de mundo e criei amizades que espero perdurarem décadas. Já são 8 anos na Rural, e o orgulho de fazer parte desta instituição é proeminente na minha formação pessoal e profissional.

A meu orientador, Yuri Jacques, e co-orientador, Ygor Jacques, pela parceria e pelos valiosos ensinamentos. Ambos são inspirações para mim, tanto como pesquisadores quanto como seres humanos dotados de virtudes.

Ao programa de pós-graduação em Ciência do Solo da UFRPE, pelo acolhimento e comprometimento com a formação de bons pesquisadores. Estendo essa gratidão a todos que compõem o programa: professores, técnicos, profissionais de limpeza e secretárias.

Aos professores Clístenes W. Nascimento (UFRPE), Germano Vêras (UEPB) e Maria Eugenia Ortiz Escobar (UFC), pelas parcerias científicas sem as quais não teria sido possível a realização do presente trabalho.

Aos amigos de pós-graduação: Rennan, Frank, Cinthia, Luiz, e todos os outros que dividiram momentos e compartilharam dessa jornada científica.

À FACEPE, pela concessão da bolsa de mestrado, que me permitiu o desenvolvimento pessoal e profissional nesses dois anos de parceria.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro na realização das pesquisas que participei, direta e indiretamente.

Meu muito obrigado!

"Ainda que tuas forças pareçam insuficientes para a tarefa que tens diante de ti, não assumas que está fora do alcance dos poderes humanos. Se algo está dentro da capacidade do homem, crê: também está dentro de tuas possibilidades."

— **Marcus Aurelius**

Espectroscopia no infravermelho: predição de elementos potencialmente tóxicos em solos e sedimentos

RESUMO

A análise da concentração de elementos potencialmente tóxicos (EPTs), a exemplo dos metais pesados e elementos terras raras, é convencionalmente realizada por métodos analíticos que são, geralmente, destrutivos, de alto custo e utilizam reagentes potencialmente nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Diante dessa limitação, existe uma necessidade de desenvolver um método analítico mais prático e seguro. Nesse contexto, a espectroscopia no infravermelho se caracteriza como um método analítico promissor para predição de teores de EPTs em amostras de solos e sedimentos. A técnica consiste na leitura do padrão de reflectância resultante da emissão de radiação eletromagnética, na faixa de comprimentos de onda do infravermelho, que incide numa amostra. A leitura da reflectância na amostra irradiada, em função de cada comprimento de onda emitido pelo equipamento, gera uma curva chamada de assinatura espectral. Dada a complexidade da matriz molecular do solo, cada amostra tem uma assinatura espectral característica e distinta. A assinatura espectral é utilizada em modelos de calibração para predizer uma grande quantidade de atributos químicos, físicos e mineralógicos do solo. Partindo disto, o presente trabalho tem como objetivo construir e testar modelos de predição das concentrações de elementos potencialmente tóxicos por meio da espectroscopia no infravermelho em amostras de solo do depósito de urânio-fosfato de Itaitia em Santa Quitéria – CE, e em amostras de solo e sedimentos de leito da bacia hidrográfica do rio Ipojuca - PE. As amostras de solo e sedimentos de leito foram coletadas a 0-20 cm de profundidade, secas ao ar e destorroadas, e então passadas em peneiras de 2 mm, 75 μm e 38 μm . As concentrações de vários metais foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). A partir dos valores determinados, foram elaborados modelos quimiométricos de calibração para predição dos teores de elementos com entradas de leituras espectrais no infravermelho próximo. Pré-tratamentos espectrais foram realizados com intuito de retirar do espectro as informações irrelevantes para os modelos e melhorar a detecção de características espectrais de importância para tal, mirando aumentar a robustez dos modelos. Foram realizados procedimentos estatísticos de avaliação do método de predição para validação do procedimento e também para analisar a influência dos pré-tratamentos na qualidade dos modelos, tais como: coeficiente de determinação (R^2), raiz do erro quadrático médio (RMSE) e o teste região da elipse de confiança (EJCR). Foi possível gerar modelos de predição com precisão razoável em ambas as áreas de estudo, para diferentes elementos, como La, Nd, Ce e o conjunto de ETRs leves no depósito de urânio-fosfato do Ceará, e Al, Fe, Ti, Mo e V na bacia hidrográfica do Rio Ipojuca. Os resultados obtidos contribuem para o estabelecimento da espectroscopia no infravermelho próximo como um método alternativo e/ou complementar para a análise das concentrações de EPTs em solos, uma vez que é desenvolvido um modelo de calibração específico para a devida área de estudo.

Palavras-chave: Espectrometria. Contaminantes. Quimiometria. Metal pesado. Elementos terras raras.

Infrared spectroscopy: potentially toxic elements prediction in soils and sediments

ABSTRACT

The assessment of potentially toxic elements (PTEs) concentrations, such as heavy metals and rare earth elements, is conventionally achieved by analytic methods which are mostly destructive, expensive and require using hazardous reagents. Thus, there is a need to develop a more practical and safer analytic method. In this context, infrared spectroscopy is presented as a promising analytical method for the prediction of PTEs contents in soil and sediments samples. This technique consists in measuring reflectance patterns originated from a beam of electromagnetic radiation at the range of infrared wavelengths which falls in the sample. The reflectance measurements coupled with the wavelengths of the emission generate a curve known as spectral signature. Given the complexity of the soil matrix, each sample has a unique and distinct spectral signature. This spectral signature is used in calibration models to predict various chemical, physical, and mineralogical soil attributes. Hence, the present work aims to build and test prediction models for potentially toxic elements concentrations by means of infrared spectroscopy in soil samples from the Itataia uranium-phosphate deposit in Santa Quitéria, Ceará State, Brazil, and in soil and bedload sediments samples from the Ipojuca river watershed, Pernambuco State, Brazil. The soil and sediments samples were collected at a 0-20 cm depth, air dried, macerated and sieved through 2 mm, 75 μm and 38 μm sieves. The concentrations of various metals were determined by inductive coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). From the determined values, chemometric calibration models were built for the prediction of element contents using the infrared spectral measurements as entries. Spectral pretreatments were performed in order to remove from the spectra irrelevant information for the prediction and to improve the detection of important spectral features, aiming to strengthen the model. Statistical evaluation procedures were performed for confirming the technique validation and to analyze the pretreatments influence, such as the determination coefficient (R^2), root mean square error (RMSE) and ellipse joint confidence region (EJCR). It was possible to generate models with reasonable performance in both study areas, for different elements, such as: La, Nd, Ce and ΣLREE in Ceará State uranium-phosphate deposit; and Al, Fe, Ti, Mo and V in Ipojuca river watershed. The results obtained in this work contribute to the establishment of infrared spectroscopy as an alternative method for the prediction of PTEs concentrations in soils, once a calibration model is developed using soils from the study area.

Keywords: Spectrometry. Contaminants. Chemometrics. Heavy metal. Rare earth elements.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	17
1.1	Hipóteses.....	18
1.2	Objetivo geral	18
1.3	Objetivos específicos	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Metais pesados e elementos terras raras em solos e sedimentos	19
2.2	Espectroscopia no infravermelho.....	19
2.3	Aplicações da espectroscopia no visível e infravermelho para predição de atributos em solos e sedimentos.....	21
2.4	Obtenção do espectro e modelagem para predição de elementos no solo	22
	REFERÊNCIAS	23
3	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA A PREDIÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DO MAIOR DEPÓSITO DE URÂNIO-FOSFATO DO BRASIL USANDO MODELOS PLS, iPLS E iSPA-PLS	27
	RESUMO	27
	ABSTRACT	28
3.1	Introdução	29
3.2	Material e Métodos	31
3.2.1	Área de estudo	31
3.2.2	Amostragem de solo e pré-processamento	32
3.2.3	Análises químicas e físicas	32
3.2.4	Leituras espectrais	33
3.2.5	Pré-tratamentos espectrais	33
3.2.6	Calibração e validação.....	34
3.3	Resultados e Discussão	35
3.3.1	Características químicas do solo e teores de elementos terras raras	35
3.3.2	Predição de elementos terras raras.....	36
3.4	Conclusões	43
	REFERÊNCIAS	44
4	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO: MODELOS DE CALIBRAÇÃO PLS PARA PREDIÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE	

TÓXICOS EM SOLOS E SEDIMENTOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO IPOJUCA.....	51
RESUMO	51
ABSTRACT	52
4.1 Introdução	53
4.2 Material e Métodos	54
4.2.1 Área de estudo e amostragem	54
4.2.2 Preparo de amostras	55
4.2.3 Análise de referência	56
4.2.4 Análise de espectroscopia de reflectância difusa	56
4.2.5 Pré-tratamentos espectrais	56
4.2.6 Modelagem quimiométrica e análises estatísticas	57
4.3 Resultados e Discussão	57
4.4 Conclusões	63
REFERÊNCIAS	63
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
APÊNDICE A – Assinaturas espectrais brutas para todas as amostras do depósito de urânio-fosfato de Itaitaia, Ceará	69
APÊNDICE B – Tabelas de $RMSE_{cal}$, $RMSE_{cv}$ e $bias_{cv}$ dos modelos PLS para amostras de solo e sedimentos de leito da bacia hidrográfica do rio Ipojuca, Pernambuco.....	71

1 INTRODUÇÃO GERAL

Elementos potencialmente tóxicos (EPTs), como metais pesados e elementos terras raras (ETRs), podem ser nocivos à saúde humana. Esses elementos representam um problema ambiental quando presentes em altos níveis, seja na hidrosfera, litosfera, atmosfera ou biosfera. Quando a presença é alta nos solos ou sedimentos, além do risco de contato direto dos seres humanos com as partículas de solo contaminadas, também pode haver transporte do material para os corpos d'água, aonde são conseqüentemente assimilados na cadeia trófica, expressando sua toxicidade à saúde humana indiretamente.

Para mitigar ou evitar esse tipo de problema, é necessário o controle e monitoramento das concentrações de tais elementos nos solos e sedimentos, permitindo uma alocação sustentável de recursos e esforços. A determinação das concentrações dos elementos em questão por meio de métodos analíticos é um passo fundamental do processo de controle. Os métodos tradicionais para realização dessas determinações são caros, demandam preparo intensivo de amostras e utilizam reagentes perigosos à saúde humana e ao meio ambiente. Diante disso, se faz necessário o desenvolvimento de métodos alternativos para determinação das concentrações de EPTs.

A espectroscopia no infravermelho é um método analítico de múltiplas aplicações, comumente utilizado para controle de qualidade de produtos sintéticos na indústria. Esse método consiste na leitura da reflectância de determinada amostra quando irradiada por radiação eletromagnética na faixa de comprimentos de onda do infravermelho, emitida pelo equipamento. A reflectância é quantificada e pareada com cada comprimento de onda emitido pelo equipamento, em intervalos regulares, gerando uma matriz de valores de reflectância/comprimentos de onda, que pode ser plotada em formato de curva, a qual é conhecida como assinatura espectral. A reflectância observada na amostra irradiada é equivalente à energia emitida pelo equipamento menos a parte que é absorvida pela amostra. Essa absorção de energia varia em função da composição molecular da amostra irradiada e sua relação com o comprimento de onda do raio emitido. A relação físico-química entre a radiação e as ligações moleculares permite inferir uma série de atributos de interesse na amostra com base na reflectância observada na leitura.

Numa matriz molecular complexa como o solo, é raro que se possa determinar diretamente determinado atributo com base no espectro infravermelho, pois a reflectância da amostra representará um conjunto de ligações moleculares desuniforme e misto. Para que sejam realizadas essas determinações, se faz necessária a construção de modelos de calibração

quimiométricos, que relacionam as assinaturas espectrais das amostras com valores de referência obtidos por metodologias padrão. A obtenção indireta dos valores das concentrações de elementos utilizando modelos de calibração é chamada predição.

A utilização de pré-tratamentos espectrais pode melhorar a qualidade dos modelos de calibração, atingindo melhores resultados para a determinação das concentrações de EPTs. Os pré-tratamentos espectrais são frequentemente utilizados e buscam diminuir informações inadequadas presentes no espectro e melhorar a detecção de características espectrais úteis para a predição, aumentando a robustez do modelo. É relevante que se investigue a capacidade dos pré-tratamentos espectrais em melhorar a predição de EPTs a partir de espectroscopia no infravermelho.

1.1 Hipóteses

A espectroscopia no infravermelho é viável para predição de teores de alguns elementos potencialmente tóxicos em amostras de solos do depósito de urânio-fosfato de Itataia - CE e amostras de solos e sedimentos de leito da bacia hidrográfica do rio Ipojuca - PE;

Diferentes pré-tratamentos espectrais em espectros de infravermelho obtidos a partir de amostras de solos e sedimentos demonstram diferenças na qualidade dos modelos de predição.

1.2 Objetivo geral

Construir modelos de calibração para prever concentrações de vários elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo do depósito de urânio-fosfato de Itataia – CE e amostra de solos e sedimentos de leito do rio Ipojuca, PE, utilizando a espectroscopia no infravermelho, avaliando estatisticamente a performance dos modelos.

1.3 Objetivos específicos

Construir modelos de calibração PLS para predição das concentrações de elementos potencialmente tóxicos em amostras de solo e sedimentos com espectros obtidos através de espectroscopia no infravermelho próximo;

Identificar os pré-tratamentos espectrais mais adequados para construção de modelos viáveis, específicos para as áreas de estudo e para os diferentes elementos analisados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais pesados e elementos terras raras em solos e sedimentos

A alta presença de metais pesados em solos pode representar um problema ambiental. Isto ocorre devido às propriedades de toxicidade, residência, persistência e bioacumulação apresentadas por esses elementos (WANG et al., 2020). Considerados elementos potencialmente tóxicos (EPTs), tendem a um padrão de acumulação, pois, de forma geral, não se degradam naturalmente, ameaçando a saúde de animais e humanos. Esses elementos podem ser introduzidos pela cadeia trófica ou por contato direto (ALI et al., 2019). Uma vez inseridos na cadeia trófica, os metais pesados podem exercer efeitos tóxicos agudos e crônicos nos seres humanos. Esses elementos apresentam uma característica de não-metabolização, sendo acumulados no organismo e podendo causar várias doenças e complicações, além de serem carcinogênicos e mutagênicos (JAFARZADEH et al., 2020).

Os elementos terras raras (ETRs) compreendem um grupo de 17 elementos, sendo 15 destes a série dos lantanídeos (La-Lu), além de escândio (Sc) e ítrio (Y) (IUPAC, 2005). Assim como os metais pesados, os ETRs são considerados EPTs em decorrência de seu potencial impacto na saúde humana e ambiental (XIONG et al., 2019). A utilização de fertilizantes na agricultura, assim como descargas de resíduos industriais e de mineração, aumentam o aporte de ETRs nos solos e conseqüentemente nos recursos hídricos, fato que demanda um monitoramento da presença e concentração desses elementos no ambiente (PEREIRA et al., 2019). A associação de ETRs com sedimentos, além de apresentar importância para o controle e o monitoramento da poluição, também é estudada no intuito de traçar processos biogeoquímicos e para investigar processos de intemperismo (TRIFUOGGI et al., 2018).

Os EPTs, em relação a sua acumulação em sedimentos, representam um problema ambiental global. Os sedimentos cumprem um papel significativo no transporte e mobilização de contaminantes em sistemas aquáticos, funcionando como um reservatório desses poluentes em caráter de deposição. O monitoramento da qualidade dos sedimentos é essencial para a determinação do estado de poluição de recursos hídricos (LAHIJANZADEH et al., 2019).

2.2 Espectroscopia no infravermelho

Espectroscopia no infravermelho (IRS - *Infrared Spectroscopy*) é uma técnica analítica de aplicações diversas. Na IRS, uma amostra é irradiada por radiação infravermelha, onde a

radiação transmitida ou refletida na amostra é medida. A partir dessa medição, o espectro infravermelho é obtido pela relação entre absorvância ou reflectância e os comprimentos de onda correspondentes em cada intervalo de leitura. A vantagem desta técnica se encontra no fato de que a IRS fornece informação qualitativa e quantitativa de forma rápida, não destrutiva e apresenta bom custo-benefício, sem o uso de reagentes (CAPUANO; VAN RUTH, 2016).

A informação espectral que pode fornecer dados relevantes para métodos analíticos é obtida na IRS mediante irradiação eletromagnética dentro da faixa de comprimentos de onda do infravermelho, que varia de 700 nm a 1 mm, podendo ser subdividida em infravermelho próximo (NIR; 750 – 2500 nm), infravermelho médio (MIR; 2500 – 25000 nm) e infravermelho de ondas longas (LWIR; 25000 nm – 1 mm). A interação da radiação com a amostra é promovida de diversas formas: transmitância, reflectância difusa, transmitância difusa, transflectância, entre outros. Esses termos são empregados para tratar de diferentes arranjos geométricos da radiação emitida pelo instrumento, da amostra e do sistema de detecção utilizado para a obtenção da informação espectral sobre a amostra (PASQUINI, 2018).

Diferentemente da espectroscopia na faixa do ultravioleta ao visível (UV-Vis), que aborda uma faixa do espectro eletromagnético que trata essencialmente de transições eletrônicas, a faixa do infravermelho (IR) relaciona-se essencialmente a estados vibracionais de moléculas. A faixa do infravermelho próximo (NIR; 750 – 2500 nm) apresenta uma importância especial, aonde tanto transições eletrônicas quanto transições vibracionais (suscitando sobretons e combinações) estão envolvidas, o que agrega muita informação espectral (OZAKI et al., 2006). A IRS vem sendo usada dentro da ciência do solo com vários objetivos. O espectro eletromagnético, quando associado a análises estatísticas quimiométricas, permite a quantificação de atributos físicos, químicos e mineralógicos do solo (VISCARRA ROSSEL; BEHRENS, 2010).

A leitura espectral na espectroscopia no infravermelho se origina das medidas de reflectância de uma amostra posicionada de encontro a diferentes frequências de radiação na faixa do infravermelho (IR). Quando a frequência de uma vibração específica é igual à frequência de uma radiação, a molécula absorve a radiação. As inferências a partir dessa leitura são realizadas com base na lei de Beer-Lambert, a qual sugere que a concentração de um absorvedor é proporcional a absorvância da amostra (COZZOLINO, 2016). A IRS é uma técnica analítica que pode ser utilizada, por exemplo, para especiação de adsorbatos, por meio

da identificação e quantificação das concentrações de espécies adsorvidas, sendo um método analítico funcional validado para esse objetivo (VILMIN et al., 2015).

Diante disso, a espectroscopia no infravermelho é um método promissor para análises de características do solo, tendo como possibilidades a predição de vários atributos com apenas uma leitura espectral, facilidade na aquisição de dados de uma grande quantidade de amostras, além de análises rápidas sem a utilização de produtos químicos ambientalmente perigosos. A quantificação indireta de atributos do solo via técnica de espectroscopia é baseada em métodos de estatística multivariada, gerando modelos de calibração que correlacionam os valores espectrais e valores analíticos obtidos em metodologias padrão (DEMATTE et al., 2019a).

2.3 Aplicações da espectroscopia no visível e infravermelho para predição de atributos em solos e sedimentos

Utilizada na faixa do visível e infravermelho próximo (Vis-NIR; 400-2500 nm), a espectroscopia de reflectância vem sendo bem-sucedida para predizer atributos do solo. A predição via Vis-NIR baseia-se ou na direta correlação com o espectro de reflectância ou nas relações indiretas do atributo em questão com outras propriedades do solo (WANG et al., 2017). A distribuição espacial de metais pesados no solo é tradicionalmente analisada com base em numerosas amostras de solo e análises de laboratório. A espectroscopia Vis-NIR, combinada com técnicas de calibração, é utilizada para predizer várias propriedades do solo como umidade, matéria orgânica, argila, ferro e alguns metais pesados de forma rápida e simples (WANG et al., 2014).

A absorção da energia eletromagnética por solos na faixa do visível e infravermelho próximo está primariamente associada a óxidos de ferro, minerais de argila, água e matéria orgânica, pois as transições de energia vibracional dessas ligações moleculares são dominantes. Em solos com altas concentrações de metais pesados, alguns destes elementos possuem características de absorção, podendo assim serem estimados com base nas suas relações diretas com as características espectrais. Solos com baixas ou moderadas concentrações de metais são espectralmente inexpressivos para estes atributos, porém esses elementos são facilmente ligados a óxidos de ferro, argilas e matéria orgânica como resultado de vários processos de ligações moleculares, podendo assim terem suas concentrações estimadas com base na correlação com esses atributos (SHI et al., 2014).

Na faixa do MIR (2500 – 25000 nm) existe uma escassez de estudos em relação a predição de concentrações de elementos potencialmente tóxicos, mas existem estudos

apresentando bons resultados da espectroscopia MIR voltados para a predição de outras propriedades do solo, como conteúdo de carbono em compartimentos do solo (BALDOCK et al., 2013), fator capacidade de fósforo em solos (FORRESTER et al., 2015), além de predições simultâneas de várias propriedades químicas e físicas de solos (JANIK et al., 2009).

A representação gráfica das informações de reflectância de objetos ao longo dos comprimentos de onda de radiação é conhecido como comportamento da curva (ou assinatura espectral). Essa assinatura depende das características moleculares inerentes ao objeto analisado. O comportamento do espectro do solo está, dessa forma, relacionado com suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas, permitindo que se façam inferências sobre processos pedogenéticos, condições ambientais e composição molecular do solo (DEMATTE et al., 2017).

2.4 Obtenção do espectro e modelagem para predição de elementos no solo

O solo, por ser uma complexa mistura de materiais, se torna difícil de ser definido por características específicas do espectro na questão de componentes químicos. Além disso, devido ao efeito de espalhamento (*scattering effect*), a parte útil do espectro de absorção – que está relacionado a concentração de elementos – é relativamente pequena quando comparada ao tamanho desse efeito. O espectro digital do solo contém de centenas a milhares de valores de reflectância em função dos comprimentos de onda, o que demanda métodos que reduzam a dimensão do espectro ou técnicas que selecionem preditores úteis para utilização em modelos de calibração multivariados (HORTA et al., 2015).

A utilização do espectro do solo para quantificação ou determinação de atributos como teores/presença de elementos no solo tem como base a criação de modelos de calibração. Com os valores de reflectância espectral, são utilizados vários algoritmos quimiométricos ou de mineração de dados, tanto lineares quanto não-lineares, para criação de tais modelos, como a regressão de componentes principais, regressão de quadrados mínimos parciais (PLSR - *Partial least squares regression*), regressão de vetor suporte, árvores de regressão, *splines* de regressão adaptativos multivariados, redes neurais artificiais, entre outros (SARATHJITH et al., 2016).

Dados de espectroscopia de reflectância Vis-NIR (400 – 2500 nm) vêm sendo usados em grande escala e efetivamente para analisar atributos do solo e prever valores de propriedades físicas, químicas e mineralógicas. A utilização em larga escala desta técnica analítica permite a criação de “bibliotecas espectrais” (*spectral libraries*), que são bases de

dados que armazenam espectros analisados, podendo ser utilizados como referência para o desenvolvimento de aplicações para os solos (TERRA et al., 2015).

A necessidade de haver um agrupamento de dados a respeito das informações espectrais de solos no Brasil levou ao desenvolvimento recente (2019) de uma base de dados chamada Biblioteca Espectral de Solos do Brasil (BSSL – *Brazilian Soil Spectral Library*). Essa biblioteca busca permitir a exploração de novas abordagens no sensoriamento espectral proximal e remoto, partindo do pressuposto de que dados espectrais relacionam-se com variáveis geográficas e ambientais (DEMATTE et al., 2019b).

Um grande desafio na modelagem para determinação da concentração de metais pesados e outros EPTs é encontrar estratégias de calibração e pré-tratamentos espectrais viáveis. Os pré-tratamentos espectrais são utilizados para remover informações irrelevantes no espectro para o que se almeja determinar, melhorando a robustez do modelo. Esses métodos miram diminuir o ruído e melhorar possíveis características espectrais de interesse para o modelo de calibração. Alguns pré-tratamentos frequentemente utilizados são: *multiplicative scatter correction* (MSC), *standard normal variate* (SNV) e 1ª e 2ª derivadas de Savitzky-Golay (SG) (GHOLIZADEH et al., 2015).

REFERÊNCIAS

ALI, L.; RASHID, A.; KHATTAK, S. A.; ZEB, M.; JEHAN, S. Geochemical control of potential toxic elements (PTEs), associated risk exposure and source apportionment of agricultural soil in Southern Chitral, Pakistan. **Microchemical Journal**, v. 147, p. 516-523. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.034>

BALDOCK, J. A.; HAWKE, B.; SANDERMAN, J.; MACDONALD, L. M. Predicting contents of carbon and its component fractions in Australian soils from diffuse reflectance mid-infrared spectra. **Soil Research**, v. 51, n. 8, p. 577-595. 2014. <https://doi.org/10.1071/SR13077>

CAPUANO, E.; VAN RUTH, S. M. Infrared Spectroscopy: Applications. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 424-431, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00644-9>

COZZOLINO, D. Near infrared spectroscopy as a tool to monitor contaminants in soil, sediments and water—State of the art, advantages and pitfalls. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 9, p. 1-7. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2015.10.001>

DEMATTE, J. A. M.; HORÁK-TERRA, I.; BEIRIGO, R. M.; DA SILVA TERRA, F.; MARQUES, K. P. P.; FONGARO, C. T.; SILVA, A. C.; VIDAL-TORRADO, P. Genesis and properties of wetland soils by VIS-NIR-SWIR as a technique for environmental monitoring. **Journal of environmental management**, v. 197, p. 50-62, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.014>

DEMATTE, J. A. M.; DOTTO, A. C.; BEDIN, L. G.; SAYÃO, V. M.; E SOUZA, A. B. Soil analytical quality control by traditional and spectroscopy techniques: Constructing the future of a hybrid laboratory for low environmental impact. **Geoderma**, v. 337, p. 111-121, 2019a. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.010>

DEMATTE, J. A. M.; DOTTO, A. C.; PAIVA, A. F. S.; SATO, M. V.; DALMOLIN, R. S. D.; ARAÚJO, M. S. B.; SILVA, E. B.; NANNI, M. R.; TEN CATEN, A.; NORONHA, N. C.; LACERDA, M. P. C.; FILHO, J. C. A.; RIZZO, R.; BELLINASSO, H.; FRANCELINO, M. R.; SCHAEFER, C. E. G. R.; VICENTE, L. E.; SANTOS, U. J.; SAMPAIO, E. V. S. B.; MENEZES, R. S. C.; SOUZA, J. J. L. L.; ABRAHÃO, W. A. P.; COELHO, R. M.; GREGO, C. R.; LANI, J. L.; FERNANDES, A. R.; GONÇALVES, D. A. M.; SILVA, S. H. G.; MENEZES, M. D.; CURI, N.; COUTO, E. G.; ANJOS, L. H. C.; CEDDIA, M. B.; PINHEIRO, E. F. M.; GRUNWALD, S.; VASQUES, G. M.; JÚNIOR, J. M.; SILVA, A. J.; BARRETO, M. C. V.; NÓBREGA, G. N.; SILVA, M. Z.; SOUZA, S. F.; VALLADARES, G. S.; VIANA, J. H. M.; TERRA, F. S.; HORÁK-TERRA, I.; FIORIO, P. R.; SILVA, R. C.; JÚNIOR, E. F. F.; LIMA, R. H. C.; ALBA, J. M. F.; JUNIOR, V. S. S.; BREFIN, M. L. M. S.; RUIVO, M. L. P.; FERREIRA, T. O.; BRAIT, M. A.; CAETANO, N. R.; BRINGHENTI, I.; MENDES, W. S.; SAFANELLI, J. L.; GUIMARÃES, C. C. B.; POPPIEL, R. R.; SOUZA, A. B.; CARLOS A. QUESADA, C. A.; COUTO, H. T. Z. The Brazilian Soil Spectral Library (BSSL): A general view, application and challenges. **Geoderma**, v. 354, 113-793, 2019b. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.05.043>

FORRESTER, S. T.; JANIK, L. J.; SORIANO-DISLA, J. M.; MASON, S.; BURKITT, L.; MOODY, P.; GOURLEY, J. P. C.; MCLAUGHLIN, M. J. Use of handheld mid-infrared spectroscopy and partial least-squares regression for the prediction of the phosphorus buffering index in Australian soils. **Soil Research**, v. 53, n. 1, p. 67-80. 2015. <https://doi.org/10.1071/SR14126>

GHOLIZADEH, A.; BORŮVKA, L.; SABERIOON, M. M.; KOZÁK, J.; VAŠÁT, R.; NĚMEČEK, K. Comparing different data preprocessing methods for monitoring soil heavy metals based on soil spectral features. **Soil and Water Research**, v. 10, n. 4, p. 218-227. 2015. <https://doi.org/10.17221/113/2015-SWR>

HORTA, A.; MALONE, B.; STOCKMANN, U.; MINASNY, B.; BISHOP, T.F.A.; MCBRATNEY, A.B.; PALLASSER, R.; POZZA, L. Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review. **Geoderma**, v. 241, p. 180-209, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.11.024>

IUPAC. Nomenclature of inorganic chemistry. Recommendations 2005. Connelly NG et al., editors. 2005.

JAFARZADEH, S.; FARD, R. F.; GHORBANI, E.; SAGHAFIPOUR, A.; MORADI-ASL, E.; GHAFURI, Y. Potential risk assessment of heavy metals in the Aharchai River in northwestern Iran. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 115, p. 102812. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2019.102812>

JANIK, L. J.; FORRESTER, S. T.; RAWSON, A. The prediction of soil chemical and physical properties from mid-infrared spectroscopy and combined partial least-squares

regression and neural networks (PLS-NN) analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 97, n. 2, p. 179-188. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2009.04.005>

LAHIJANZADEH, A. R.; ROUZBAHANI, M. M.; SABZALIPOUR, S.; NABAVI, S. M. B. Ecological risk of potentially toxic elements (PTEs) in sediments, seawater, wastewater, and benthic macroinvertebrates, Persian Gulf. **Marine pollution bulletin**, v. 145, p. 377-389. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.05.030>

OZAKI, Y.; MCCLURE, W. F.; CHRISTY, A.A. (Ed.). **Near-infrared spectroscopy in food science and technology**. John Wiley & Sons, 2006.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1026, p. 8-36, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.04.004>

PEREIRA, B.A.; SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, R. C.; BOECHAT, C. L.; BARBOSA, R.S. SINGH, V. P. Watershed scale assessment of rare earth elements in soils derived from sedimentary rocks. **Environmental monitoring and assessment**, v. 191, n. 8, p. 514. 2019. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7658-y>

VISCARRA ROSSEL, R.A.; BEHRENS, T. Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra. **Geoderma**, v. 158, n. 1-2, p. 46-54, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.12.025>

SARATHJITH, M.C.; DAS, B.S.; WANI, S.P.; SAHRAWAT, K.L. Variable indicators for optimum wavelength selection in diffuse reflectance spectroscopy of soils. **Geoderma**, v. 267, p. 1-9, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.12.031>

SHI, T.; CHEN, Y.; LIU, Y.; WU, G. Visible and near-infrared reflectance spectroscopy—An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals. **Journal of hazardous materials**, v. 265, p. 166-176, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.059>

TERRA, F.S.; DEMATTÊ, J.A.; ROSSEL, R.A.V. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis-NIR and mid-IR reflectance data. **Geoderma**, v. 255, p. 81-93, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.04.017>

TRIFUOGGI, M.; DONADIO, C.; FERRARA, L.; STANISLAO, C.; TOSCANESI, M.; ARIENZO, M. Levels of pollution of rare earth elements in the surface sediments from the Gulf of Pozzuoli (Campania, Italy). **Marine pollution bulletin**, v. 136, p. 374-384. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.034>

VILMIN, F.; BAZIN, P.; THIBAUT-STARYK, F.; TRAVERT, A. Speciation of adsorbates on surface of solids by infrared spectroscopy and chemometrics. **Analytica chimica acta**, v. 891, p. 79-89, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.06.006>

WANG, J.; CUI, L.; GAO, W.; SHI, T.; CHEN, Y.; GAO, Y. Prediction of low heavy metal concentrations in agricultural soils using visible and near-infrared reflectance spectroscopy. **Geoderma**, v. 216, p. 1-9, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2013.10.024>

WANG, C.; ZHANG, T.; PAN, X. Potential of visible and near-infrared reflectance spectroscopy for the determination of rare earth elements in soil. **Geoderma**, v. 306, p. 120-126, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.016>

WANG Z.; XIAO, J.; WANG, L.; LIANG, T.; GUO, Q.; GUAN, Y.; RINKLEBE, J. Elucidating the differentiation of soil heavy metals under different land uses with geographically weighted regression and self-organizing map. **Environmental Pollution**, v. 260, p. 114065, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114065>

XIONG, X.; LIU, X.; IRIS, K. M.; WANG, L.; ZHOU, J.; SUN, X.; RINKLEBE, J.; SHAHEEN, S.M.; OK, Y.S.; LIN, Z. TSANG, D. C. Potentially toxic elements in solid waste streams: Fate and management approaches. **Environmental Pollution**, v. 253, p. 680-707, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.07.012>

3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO PARA A PREDIÇÃO DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DO MAIOR DEPÓSITO DE URÂNIO-FOSFATO DO BRASIL USANDO MODELOS PLS, iPLS E iSPA-PLS

RESUMO

O maior depósito de urânio-fosfato do Brasil também contém níveis consideráveis de elementos terras raras (ETRs), permitindo a mineração conjunta desses três minérios. Os métodos mais comuns para a determinação de ETRs consomem muito tempo, necessitam de preparo complexo de amostras e utilizam reagentes perigosos. Diante disso, o desenvolvimento de um método mais seguro e rápido pode auxiliar a análise desses elementos. Foi investigada a eficiência da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) em prever ETRs no solo do depósito de urânio-fosfato de Itataia - CE. Foram coletadas 50 amostras compostas de solo superficial numa malha amostral bem distribuída ao longo do depósito. As leituras de NIR foram realizadas na faixa de 750 a 2500 nm. Três regressões de quadrados mínimos parciais (PLSR) foram selecionadas para calibrar o espectro: quadrados mínimos parciais com o espectro completo (PLS), quadrados mínimos parciais de intervalo (iPLS) e o algoritmo de projeções sucessivas para seleção de intervalo em quadrados mínimos parciais (iSPA-PLS). As concentrações de ETRs foram obtidas por meio de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Além dos dados espectrais brutos, também foram utilizados pré-tratamentos espectrais para investigar os efeitos nos resultados da predição: correção multiplicativa de espalhamento (MSC), derivativos de Savitzky-Golay (SG) e a transformação da variável normal padrão (SNV). Resultados positivos foram obtidos em PLS para La e Σ ETRLs utilizando o pré-tratamento MSC e em iSPA-PLS para Nd e Ce utilizando os dados espectrais brutos. A precisão demonstrou relação com a concentração dos ETRs no solo; i.e., elementos com maiores concentrações tenderam a apresentar melhores resultados. Os resultados obtidos neste trabalho contribuem para o desenvolvimento da espectroscopia no infravermelho próximo como ferramenta para o mapeamento de concentrações de ETRs em solos superficiais.

Palavras-chave: NIR. Pré-tratamento espectral. Quimiometria. Contaminação do solo. Geomapeamento.

Near-infrared spectroscopy for prediction of rare earth elements in soils from the largest uranium–phosphate deposit of Brazil using PLS, iPLS and iSPA-PLS models

ABSTRACT

The largest uranium-phosphate deposit in Brazil also contains considerable levels of rare earth elements (REEs), which allows for the co-mining of these three ores. The most common methods for REE determination are time-consuming and demand complex sample preparation and use of hazardous reagents. Thus, the development of a safer and faster method to predict REEs in soil could aid in the assessment of these elements. We investigated the efficiency of near-infrared (NIR) spectroscopy to predict the REEs in soils of the uranium-phosphate deposit of Itataia, Brazil. We collected 50 composite topsoil samples in a well-distributed sampling grid along the deposit. The NIR measures in the soils ranged from 750 to 2500 nm. Three partial least squares regressions (PLSR) were selected to calibrate the spectra: full-spectrum partial least squares (PLS), interval partial least squares (iPLS) and successive projections algorithm for interval selection in partial least squares (iSPA-PLS). The concentrations of REEs were measured by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). In addition to raw spectral data, we also used spectral pretreatments to investigate the effects on prediction results: multiplicative scatter correction (MSC), Savitzky-Golay derivatives (SG), and standard normal variate transformation (SNV). Positive results were obtained in PLS for La and Σ LREE using MSC pretreatment and in iSPA-PLS for Nd and Ce using raw data. The accuracy of the measurements was related to the REEs concentrations in soils, i.e., elements with higher concentrations tended to present more accurate results. The results obtained here aim to contribute to the development of NIR spectroscopy techniques as a tool for mapping the concentrations of REEs in topsoil.

Keywords: NIR. Spectral pretreatment. Chemometrics. Soil contamination. Geomapping.

3.1 Introdução

Elementos terras raras (ETRs) englobam um grupo homogêneo de 17 elementos: 15 lantanídeos (La-Lu, números atômicos do 57 ao 71), mais o escândio (Sc, número atômico 21) e o ítrio (Y, número atômico 39) (IUPAC, 2005). A série dos lantanídeos é comumente dividida em dois grupos: ETRs leves (Σ ETRLs; La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu) e ETRs pesados (Σ ETRPs; Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) (HU et al., 2006; SILVA et al., 2017; ALFARO et al., 2018; PASTORINO et al., 2020). Os ETRLs são muito menos raros do que os ETRPs na crosta terrestre (Σ ETRLs = 130,3 mg kg⁻¹; Σ ETRPs = 14,1 mg kg⁻¹) (WEBER; REISMAN, 2012).

Os ETRs estão se tornando mais lucrativos e socialmente importantes devido a suas várias aplicações industriais e tecnológicas (e.g., supercondutores, superímãs, catalisadores, eletrificação automotiva, medicina, entre outros) (JORDENS; CHENG; WATERS., 2013; LI et al., 2019; BALARAM, 2019; MAKAROVA et al., 2020). Além disso, esses elementos ganharam atenção científica devido a sua geoquímica e associação com problemas ambientais e de ecotoxicidade (TRIFUOGGI et al., 2018). Os lantanídeos também representam um perigo a seres humanos, devido a sua alta persistência no meio ambiente, e a exposição contínua a esses elementos está associada a danos à saúde (PAYE et al., 2016; GWENZI et al., 2018).

Estudos têm mostrado que processos físico-químicos que acarretam a liberação de ETRs no meio ambiente são controlados pela composição das rochas e pelo intemperismo do solo, e dependem da estabilidade de minerais portadores desses elementos (RAMOS et al., 2016; NESBITT, 1979; AUBERT; STILLE; PROBST., 2001; LAVEUF; CORNU, 2009; MITTERMÜLLER; SAATZ; DAUS, 2016; WANG et al., 2020; LOZANO; AYORA; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, 2020). ETRs são conhecidos por sua associação com fosfatos (SEMENOV; KHOLODOV; BARINSKII, 1962) e fosforitos terciários (BONNOT-COURTOIS; FLICOTEAUX, 1989). A co-ocorrência de ETRs com urânio (U) em minérios de fosfato e fosforitos sedimentares é bem documentada (NATHAN, 1984; KHATER et al., 2016).

O depósito de Itataia, maior reserva de urânio-fosfato do Brasil, está localizado no estado do Ceará, nordeste brasileiro (MENDONÇA et al., 1985). Estudos recentes foram conduzidos para analisar as concentrações de ETRs e U em depósitos de fosfato (GNANDI; TOBASCHALL, 2003; KHATER et al., 2016) assim como em depósitos de urânio (DAMASCENA et al., 2015), incluindo o depósito de Itataia (CUNHA et al., 2018). Um estudo petrográfico e geoquímico do depósito foi executado recentemente para avaliar a viabilidade da co-mineração de P-U-ETRs (VERÍSSIMO et al., 2016).

As técnicas mais comuns para a avaliação de ETRs no solo consomem muito tempo, são caras e requerem preparo intensivo de amostras, além de utilizar reagentes perigosos (ZAWISZA et al., 2011). Diante disso, um método mais rápido, seguro e barato para determinação de ETRs no solo é necessário. Nesse contexto, a espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIR; 750-2500 nm) está sendo aplicada mundialmente por conta de seu potencial para predição da concentração de elementos potencialmente tóxicos (EPTs) nos solos (COZZOLINO, 2016; CAMARGO et al., 2018; ZHANG et al., 2019). Técnicas espectrais focadas na região do visível ao infravermelho próximo (Vis-NIR) foram testadas durante décadas por sua habilidade de detectar concentrações de ETRs (ADAMS, 1965; HUNT, 1977; CLARK, 1999). Na região do visível (Vis), as transições eletrônicas 4f-f dos ETRs geram características de absorção que permitem a determinação direta das concentrações. A detecção direta e quantificação de um ETR, como o Nd, são possíveis quando sua concentração excede 1000 mg kg^{-1} (NEAVE et al., 2016).

Quando associado a métodos quimiométricos, o espectro eletromagnético permite a quantificação de atributos mineralógicos, físicos e químicos do solo (ROSSEL et al., 2006; SHI et al., 2014). O processo é baseado em técnicas de estatística multivariada que geram modelos de calibração e correlacionam os dados espectrais com valores de referência obtidos em métodos de análise padrão (DEMATTE et al., 2019). Das limitações a respeito da espectroscopia de reflectância no NIR para a predição da concentração de ETRs no solo, as características de sobreposição apresentam a maior relevância. Muitas moléculas similares nesse sistema de multicomponentes pode ativar vários sobretons e faixas de combinação na região do NIR. Além disso, em consequência da falta de especificidade associada ao espectro, técnicas de calibração multivariada são frequentemente empregadas para prever propriedades do solo (WETTERLIND; STENBERG; SÖDERSTRÖM, 2013). Outras limitações como a baixa concentração de ETRs (principalmente ETRPs) em solos e as interferências espectrais observadas durante a determinação de ETRs por ICP-OES (BALARAM, 2019) podem influenciar predições utilizando o NIR. Mais de 100 amostras pode ser um limiar razoável para cobrir uma área ampla sob diferentes padrões geológicos e pedológicos, porém, 25 amostras de calibração podem ser consideradas satisfatórias para prover predições aceitáveis em pequena escala (WETTERLIND; STENBERG; ROSSEL, 2007).

A alta complexidade da matriz do solo acarreta efeitos de ruído no espectro NIR que limitam a capacidade de predição das concentrações de elementos químicos. Os efeitos de ruído reduzem a parte útil do espectro, relacionada a estas concentrações (HORTA et al.,

2015). Para melhorar a qualidade do espectro, alguns métodos estão disponíveis para reduzir o ruído espectral dos modelos. Por exemplo, pré-tratamentos espectrais como a transformação da variável normal padrão (SNV), correção multiplicativa de espalhamento (MSC) ou derivadas de Savitzky-Golay (SG). Esses métodos podem ser utilizados para remover informações irrelevantes do espectro e aumentar a qualidade do modelo (GHOLIZADEH et al., 2015).

O presente estudo busca investigar o potencial da espectroscopia de reflectância no infravermelho próximo (NIR) para predição das concentrações de ETRs em amostras de solo do depósito de urânio-fosfato de Itataia. As faixas espectrais analisadas foram de 750 a 2500 nm. O espectro NIR pode ser obtido utilizando espectrômetros portáteis, os quais são apresentados de forma consistente como uma abordagem efetiva para realizar determinações in situ das concentrações de vários analitos (CORREIA et al., 2018; TANG; JONES; MINASNY, 2020). Foram investigados três modelos quimiométricos a respeito de seus potenciais em refinar os dados espectrais e melhorar a qualidade da predição de ETRs. Diferentes pré-tratamentos espectrais foram testados em cada modelo para avaliar seus efeitos na predição de ETRs via NIR. Apesar da existência de estudos prévios avaliando a distribuição de ETRs em depósitos de fosfato (GNANDI; TOBASCHALL, 2003; LIANG; LI; WANG, 2014; KHATER et al., 2016), não há abordagens atuais envolvendo a predição de ETRs em áreas de mineração de urânio-fosfato.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Área de estudo

O depósito de urânio-fosfato de Itataia está localizado no estado do Ceará, nordeste brasileiro, no segmento norte da Província Borborema (ALMEIDA et al., 1981). Esta região de mineração ocupa aproximadamente 1,54 km² (Figura 1) a uma elevação entre 200 e 700 m. De acordo com a classificação de Köppen, o clima é semiárido (BSh), com uma temperatura do ar média de aproximadamente 27 °C e precipitação média de 799 mm (IPECE, 2005). As classes de solo na área são em sua maioria argissolos vermelho-amarelos eutróficos, luvisolos e neossolos litólicos eutróficos (LOPES; LOPES, 2018), classificados também como *Regosols*, *Luvissols*, *Lixissols* e *Planossols* (IUSS WORKING GROUP WRB, 2014).

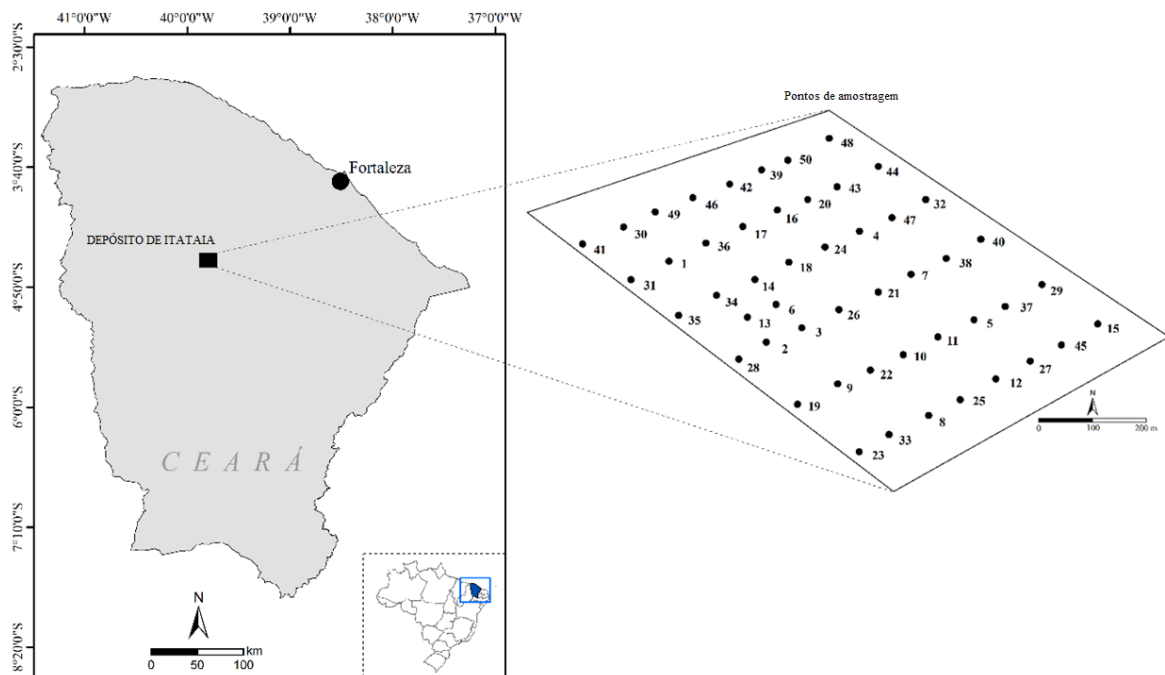


Figura 1 Distribuição espacial das amostras de solo coletadas no depósito de urânio-fosfato de Itaitaia, localizado em Santa Quitéria, Ceará, nordeste brasileiro

3.2.2 Amostragem de solo e pré-processamento

A amostragem foi definida de acordo com a topografia da área, mapas geológicos e influência de U e PO_4 , para garantir que as amostras coletadas são representativas do depósito de urânio-fosfato. Cinquenta amostras compostas de solo foram coletadas a uma profundidade de 0-20 cm (solo superficial), espaçadas 100 m em equidistância. As amostras foram secas ao ar e passadas numa peneira de 2 mm. Uma porção das amostras de solo foi macerada utilizando almofariz de ágata e então passadas em peneira de aço inoxidável de 75 μm para aumentar a uniformização das partículas, atingindo um nível de homogeneização necessário para alcançar uma melhor precisão nas leituras espectrais na faixa do infravermelho próximo (NIR) (XIAO; HE, 2019). Posteriormente, cada amostra de solo homogeneizada foi dividida em duas sub-amostras, uma para as leituras espectrais no NIR e outra para a análise de referência (espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado; ICP-OES).

3.2.3 Análises químicas e físicas

O pH do solo foi determinado em água (razão solo:água 1:2,5). O carbono orgânico do solo (COS) foi analisado pelo método Walkley-Black (YEOMANS; BREMMER, 1988). A capacidade de troca de cátions (CTC) foi obtida baseada nas concentrações de cátions no solo.

A análise granulométrica foi feita utilizando solução de hidróxido de sódio a 1 mol L^{-1} (NaOH) como dispersante em agitação lenta. O teor de argila foi quantificado utilizando o método da pipeta (TEIXEIRA et al., 2017). As amostras foram digeridas da seguinte forma: 1 g de cada amostra de solo pulverizado foi digerido em recipientes de Teflon fechados com 6 mL de HNO_3 , 3 mL de HCl e 3 mL de HF num forno de microondas (Mineralogical Methods-SSSA, 2008). Material certificado (NIST, 2002) SRM 2709 (solo San Joaquin) foi analisado para garantia do controle de qualidade das análises. Cada amostra foi digerida em triplicata. Elementos terras raras (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc e Y), U, Fe e P foram determinados utilizando espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES/Optima DV7000, PerkinElmer) combinado com câmara/nebulizador de spray ciclônico para aumentar a sensibilidade. Uma curva de calibração de seis pontos para cada elemento foi preparada utilizando solução padrão (Titrisol®, Merck; $1,000 \text{ mg L}^{-1}$) e coeficientes de calibração maiores do que 0,99 foram obtidos para todos os analitos. As taxas de recuperação variaram de 82 a 105%.

3.2.4 Leituras espectrais

Uma fração de cada sub-amostra foi posicionada num porta-amostra acessório para análise de reflectância difusa (modelo Praying Mantis, Harrick). As leituras foram realizadas em triplicatas autênticas. Os espectros foram obtidos na faixa de 750-2500 nm, com intervalo amostral de 0,5 nm e resolução de 2 nm. As leituras foram conduzidas utilizando um espectrofotômetro Perkin Elmer LAMBDA 750, equipado com fonte de tungstênio e um tubo fotomultiplicador R928 usando sistemas de detecção Peltier-cooled PbS NIR. As saídas gráficas dos espectros brutos obtidos para todas as amostras lidas na região NIR podem ser encontradas na Figura Suplementar 1.

3.2.5 Pré-tratamentos espectrais

Na reflectância difusa, é necessário um processo de eliminação de erros causados pelas várias fontes de ruído espectral nas leituras. Foram empregadas técnicas de processamento de dados para testar as que melhor se adequam aos dados. Desta forma, além dos dados espectrais brutos, foram aplicados cinco diferentes pré-tratamentos espectrais aos espectros obtidos, com objetivo de avaliar seus efeitos na predição de ETRs. A transformação de variável normal padrão (SNV) e a correção de espalhamento multiplicativa (MSC) são dois pré-tratamentos aplicados aos espectros brutos para eliminar efeitos de espalhamento

(dispersão de luz) (XIAO; HE, 2019), que ocorrem frequentemente em amostras sólidas como solos. Com isso, SNV e MSC foram aplicados numa tentativa de minimizar problemas de dispersão de luz (DHANOA et al., 1994). A primeira e segunda derivadas de Savitzky-Golay (SG) também foram aplicadas, utilizando janelas de 9, 13 e 17 comprimentos de onda com polinômios de primeira e segunda ordem. As derivadas SG buscam suavizar curvas espectrais e são utilizadas para eliminar desvios lineares de linhas de base como problemas de sobreposição (SAVITZKY; GOLAY, 1964). Contudo, derivadas SG são capazes de diminuir a razão sinal/ruído, o que é uma desvantagem compensada pelos resultados de suavização e retirada de ruído espectral indesejado. Todos os pré-tratamentos foram aplicados individualmente nos espectros NIR brutos para avaliar os efeitos de cada um separadamente no modelo de predição de ETRs.

3.2.6 Calibração e validação

Três regressões de quadrados mínimos parciais (PLSR) foram utilizadas: (i) quadrados mínimos parciais com espectro completo (PLS), (ii) quadrados mínimos parciais de intervalo (iPLS), (iii) algoritmo de projeções sucessivas para seleção de intervalo em quadrados mínimos parciais (iSPA-PLS). O processo de PLSR consiste na seleção de variáveis de entrada (X, reflectância em cada comprimento de onda; Y, concentração do elemento) por decomposição, correlacionando-as, construindo um modelo linear com valores de matriz X e Y (DINIZ et al., 2015). Enquanto o modelo PLS com espectro completo é aplicado no espectro inteiro, o modelo iPLS primeiro separa os espectros em intervalos de variáveis e em seguida aplica PLSR em cada intervalo, escolhendo o melhor intervalo (NØRGAARD et al., 2000). O modelo iSPA-PLS primeiro separa o espectro em intervalos, escolhendo a melhor combinação de intervalos pelo algoritmo de projeções sucessivas (GOMES et al., 2013).

Foram utilizadas 40 amostras de calibração e 10 amostras de predição para validar os modelos. Estas foram selecionadas utilizando o algoritmo SPXY (sample set partitioning based on x-y joint distances), que é um seletor de amostras baseado no algoritmo de Kennard-Stones que leva em conta variáveis de entrada e a resposta do modelo (GALVÃO et al., 2005).

Os resultados foram avaliados na calibração, validação cruzada e predição, utilizando a raiz quadrada do erro médio (RMSE), o coeficiente de determinação (R^2) e o bias (bias). A região de confiança da junta elíptica (EJCR) foi aplicada nos conjuntos de calibração para todos os modelos PLSR com diferentes métodos de pré-tratamento para avaliar a acurácia dos modelos

construídos (ALVES; POPPI, 2013). Os resultados obtidos pela modelagem quimiométrica foram comparados com seus respectivos valores de referência. Com isso, uma regressão de valores preditos e medidos foi obtida para a calibração, validação cruzada e predição em conjunto com o teste de ESCR. Todas as análises foram realizadas para cada variável em todos os modelos e pré-tratamentos.

3.3 Resultados e Discussão

3.3.1 Características químicas do solo e teores de elementos terras raras

O solo da área de estudo é levemente alcalino, apresentando um baixo teor de argila (Tabela 1), como demonstrado por Cunha et al. (2018). A caracterização das propriedades do solo é um passo fundamental para detectar diferenças entre predições de elementos via espectroscopia NIR em solos diferentes. A composição mineralógica, o teor de argila e a matéria orgânica do solo cumprem um papel nas leituras espectrais, permitindo a detecção indireta de EPTs, como demonstrado com Cd (HONG et al., 2019), As (PALLOTTINO et al., 2018), Zn, Pb e Ni (COZZOLINO, 2016). Alguns PTEs apresentam similaridade com os ETRs e também ocorrem em baixas concentrações no solo, portanto, não exibem características espectrais diretas na região NIR. A detecção indireta de ETRs ocorre via intercorrelação com os atributos do solo que são espectralmente ativos na região do espectro lida. Essa intercorrelação ocorre por meio de processos como complexação na matéria orgânica, associação com componentes mineralógicos e adsorção em partículas de argila (GHOLIZADEH et al., 2018).

As concentrações médias de ETRs determinadas por ICP-OES decresceram na seguinte ordem (mg kg^{-1}): Ce (48,40), Nd (27,74), La (19,40), Pr (11,20), Gd (6,01), Sm (7,39), Dy (4,80), Yb (4,61), Er (4,05), Eu (1,30), Tb (1,25), Ho (1,15), Lu (0,65), Tm (0,64). As concentrações médias para ΣETRLs , ΣETRPs e ETRs totais foram de $115,4 \text{ mg kg}^{-1}$, $23,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e $138,6 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. As concentrações de ETRs medidas por ICP-OES foram utilizadas na construção de modelos PLS, iPLS e iSPA-PLS com espectros NIR brutos e pré-processados (pré-tratamentos) para a predição. A predição indireta de ETRs no espectro de reflectância NIR do solo se baseia nas associações físico-químicas desses elementos com a matéria orgânica, minerais de argila, óxidos, e outros componentes do solo. Diante disso, o modelo, calibrado para uma área específica, gera informações confiáveis quando as condições envolvendo a complexa matriz do solo são similares às observadas nas amostras de

calibração. É importante destacar que os resultados obtidos em diferentes locais podem variar devido a efeitos imprevisíveis.

Tabela 1. Resumo de valores mínimos, médios e máximos das propriedades do solo (n = 50)

Propriedade do solo	Mínimo	Média	Máximo
Argila (%)	1,75	10,77	32,75
COS (%)	0,68	2,42	5,63
pH	6,2	7,49	8,33
CTC (cmol _c dm ⁻³)	8,97	30,93	53,15
Fe (mg kg ⁻¹)	4110	25160	68140
U (mg kg ⁻¹)	95,74	363,02	992
P (mg kg ⁻¹)	400	17587	71300
Mn (mg kg ⁻¹)	49,55	443,78	2500

COS Carbono orgânico do solo, CTC Capacidade de troca de cátions

3.3.2 Predição de elementos terras raras

Os dados espectrais brutos modelados pelo PLS de espectro completo resultou em altos valores de R^2_{pred} (0,99) para a maioria dos elementos (Figura 2) exceto para Eu, Tm, Y e ΣETRPs . Para o Eu e ΣETRPs , as derivadas de Savitzky-Golay utilizando os polinômios primeiro e segundo foram capazes de atingir altos valores de R^2_{pred} (0,99). Entretanto, a predição de Y e Tm só alcançou valores de R^2_{pred} maiores que 0,80 com utilização do pré-tratamento SNV (Figura 2). Para o modelo de PLs de espectro completo, os resultados gerais positivos apresentados em R^2_{pred} contrastam com baixos valores de R^2_{cv} para a maioria dos pré-tratamentos e variáveis. O modelo obteve pontuações razoáveis em R^2 para o conjunto de validação cruzada (R^2_{cv}) apenas quando utilizado o MSC (para La e ΣHREE) e dados espectrais brutos (para Ce, Nd, Sm e ΣETRs). Os resultados gerais obtidos pelo modelo PLS de espectro completo indicam que o mesmo pode ser efetivo para a predição de ETRs mesmo sem a seleção de um intervalo de variáveis espectrais utilizando iPLS ou iSPA-PLS.

O modelo iPLS demonstrou resultados similares (Figura 3), exceto pela predição das concentrações de ΣETRPs utilizando o pré-tratamento SNV. Nesse caso, os valores de $\text{RMSE}_{\text{pred}}$ (117 mg kg⁻¹) e $\text{bias}_{\text{pred}}$ (92 mg kg⁻¹) foram ambos muito maiores do que o valor médio de referência (ΣHREE : 23 mg kg⁻¹), indicando imprecisão na predição. Tal efeito é uma provável consequência do intervalo de variáveis selecionado pelo iPLS. Esse

procedimento pode prover uma série de informações espectrais insuficientes para gerar o modelo adequadamente para a variável em questão (ROMERO et al., 2017).

Os dados espectrais brutos alcançaram altos valores de R^2_{pred} (0,99) no iPLS (Figura 3) para a maioria das variáveis, exceto Eu, Tm, Ho, Y e $\Sigma ETRLs$. Esses elementos apresentaram resultados mais precisos quando utilizados pré-tratamentos espectrais. O modelo iSPA-PLS demonstrou resultados similares ao PLS e iPLS (Figura 4); i.e., dados espectrais brutos também alcançaram altos valores de R^2_{pred} (0,99), exceto para Eu, Tm e Y. Os resultados de R^2_{cv} para PLS, iPLS e iSPA-PLS mostram que os dados espectrais brutos e o pré-tratamento MSC apresentaram os resultados mais confiáveis.

Existem similaridades entre os resultados dos modelos de PLS de espectro completo, iPLS e iSPA-PLS: ETRs leves individuais (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) apresentaram de forma geral maiores valores de RMSE (mg kg^{-1}) e bias (mg kg^{-1}) do que os ETRs pesados individuais (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) para todos os pré-tratamentos (Figs. 2, 3, 4). Tal diferença é explicada pela razão de abundância natural de ETRLs/ETRPs na área ($\Sigma ETRLs$, $115,4 \text{ mg kg}^{-1}$; $\Sigma ETRPs$, $23,2 \text{ mg kg}^{-1}$). Os três maiores valores de RMSE e bias para os ETRs individuais (Figs. 2, 3, 4), utilizando tanto os dados espectrais brutos quanto pré-tratamentos (para ambos os conjuntos de validação cruzada e predição) foram para Ce, Nd e La, respectivamente. Esses elementos são também os ETRs mais abundantes na área (Ce, $48,4 \text{ mg kg}^{-1}$; Nd, $27,74 \text{ mg kg}^{-1}$; La, $19,40 \text{ mg kg}^{-1}$).

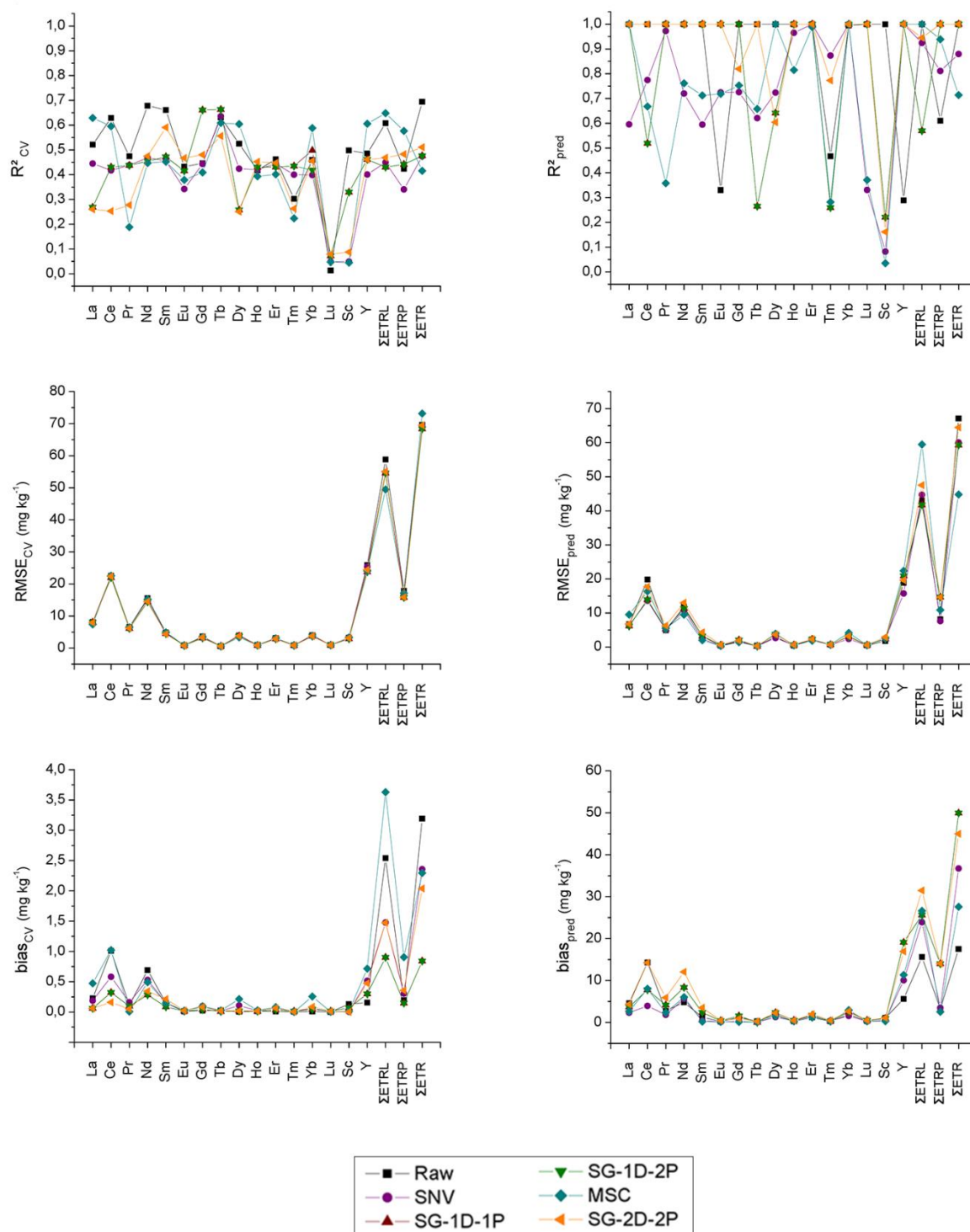


Figura 2. Resultado do modelo de quadrados mínimos parciais de espectro completo (PLS) para R^2 , RMSE e bias para os conjuntos de validação cruzada (CV) e predição (pred) para seis pré-tratamentos espectrais: dados espectrais brutos (Raw), correção de espalhamento multiplicativa (MSC), variável normal padrão (SNV), primeira derivada de Savitzky-Golay com polinômios de primeira e segunda ordem (SG-1D-1P, SG-1D-2P) e segunda derivada com polinômios de segunda ordem (SG-2D-2P)

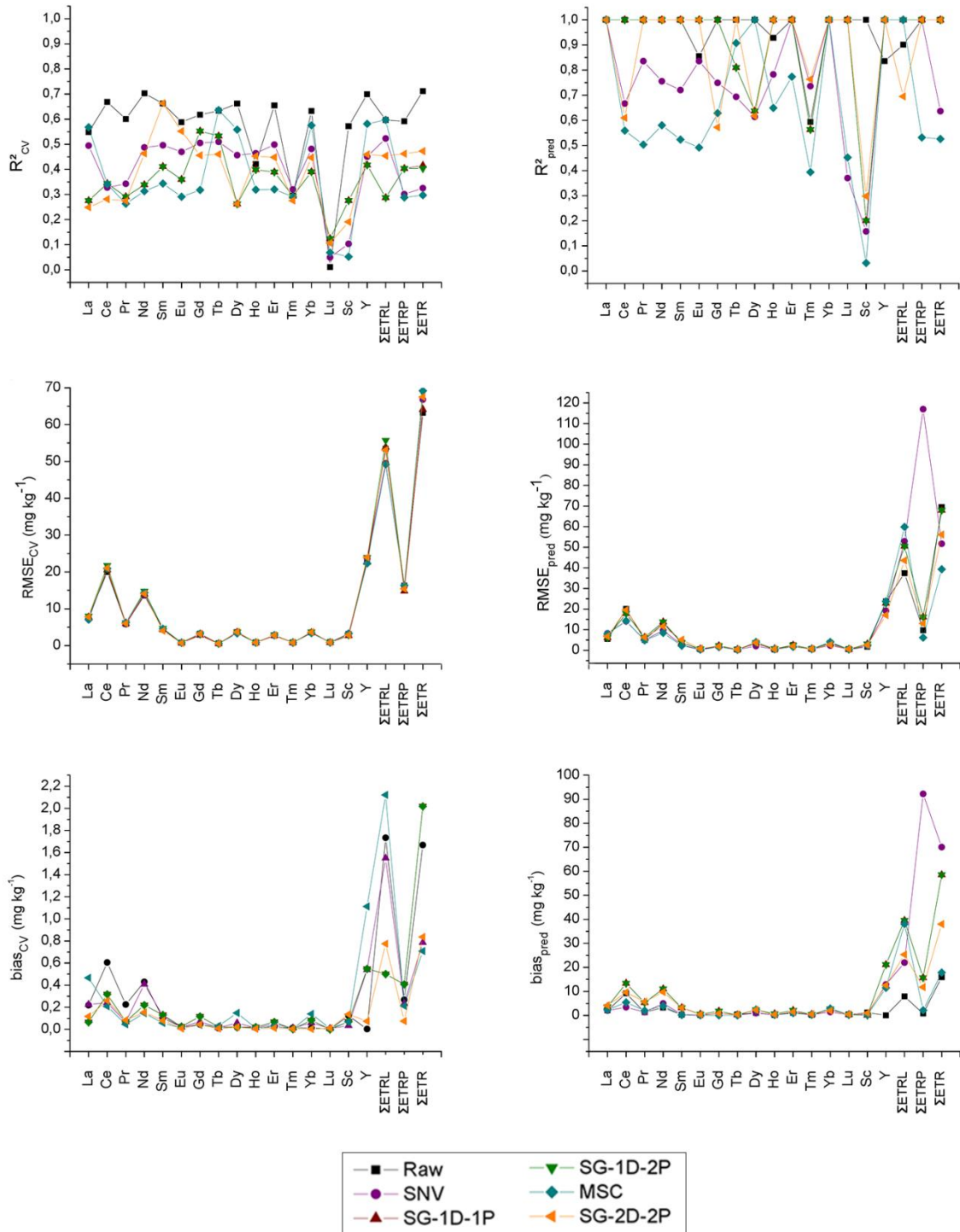


Figura 3. Resultado do modelo de quadrados mínimos parciais de intervalo (iPLS) para R^2 , RMSE e bias para os conjuntos de validação cruzada (CV) e predição (pred) para seis pré-tratamentos espectrais: dados espectrais brutos (Raw), correção de espalhamento multiplicativa (MSC), variável normal padrão (SNV), primeira derivada de Savitzky-Golay com polinômios de primeira e segunda ordem (SG-1D-1P, SG-1D-2P) e segunda derivada com polinômios de segunda ordem (SG-2D-2P)

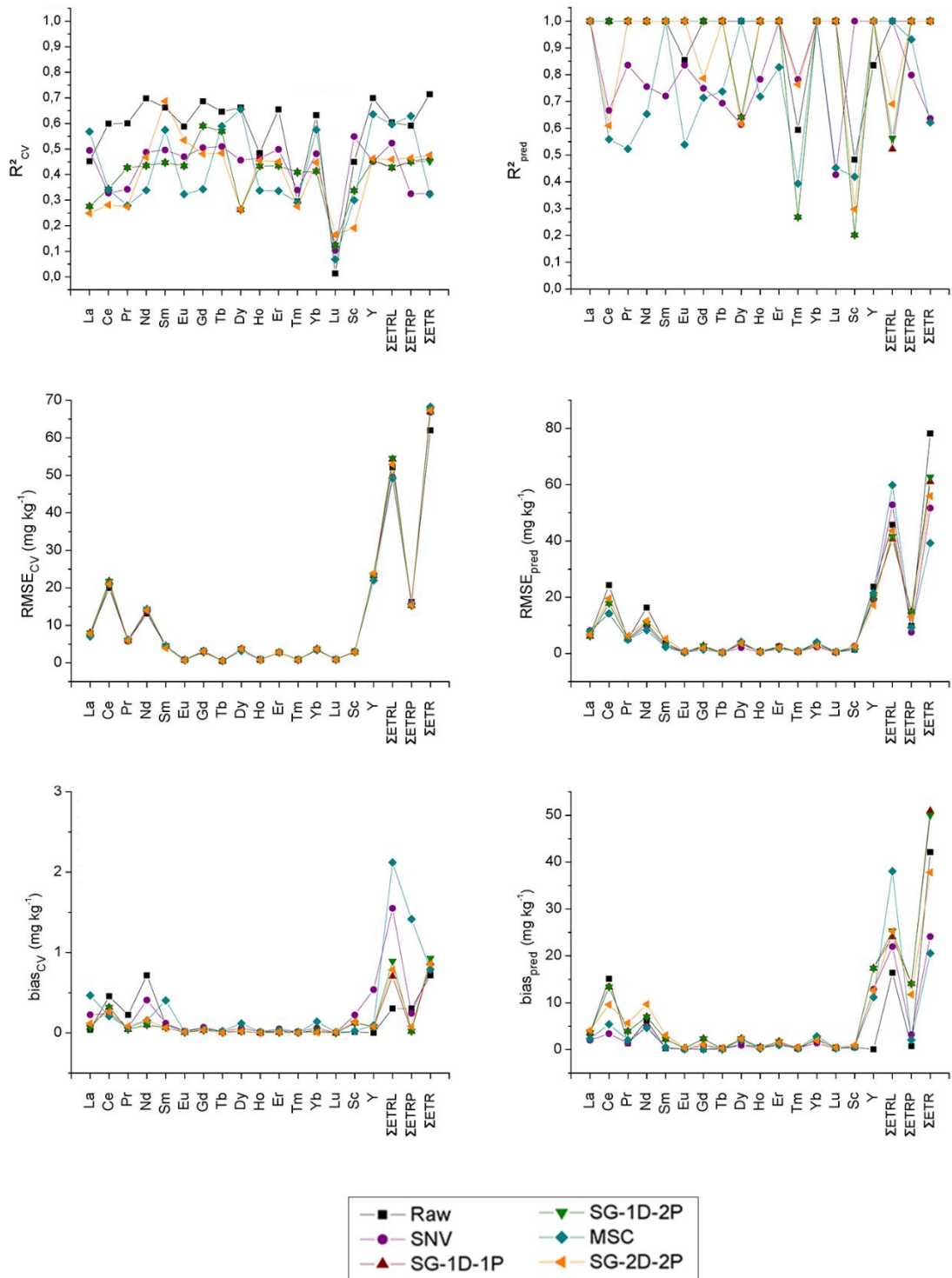


Figura 4. Resultado do modelo de algoritmo de projeções sucessivas para seleção de variáveis em quadrados mínimos parciais (iSPA-PLS) para R^2 , RMSE e bias para os conjuntos de validação cruzada (CV) e predição (pred) para seis pré-tratamentos espectrais: dados espectrais brutos (Raw), correção de espalhamento multiplicativa (MSC), variável normal padrão (SNV), primeira derivada de Savitzky-Golay com polinômios de primeira e segunda ordem (SG-1D-1P, SG-1D-2P) e segunda derivada com polinômios de segunda ordem (SG-2D-2P)

Os resultados satisfatórios dos conjuntos de predição com altos valores de R^2 ($R^2_{\text{pred}} = 0,99$) sugerem um efeito de sobreajuste dos modelos, aonde o ruído pode estar impactando mais do que a relação entre os valores preditos e medidos (relação sinal/ruído baixa). Para superar esse problema, os conjuntos de calibração foram avaliados cuidadosamente. Para tal, regressões de valores medidos/preditos e o teste da região de confiança da junta elíptica (EJCR) foram utilizados para selecionar os resultados mais precisos obtidos na calibração (Figs. 5 e 6). O EJCR é construído para representar uma região de confiança elipsoide utilizando a inclinação e o intercepto das regressões de valores medidos/preditos. Se o ponto ideal dos valores de inclinação versus intercepto fica fora da elipse, a calibração apresenta erros sistemáticos e não fornece uma predição adequada.

O PLS de espectro completo obteve uma boa predição para La e ΣETRLs , ambos utilizando o pré-tratamento MSC. O modelo iSPA-PLS, por outro lado, fez uma boa predição da concentração de Nd e uma razoável para concentração de Ce, ambos utilizando dados espectrais brutos. Essa diferença pode indicar que o pré-tratamento MSC melhora a predição no modelo PLS de espectro completo, enquanto o modelo iSPA-PLS não necessita de pré-tratamentos para se adequar ao conjunto de dados. Os resultados do presente trabalho estão em concordância com aqueles obtidos por Wang et al. (2017), os quais demonstraram que La, Pr, Nd, Sm e ΣETRLs foram bem preditos em modelos PLS. Resultados aceitáveis para Ce no presente trabalho estão provavelmente ligados às altas concentrações de Ce na área em questão. Estudos conduzidos em solos da China (YOSHIDA et al., 1998) e Brasil (PAYE et al., 2016; SILVA et al., 2016) mostram que os teores de ETRs seguem uma tendência em que ΣETRLs representam sempre mais do que 80% dos teores totais de ETRs, com as principais contribuições individuais vindo do La, Ce e Nd, variando de acordo com a geoquímica específica de cada área.

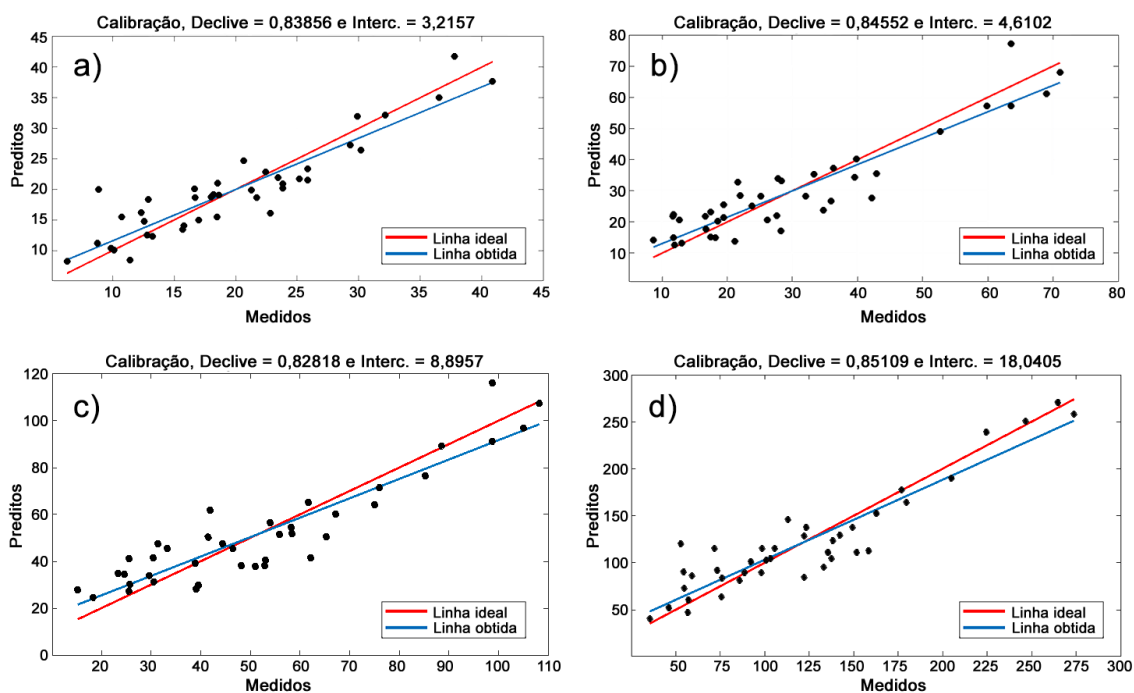


Figura 5 Regressões de valores preditos *versus* medidos para: (a) La utilizando pré-tratamento MSC no modelo PLS de espectro completo; (b) Nd utilizando dados espectrais brutos em modelo iSPA-PLS; (c) Ce utilizando dados espectrais brutos em modelo iSPA-PLS; (d) Σ LREE utilizando pré-tratamento MSC no modelo PLS de espectro completo

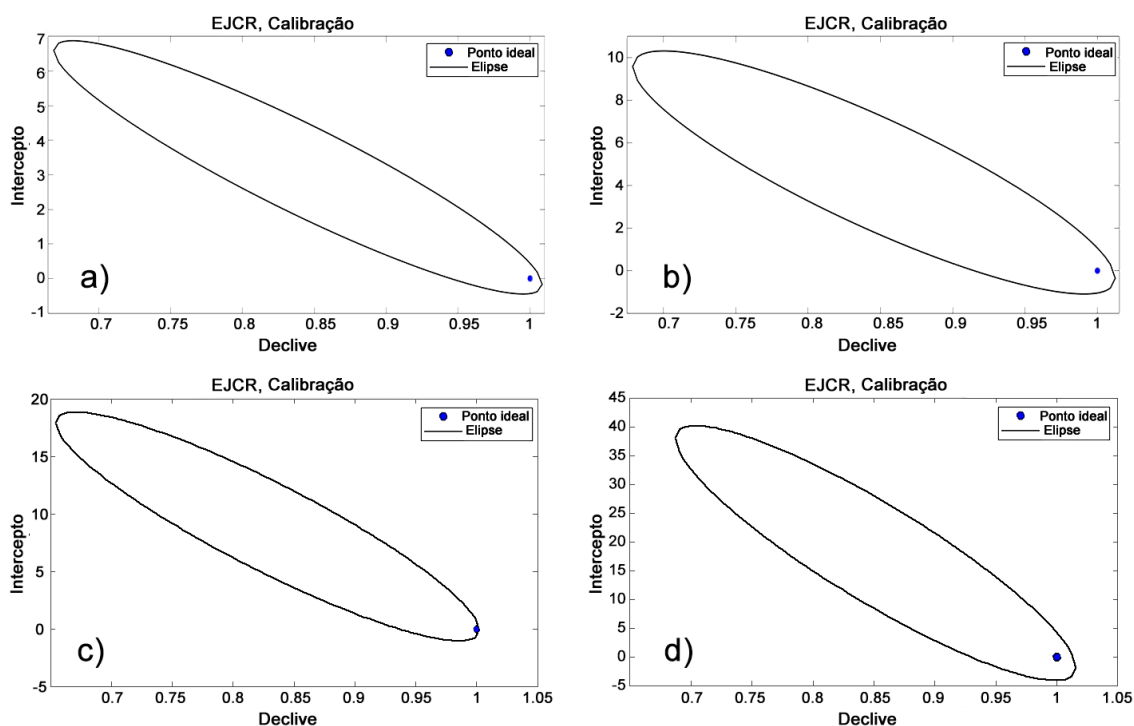


Figura 6. Resultados de EJCR para: (a) La utilizando pré-tratamento MSC no modelo PLS de espectro completo; (b) Nd utilizando dados espectrais brutos em modelo iSPA-PLS; (c) Ce utilizando dados espectrais brutos em modelo iSPA-PLS; (d) Σ LREE utilizando pré-tratamento MSC no modelo PLS de espectro completo

Os resultados obtidos principalmente para La, Ce, Nd e Σ ETRLs contribuem para o estabelecimento da técnica de espectroscopia no infravermelho próximo como uma ferramenta para monitoramento das concentrações de ETRs no depósito de urânio-fosfato de Itataia e em outras áreas desde que calibrado devidamente. A soma das concentrações médias de La, Ce e Nd ($95,54 \text{ mg kg}^{-1}$) representa mais de 82% da concentração média de Σ ETRLs ($115,4 \text{ mg kg}^{-1}$) nas amostras de solo. Isso indica que os resultados obtidos para predição de Σ ETRLs nesse estudo são enviesados pela presença de La, Ce e Nd. Tais resultados podem não ser semelhantes em solos de outras áreas com geoquímicas distintas.

O fato de que os resultados obtidos por análises convencionais sejam necessários para a calibração dos modelos PLS para predição das concentrações de ETRs via espectro NIR pode levantar questões acerca da utilidade da espectroscopia NIR em tais casos. Existem várias possíveis vantagens em utilizar uma combinação das duas técnicas, convencional e alternativa. Uma prospecção baseada nos resultados obtidos nesse trabalho é a de que o modelo gerado para essa área específica, uma vez calibrada pelos resultados do ICP, pode ser combinada a um espectrômetro NIR portátil para gerar predições in situ em tempo real de teores de ETRs. Com isso, seria possível a coleta de dados mais detalhados que podem ser utilizados para múltiplos propósitos em estudos ambientais.

3.4 Conclusões

A habilidade preditiva dos modelos testados foi aceitável de forma geral para analisar as concentrações de alguns ETRs. Mesmo com altos valores de R^2_{pred} , nem todos os modelos de calibração foram aptos a predizer as concentrações de ETRs no conjunto de amostras. Entretanto, resultados de calibração positivos foram obtidos para La (PLS), Nd (iSPA-PLS), Σ ETRLs (PLS) e um resultado aceitável para Ce (iSPA-PLS). Essas variáveis apresentam as maiores concentrações nas amostras, o que indica uma relação entre a alta concentração dos ETRs com a capacidade preditiva dos modelos de calibração baseados em espectros NIR. Essa relação também indica uma limitação na espectroscopia NIR em predizer ETRs com baixas concentrações. No contexto geral, os pré-tratamentos espectrais utilizados para aumentar a capacidade preditiva dos modelos não melhorou os resultados, mesmo que o MSC tenha apresentado os melhores resultados de predição para La e Σ ETRLs no modelo PLS de espectro completo. Mais estudos devem ser conduzidos com objetivo de esclarecer as capacidades da espectroscopia NIR em predizer concentrações de ETRs utilizando modelos de calibração, assim como o efeito de diferentes pré-tratamentos. Os resultados efetivos

obtidos nesse estudo contribuem para a visão de que a espectroscopia NIR é uma ferramenta viável para monitorar a contaminação e enriquecimento do solo por ETRs, especificamente para La, Ce e Nd, considerando as limitações previamente mencionadas.

REFERÊNCIAS

- ALFARO, M.R.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M.; SILVA, Y.J.A.B.; SILVA, Y.J.A.B.; ACCIOLY, A.M.A.; MONTERO, A.; UGARTE, O.; ESTEVEZ, J. Rare-earth-element geochemistry in soils developed in different geological settings of Cuba. **Catena**, v. 162, p. 317-324, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2017.10.031>
- DE ALMEIDA, F. F. M.; HASUI, Y.; DE BRITO NEVES, B. B.; FUCK, R. A. Brazilian structural provinces: an introduction. **Earth-Science Reviews**, v. 17, n. 1-2, p. 1-29, 1981. [https://doi.org/10.1016/0012-8252\(81\)90003-9](https://doi.org/10.1016/0012-8252(81)90003-9)
- ALVES, J.C.L.; POPPI, R.J. Biodiesel content determination in diesel fuel blends using near infrared (NIR) spectroscopy and support vector machines (SVM). **Talanta**, v. 104, p. 155-161, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.033>
- AUBERT, D.; STILLE, P.; PROBST, A. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 65, n. 3, p. 387-406, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00546-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00546-9)
- BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, n.4, p. 1285-1303, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>
- BONNOT-COURTOIS, C.; FLICOTEAUX, R. Distribution of rare-earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products. **Chemical Geology**, v. 75, n. 4, p. 311-328, 1989. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(89\)90004-1](https://doi.org/10.1016/0009-2541(89)90004-1)
- CAMARGO, L.A.; MARQUES, J.; BARRÓN, V.; ALLEONI, L.R.F.; PEREIRA, G.T.; TEIXEIRA, D.D.B.; SOUZA BAHIA, A.S.R. Predicting potentially toxic elements in tropical soils from iron oxides, magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectra. **Catena**, v. 165, p. 503-515, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.02.030>
- CORREIA, R. M.; TOSATO, F.; DOMINGOS, E.; RODRIGUES, R. R.; AQUINO, L. F. M.; FILGUEIRAS, P. R.; LACERDA JR., V.; ROMAO, W. Portable near infrared spectroscopy applied to quality control of Brazilian coffee. **Talanta**, v. 176, p. 59-68, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.009>
- COZZOLINO, D. Near infrared spectroscopy as a tool to monitor contaminants in soil, sediments and water—State of the art, advantages and pitfalls. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 9, p. 1-7, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2015.10.001>

CUNHA, C.S.M.; SILVA, Y.J.A.B.; ESCOBAR, M.E.O.; NASCIMENTO, C.W.A. Spatial variability and geochemistry of rare earth elements in soils from the largest uranium–phosphate deposit of Brazil. **Environmental geochemistry and health**, v. 40, n. 4, p. 1629-1643, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10653-018-0077-0>

DAMASCENA, K.F.R.; AMARAL, R.S.; SANTOS JÚNIOR, J.A.; GENEZINI, F.A.; SILVA, A.A.; MENEZES, R.S.C. Rare-earth elements in uranium deposits in the municipality of Pedra, Pernambuco, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 304, n. 3, p. 1053-1058, 2015. <https://doi.org/10.1007/s10967-015-3934-7>

DEMATTE, J.A.M.; DOTTO, A.C.; BEDIN, L.G.; SAYÃO, V.M.; SOUZA, A.B. Soil analytical quality control by traditional and spectroscopy techniques: Constructing the future of a hybrid laboratory for low environmental impact. **Geoderma**, v. 337, p. 111-121, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2018.09.010>

DHANOVA, M.S.; LISTER, S.J.; SANDERSON, R.; BARNES, R.J. The link between multiplicative scatter correction (MSC) and standard normal variate (SNV) transformations of NIR spectra. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 2, n. 1, p. 43-47, 1994. Disponível em: <<https://www.osapublishing.org/jnirs/abstract.cfm?URI=jnirs-2-1-43>> Acesso em 25 jan. 2021.

DINIZ, P.H.G.D.; PISTONESI, M.F.; ARAÚJO, M.C.U. Using iSPA-PLS and NIR spectroscopy for the determination of total polyphenols and moisture in commercial tea samples. **Analytical Methods**, v. 7, n. 8, p. 3379-3384, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4AY03099K>

GALVÃO, R.K.H.; ARAUJO, M.C.U.; JOSE, G.E.; PONTES, M.J.C.; SILVA, E.C.; SALDANHA, T.C.B. A method for calibration and validation subset partitioning. **Talanta**, v. 67, n. 4, p. 736-740, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.03.025>

GHOLIZADEH, A.; BORŮVKA, L.; SABERIOON, M.M.; KOZÁK, J.; VAŠÁT, R.; NĚMEČEK, K. Comparing different data preprocessing methods for monitoring soil heavy metals based on soil spectral features. **Soil and Water Research**, v. 10, n. 4, p. 218-227, 2015. <https://doi.org/10.17221/113/2015-SWR>

GHOLIZADEH, A.; SABERIOON, M.; BEN-DOR, E.; BORŮVKA, L. Monitoring of selected soil contaminants using proximal and remote sensing techniques: Background, state-of-the-art and future perspectives. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 3, p. 243-278, 2018. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1447717>

GNANDI, K.; TOBSCHALL, H.J. Distribution patterns of rare-earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahotoé–Kpogamé, Togo. **Journal of African Earth Sciences**, v. 37, n. 1-2, p. 1-10, 2003. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2003.08.002>

GOMES, A.A.; GALVÃO, R.K.H.; ARAÚJO, M.C.U.; VÉRAS, G.; SILVA, E.C. The successive projections algorithm for interval selection in PLS. **Microchemical Journal**, v. 110, p. 202-208, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.03.015>

GWENZI, W.; MANGORI, L.; DANHA, C.; CHAUKURA, N.; DUNJANA, N.; SANGANYADO, E. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 299-313, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235>

HONG, Y.; SHEN, R.; CHENG, H.; CHEN, S.; CHEN, Y.; GUO, L.; HE, J.; LIU, Y.; YU, L.; LIU, Y. Cadmium concentration estimation in peri-urban agricultural soils: Using reflectance spectroscopy, soil auxiliary information, or a combination of both?. **Geoderma**, v. 354, p. 113875, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.07.033>

HORTA, A.; MALONE, B.; STOCKMANN, U.; MINASNY, B.; BISHOP, T.F.A.; MCBRATNEY, A.B.; PALLASSER, R.; POZZA, L. Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: a prospective review. **Geoderma**, v. 241, p. 180-209, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.11.024>

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare earth elements in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, n. 9-10, p. 1381-1420, 2006. <https://doi.org/10.1080/00103620600628680>

IPECE. Perfil Básico Municipal. Secretaria do Planejamento e Coordenação (SEPLAN). Santa Quitéria, Ceará. 2005.

IUPAC. Nomenclature of inorganic chemistry. Recommendations 2005. Connelly NG et al.; editors. 2005.

JORDENS, A.; CHENG, Y.P.; WATERS, K.E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, v. 41, p. 97-114, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>

KHATER, A.E.; GALMED, M.A.; NASR, M.M.; EL-TAHER, A. Uranium and rare earth elements in Hazm El-Jalamid phosphate, Saudi Arabia: concentrations and geochemical patterns comparison. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 18, p. 1-12, 2016. <https://doi.org/10.1007/s12665-016-6063-x>

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, v. 154, n. 1-2, p. 1-12, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2009.10.002>

LI, X.Y.; GE, J.P.; CHEN, W.Q.; WANG, P. Scenarios of rare earth elements demand driven by automotive electrification in China: 2018–2030. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 145, p. 322-331, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.02.003>

LIANG, T.; LI, K.; WANG, L. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China. **Environmental monitoring and assessment**, v. 186, n. 3, p. 1499-1513, 2014. <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3469-8>

IUSS-Working Group WRB. World reference base for soil resources 2014. World Soil Resources Report No. 106. Rome: FAO. 2014.

LOPES, D.N.; LOPES, R.N.S. Avaliação do background da mina de itataia-ceará em processo pré-exploratório. **Holos**, v. 2, p. 26-38, 2018. <https://doi.org/10.15628/holos.2018.5808>

LOZANO, A.; AYORA, C.; FERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, A. (2020). Sorption of rare earth elements on schwertmannite and their mobility in acid mine drainage treatments. **Applied Geochemistry**, v. 113, p. 104499, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104499>

MAKAROVA, I.; SOBOLEVA, E.; OSIPENKO, M.; KURILO, I.; LAATIKAINEN, M.; REPO, E. Electrochemical leaching of rare-earth elements from spent NdFeB magnets. **Hydrometallurgy**, v. 192, p. 105264, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105264>

MENDONÇA, J.C.J.S.; CAMPOS, M.; BRAGA, A.P.G.; SOUZA, E.M.; FAVALI, J.C.; LEAL, J.R.L.V. Jazida de urânio de Itataia, Ceará. In: **Principais depósitos minerais do Brasil**. 1985. p. 121-131.

Mineralogical methods-SSSA. Part 5 — Methods of soils analysis — soil science society of America. Book series 5. In A. L. Ulery & L. R. Drees (Eds.). Madison, Wisconsin. 2018.

MITTERMÜLLER, M.; SAATZ, J.; DAUS, B. A sequential extraction procedure to evaluate the mobilization behavior of rare earth elements in soils and tailings materials. **Chemosphere**, v. 147, p. 155-162, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.101>

NATHAN, Y. The mineralogy and geochemistry of phosphorites. In: **Phosphate minerals**. Springer, Berlin, Heidelberg, 1984. p. 275-291. https://doi.org/10.1007/978-3-642-61736-2_8

NEAVE, D. A.; BLACK, M.; RILEY, T. R.; GIBSON, S. A.; FERRIER, G.; WALL, F.; BROOM-FENDLEY, S. On the feasibility of imaging carbonatite-hosted rare earth element deposits using remote sensing. *Economic Geology*, v. 111, n. 3, p. 641-665, 2016. <http://doi.org/10.2113/econgeo.111.3.641>

NESBITT, H.W. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. **Nature**, v. 279, n. 5710, p. 206-210, 1979. <https://doi.org/10.1038/279206a0>

NIST-National Institute of Standards and Technology. Standard reference materials -SRM 2709, 2710 and 2711. Addendum Issue Date: January 18 2002.

NØRGAARD, L.; SAUDLAND, A.; WAGNER, J.; NIELSEN, J.P.; MUNCK, L.; ENGELSEN, S.B. Interval partial least-squares regression (i PLS): A comparative chemometric study with an example from near-infrared spectroscopy. **Applied Spectroscopy**, v. 54, n. 3, p. 413-419, 2000. <https://doi.org/10.1366/2F0003702001949500>

PALLOTTINO, F.; STAZI, SR.; D'ANNIBALE, A.; MARABOTTINI, R.; ALLEVATO, E.; ANTONUCCI, F.; COSTA, C.; MOSCATELLI, M.C.; MENESATTI, P. Rapid assessment of As and other elements in naturally-contaminated calcareous soil through hyperspectral VIS-NIR analysis. **Talanta**, v. 190, p. 167-173, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.07.082>

PASTORINO, P.; BRIZIO, P.; ABETE, M.C.; BERTOLI, M.; NOSER, A.G.O.; PIAZZA, G.; PREARO, M.; ELIA, A.C.; PIZZUL, E.; SQUADRONE, S. Macrobenthic invertebrates as tracers of rare earth elements in freshwater watercourses. **Science of the Total Environment**, v. 698, p. 134282, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134282>

PAYE, H.S.; MELLO, J.W.; MASCARENHAS, G.R.L.M.; GASPARON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 161, p. 27-41, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.09.003>

RAMOS, S.J.; DINALI, G.S.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, G.C.; MOREIRA, C.G.; SIQUEIRA, J.O.; GUILHERME, L.R. Rare earth elements in the soil environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, n. 1, p. 28-50, 2016. <https://doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>

ROMERO, D.J.; NÓBREGA, G.N.; OTERO, X.L.; FERREIRA, T.O. Diffuse Reflectance Spectroscopy (Vis-Nir-Swir) as a Promising Tool for Blue Carbon Quantification in Mangrove Soils: A Case of Study in Tropical Semiarid Climatic Conditions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 81, n. 6, p. 1661-1667, 2017. <https://doi.org/10.2136/sssaj2017.04.0135>

SADEGHI, M.; MORRIS, G.A.; CARRANZA, E.J.M.; LADENBERGER, A.; ANDERSSON, M. Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: an application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry. **Journal of geochemical exploration**, v. 133, p. 160-175, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.10.015>

SAVITZKY, A.; GOLAY, M.J. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627-1639, 1964. <https://doi.org/10.1021/ac60214a047>

SEMENOV, E.I.; KHOLODOV, V.N.; BARINSKII, R.L. Rare earths in phosphorites. **Geochemistry**, v. 5, p. 501-507, 1962.

SHI, T.; CHEN, Y.; LIU, Y.; WU, G. Visible and near-infrared reflectance spectroscopy—An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals. **Journal of hazardous materials**, v. 265, p. 166-176, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.059>

SILVA, Y.J.A.B.; NASCIMENTO, C.W.A.; SILVA, Y.J.A.B.; BIONDI, C.M.; SILVA, C.M.C.A.C. Rare earth element concentrations in Brazilian benchmark soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, 2016. <https://doi.org/10.1590/18069657rbcbs20150413>

SILVA, Y.J.A.B.; NASCIMENTO, C.W.A.; BIONDI, C.M.; VAN STRAATEN, P.; SOUZA JÚNIOR, V.S.; SILVA, Y.J.A.B.; SANTOS, C.A.; DE ARAÚJO, J.D.C.T. Influence of metaluminous granite mineralogy on the rare earth element geochemistry of rocks and soils along a climosequence in Brazil. **Geoderma**, v. 306, p. 28-39, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.06.031>

TANG, Y., JONES, E., & MINASNY, B. Evaluating low-cost portable near infrared sensors for rapid analysis of soils from South Eastern Australia. **Geoderma Regional**, v. 20, p. e00240, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.geodrs.2019.e00240>

TEIXEIRA, P.C.; DONAGEMMA, G.K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W.G. Manual de métodos de análise de solo. **Rio de Janeiro, Embrapa. 573p**, 2017.

TRIFUOGGI, M.; DONADIO, C.; FERRARA, L.; STANISLAO, C.; TOSCANESI, M.; ARIENZO, M. Levels of pollution of rare earth elements in the surface sediments from the Gulf of Pozzuoli (Campania, Italy). **Marine pollution bulletin**, v. 136, p. 374-384, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.09.034>

VERÍSSIMO, C.U.V.; SANTOS, R.V.; PARENTE, C.V.; DE OLIVEIRA, C.G.; CAVALCANTI, J.A.D.; NETO, J.D.A.N. The Itataia phosphate-uranium deposit (Ceará, Brazil) new petrographic, geochemistry and isotope studies. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 70, p. 115-144, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jsames.2016.05.002>

ROSSEL, R. V.; WALVOORT, D. J. J.; MCBRATNEY, A. B.; JANIK, L. J.; SKJEMSTAD, J. O. Visible, near infrared, mid infrared or combined diffuse reflectance spectroscopy for simultaneous assessment of various soil properties. **Geoderma**, v. 131, n. 1-2, p. 59-75, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.03.007>

WANG, C.; ZHANG, T.; PAN, X. Potential of visible and near-infrared reflectance spectroscopy for the determination of rare earth elements in soil. **Geoderma**, v. 306, p. 120-126, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.016>

WANG, Y.; WAN, Q.; LIU, B.; WEI, Z.; ZHANG, M.; TANG, Y. Co-transport and competitive retention of different ionic rare earth elements (REEs) in quartz sand: Effect of kaolinite. **Science of the Total Environment**, v. 722, p. 137779, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137779>

WEBER, R.J.; REISMAN, D.J. (2012). Rare earth elements: A review of production, processing, recycling, and associated environmental issues. **US EPA Region**, v. 8, p. 189-200, 2012.

WETTERLIND, J.; STENBERG, B.; SÖDERSTRÖM, M. Farm-soil mapping using NIR-technique for increased sample point density. In: Precision agriculture'07. **Papers presented at the 6th European Conference on Precision Agriculture**, Skiathos, Greece, 3-6 June, 2007. Wageningen Academic Publishers, 2007. p. 265-270.

WETTERLIND, J.; STENBERG, B.; ROSSEL, R. A. V. Soil analysis using visible and near infrared spectroscopy. In: Maathuis F. (eds) **Plant Mineral Nutrients**. Methods in Molecular Biology (Methods and Protocols), vol 953. Humana Press, Totowa, NJ, 2013. p. 95-107. https://doi.org/10.1007/978-1-62703-152-3_6

XIAO, S.; HE, Y. Application of near-infrared spectroscopy and multiple spectral algorithms to explore the effect of soil particle sizes on soil nitrogen detection. **Molecules**, v. 24, n. 13, p. 2486, 2019. <https://doi.org/10.3390/molecules24132486>

YEOMANS, J.C.; BREMMER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in soil science and plant analysis**, v. 19, n. 13, p. 1467-1476, 1988. <https://doi.org/10.1080/00103628809368027>

YOSHIDA, S.; MARAMUTSU, Y.; TAGAMI, K.; UCHIDA, S. Concentrations of lanthanide elements, Th, and U in 77 Japanese surface soils. **Environment International**, v. 24, n. 3, p. 275-286, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(98\)00006-3](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(98)00006-3)

ZAWISZA, B.; PYTLAKOWSKA, K.; FEIST, B.; POLOWNIAK, M.; KITA, A.; SITKO, R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 12, p. 2373-2390, 2011. <https://doi.org/10.1039/C1JA10140D>

ZHANG, X.; SUN, W.; CEN, Y.; ZHANG, L.; WANG, N. Predicting cadmium concentration in soils using laboratory and field reflectance spectroscopy. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 321-334, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.442>

4 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO: MODELOS DE CALIBRAÇÃO PLS PARA PREDIÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM SOLOS E SEDIMENTOS DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO IPOJUCA

RESUMO

A bacia hidrográfica do rio Ipojuca apresenta grande importância para o estado de Pernambuco, possuindo em sua área várias atividades de impacto ambiental como agricultura intensiva, urbanização sem saneamento básico, atividade industrial e o complexo industrial do Porto de Suape. A presença dessas atividades pode contribuir com a contaminação do solo e dos recursos hídricos via aporte de elementos potencialmente tóxicos (EPTs). O monitoramento das concentrações de EPTs no solo e nos sedimentos configura uma ferramenta importante para o controle de processos de transferência desses elementos para os recursos hídricos. Os métodos tradicionais de determinação das concentrações de EPTs apresentam várias limitações, suscitando a necessidade de desenvolvimento de métodos alternativos mais viáveis. Diante disso, o objetivo do presente trabalho foi criar e avaliar modelos de calibração baseados em espectroscopia no infravermelho próximo para predição de EPTs em solos e sedimentos de leito da bacia hidrográfica do rio Ipojuca. A amostragem consistiu na coleta de 101 amostras de solo e sedimentos de leito, representando a diversidade de usos da terra da área. As amostras tiveram seus espectros varridos na faixa do infravermelho próximo (1000 - 2500 nm). Os seguintes EPTs foram analisados quanto a suas concentrações via ICP-OES, para construção de modelos de calibração PLS: Al, Ba, Be, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Ce, Gd, La, Nd, Pr, Sc, Sm, Y e Th. Dois pré-tratamentos espectrais foram utilizados nos espectros brutos: a derivada de Savitzky-Golay (SG) e a variável normal padrão (SNV), gerando assim três tipos de espectros para criação dos modelos: dados brutos, SG e SNV. Três grupos de amostras foram subdivididos e modelos foram gerados separadamente para cada um deles: todas as amostras, bancos de canais e sedimentos de leito; totalizando 216 modelos. A performance dos modelos foi avaliada para os conjuntos de calibração e validação cruzada completa em termos de coeficiente de determinação (R^2), raiz do erro quadrático médio (RMSE), o viés na validação cruzada ($bias_{cv}$) e o teste da região de confiança da junta elíptica (EJCR). Bons resultados foram obtidos para os seguintes modelos: para todas as amostras, Ti e V utilizando SG; para bancos de canais, Al utilizando dados brutos, SG e SNV, além de Ti utilizando dados brutos e SG; para sedimentos de leito, Al, Fe e Ti utilizando dados brutos, SG e SNV, além de Mo utilizando dados brutos. Os resultados fortalecem a ideia de que a espectroscopia no infravermelho é uma ferramenta viável para predição das concentrações de vários elementos potencialmente tóxicos, uma vez que sejam gerados modelos de calibração específicos para a área de estudo.

Palavras-chave: Pré-tratamento espectral. Metal pesado. Elementos terras raras. Contaminação. Monitoramento ambiental.

Near-infrared spectroscopy: PLS calibration models for prediction of potentially toxic elements in soil and sediments from Ipojuca river watershed

ABSTRACT

The Ipojuca river watershed presents great importance to Pernambuco State, carrying in its area several environmental impact activities such as intensive agriculture, lack of sanitation in urban areas, industrial activities, and also Suape port industrial complex. The presence of such activities can contribute to soil and water resources contamination by potentially toxic elements (PTEs) input. The monitoring of PTEs concentrations in soil and sediments configures an important tool for taking control of transfer processes of these elements to water bodies. Traditional methods for PTEs concentrations assessment present several limitations, rising the need for developing more viable alternative methods. Thus, the aim of this work is to create and evaluate calibration models based on near-infrared spectroscopy for PTEs prediction in soil and bedload sediments from Ipojuca river watershed. The sampling was carried out in gathering 101 soil and bedload sediments samples, in order to represent the diversity of land uses in the area. The samples had its spectra measured at the near-infrared range (1000 - 2500 nm). The following PTEs were analyzed for its concentrations via ICP-OES for building PLS calibration models: Al, Ba, Be, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Ce, Gd, La, Nd, Pr, Sc, Sm, Y and Th. Two spectral pretreatments were used in raw spectra: Savitzky-Golay derivative (SG) and standard normal variate (SNV), generating three kinds of spectra for creating the models: raw data, SG and SNV. Three sample sets were subdivided and models were generated separately for each one: all samples, channel banks and bedload sediments; adding up to 216 models. The models performance were assessed for calibration and full cross-validation sets by means of determination coefficient (R^2), root mean square error (RMSE), bias for cross-validation (biascv) and elliptical joint confidence region (EJCR). Good results were obtained for the following models: for all samples, Ti and V using SG; for channel banks, Al using raw data, SG and SNV, as well as Ti using raw data and SG; for bedload sediments, Al, Fe and Ti using raw data, SG and SNV, as well as Mo using raw data. The results strengthen the idea of infrared spectroscopy as a viable tool for predicting the concentrations of several potentially toxic elements, once there are calibration models properly generated for the specific study area.

Keywords: Spectral pretreatment. Heavy metal. Rare earth elements. Contamination. Environmental monitoring.

4.1 Introdução

Na bacia hidrográfica do rio Ipojuca ocorrem atividades econômicas com potencial impacto ambiental elevado (BARROS; SOBRAL; GUNKEL, 2013). Atividades agrícolas intensivas (GUNKEL et al., 2006; FERREIRA et al., 2016), ausência de saneamento básico nas áreas urbanas (SOBRAL et al., 2016), presença de atividades industriais, além do complexo industrial do Porto de Suape (MUNIZ et al., 2005), fazem com que essa bacia seja uma preocupação ambiental relevante para o estado de Pernambuco.

Elementos potencialmente tóxicos (EPTs) são aqueles que apresentam relativo impacto na saúde humana e ambiental, como os metais pesados e os elementos terras raras (LIU et al., 2021). Em bacias hidrográficas sujeitas a impacto ambiental, sob suspeita de contaminação por contaminantes inorgânicos e orgânicos, a transferência de poluentes para os cursos d'água, geralmente associados aos sedimentos (USMAN et al., 2021), pode levar a uma série de problemas ambientais, sociais e econômicos (SAMIEE et al., 2019; SHAHEEN et al., 2020). As concentrações de EPTs nos sedimentos de leito também podem ser utilizadas como indicadores de contaminação (SILVA et al., 2017). Além disso, várias informações acerca de geoquímica (BANTAN et al., 2020) e processos pedogenéticos (FERNANDES et al., 2018) podem ser inferidas ou investigadas a partir das concentrações desses elementos em solos e sedimentos.

Diante disso, existe uma necessidade de monitoramento das concentrações de EPTs no solo e nos sedimentos de leito na bacia hidrográfica do rio Ipojuca, para investigar possíveis contaminações e controlar a transferência de EPTs para os recursos hídricos. Para suprir essa necessidade, os métodos analíticos tradicionais para a determinação das concentrações de EPTs em amostras sólidas são utilizados. Contudo, estes são em sua maioria destrutivos, demorados, de alto custo e utilizam reagentes que podem causar impactos ambientais decorrentes do descarte inadequado (COZZOLINO, 2016; CAMARGO et al., 2018). Nesse sentido, a espectroscopia no infravermelho se caracteriza como um método alternativo promissor para a predição das concentrações de EPTs, pois trata-se de um método não-destrutivo, prático, de relativo baixo custo e isento da utilização de reagentes (SHI et al., 2014). A espectroscopia no infravermelho próximo (1000 – 2500 nm) já vem sendo testada e aplicada em diversos locais do mundo para a predição das concentrações de vários elementos químicos (COZZOLINO, 2016; CAMARGO et al., 2018; ZHANG et al., 2019).

A técnica de espectroscopia no infravermelho consiste em um método analítico baseado na emissão de radiação eletromagnética na faixa do infravermelho sobre uma amostra, a qual absorve parcialmente a energia de radiação e gera uma leitura da sua

reflectância em função de intervalos de comprimentos de onda. A informação resultante deste processo é uma curva de valores de reflectância *versus* comprimentos de onda, conhecida como assinatura espectral, com a qual se pode quantificar diretamente concentrações de elementos específicos (CAPUANO; VAN RUTH, 2016), além de possibilitar a quantificação indireta de vários atributos do solo, realizada por meio da quimiometria, um procedimento no qual se utiliza valores de referência – obtidos por metodologia padrão – em combinação com as assinaturas espectrais, gerando um modelo de calibração (JANIK et al., 2009).

O solo é uma matriz heterogênea com alta complexidade molecular, o que gera muito ruído espectral em seu espectro infravermelho (HORTA et al., 2015). Pré-tratamentos espectrais podem ser utilizados com objetivo de aumentar a relação sinal-ruído do espectro infravermelho, ou seja, melhorar a parte do espectro relevante para os atributos de interesse, retirando parte do ruído espectral. Nessa perspectiva, é interessante verificar o efeito de alguns pré-tratamentos espectrais comumente utilizados na construção de modelos de calibração, tais como a transformação da variável normal padrão (SNV) ou as derivadas de Savitzky-Golay (SG) (GHOLIZADEH et al., 2015).

O presente trabalho tem como objetivo gerar modelos de calibração com espectros no infravermelho próximo (1000 – 2500 nm) para prever a concentração de vários elementos potencialmente tóxicos – incluindo metais pesados e elementos terras raras – em solos e sedimentos de leito da bacia hidrográfica do rio Ipojuca, utilizando diferentes pré-tratamentos espectrais na geração dos modelos. Não há publicações científicas envolvendo a construção de modelos de calibração com espectro infravermelho para estimar concentrações de elementos em solos e sedimentos na área de estudo do presente trabalho.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Área de estudo e amostragem

O trabalho foi realizado na bacia hidrográfica do rio Ipojuca (Figura 7), que está completamente inserida no estado de Pernambuco, possuindo 3400 km² de área e 320 km de extensão do curso d'água principal, indo do semiárido à zona da mata até o litoral (AGÊNCIA CONDEPE/FIDEM, 2005). Dentro da bacia, 101 amostras de solo e sedimentos de leito foram coletadas, desde a área mais à montante, no agreste pernambucano, até a jusante, no município de Ipojuca. As amostras foram coletadas em diferentes usos da terra, com objetivo de representar a diversidade de usos da terra ao longo da curso principal do rio Ipojuca:

Caatinga (n=12), cana-de-açúcar (n=15), bancos de canais (n=31), estradas (n=13), sedimentos de leito (n=25), milho (n=2) e pasto (n=3).

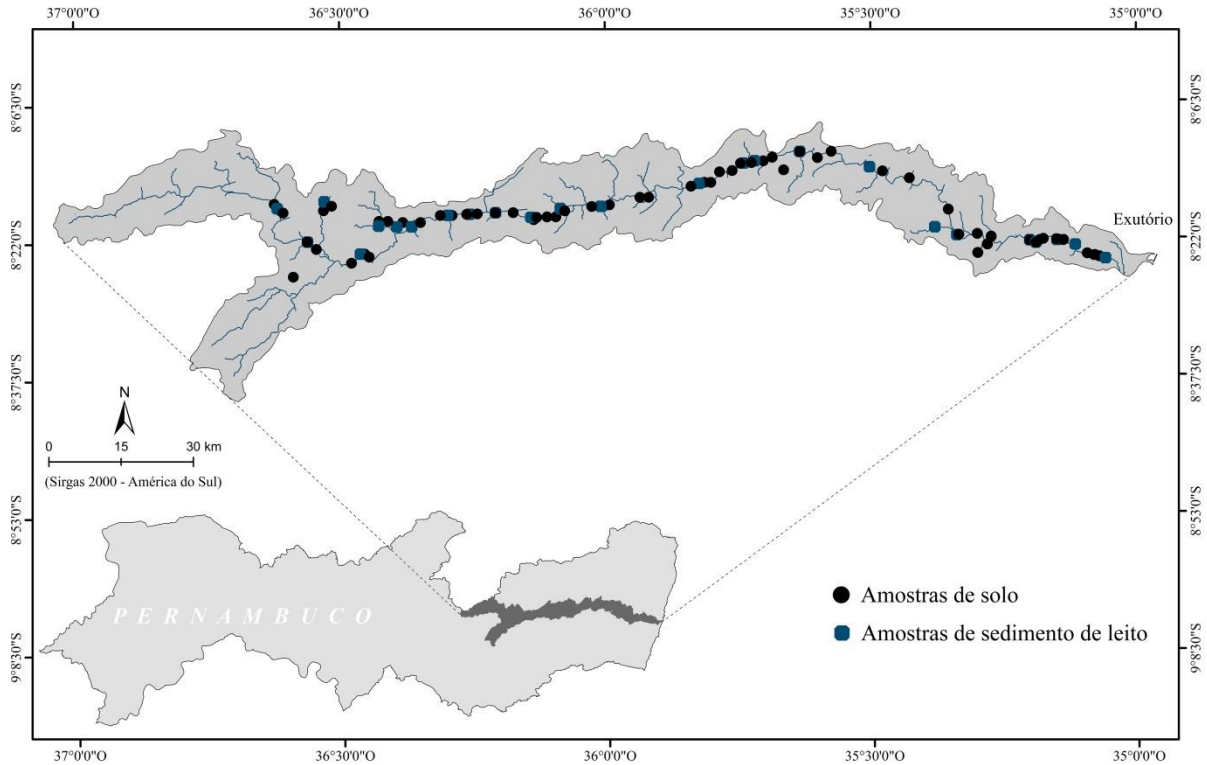


Figura 7. Distribuição espacial das amostras de solo e de sedimentos de leito na bacia hidrográfica do rio Ipojuca, PE

4.2.2 Preparo de amostras

As amostras foram secas ao ar e destorroadas e em seguida passadas em peneira de 2 mm, sendo posteriormente passadas em peneiras de 38 μ m para obtenção da fração que foi utilizada nas análises de referência, enquanto a fração de 2 mm foi utilizada para a espectroscopia no infravermelho próximo (1000 – 2500 nm). Para cada amostra peneirada a 38 μ m, 0,5 g de cada uma foram adicionadas a beakers de Teflon para realização da digestão total aberta, sendo adicionados 10 ml de HF a cada becker no dia anterior à digestão, enquanto na digestão os beakers foram colocados em chapa a 200 °C, sendo adicionados 10 ml de HNO₃, 6 ml de HClO₄ e 5 ml de HCl, obtendo ao final do processo os extratos da digestão total das amostras, utilizados na análise de referência.

4.2.3 Análise de referência

Os elementos Al, Ba, Be, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Zn, Ce, Gd, La, Nd, Pr, Sc, Sm, Y e Th tiveram suas concentrações determinadas em todas as amostras por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer). A fim de aumentar a sensibilidade na determinação dos ETRs, uma câmara ciclônica de pulverização/sistema de nebulização foi acoplada ao ICP-OES. O controle de qualidade das análises foi realizado com amostra certificada: SRM 2710a Montana I soil (*Baseline trace element concentrations*), certificado pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST, 2002).

4.2.4 Análise de espectroscopia de reflectância difusa

Foi realizada a varredura (leitura) nas 101 amostras peneiradas a 2 mm. As amostras foram adicionadas a placas de Petri com 6 cm de diâmetro e altura de 1 cm. O solo já posicionado na placa de Petri foi encaminhado para secagem em estufa por 48h a 50 °C (TERRA et al., 2015). As medições na faixa do comprimento do NIR foram realizadas no FT-IR/NIR Spectrometer (Frontier/PerkinElmer) com transformada de Fourier, onde foi acoplado o acessório de reflectância difusa (NIRA – *Near Infrared Reflectance Accessory*). A finalidade da transformada de Fourier é a retirada de ruídos de alta frequência. Os espectros foram adquiridos na faixa de 1000 – 2500 nm, resolução 2 nm e 32 varreduras (acumulações) por amostra e intervalo de amostragem de 0,5 nm. Seguindo a metodologia de Terra et al. (2015) foram obtidas quatro medidas espectrais para a mesma amostra, girando a placa de Petri a cada 90° com o objetivo de obter melhor representatividade da superfície examinada. O Spectralon branco com 100% de refletância (LabSphere, North Sutton, NH, EUA: L124-1634) foi utilizado para calibrar o espectrômetro a cada 10 amostras analisadas.

4.2.5 Pré-tratamentos espectrais

Com os espectros brutos oriundos da leitura espectral no infravermelho, dois pré-tratamentos espectrais foram utilizados para processamento dos espectros: I. Derivada de Savitzky-Golay (SG), a qual busca suavizar as curvas espectrais, eliminando desvios lineares de linhas de base como a sobreposição (SAVITZKY; GOLAY, 1964); II. Variável normal padrão (SNV – *Standard normal variate*), a qual é utilizada para eliminar efeitos de espalhamento (dispersão de luz), comuns em amostras sólidas (XIAO; HE, 2019). Com isso, modelos de regressão de quadrados mínimos parciais (PLSR) foram construídos utilizando

cada um dos três espectros distintos (bruto, SG e SNV), permitindo verificar seus efeitos no desempenho do modelo de calibração.

4.2.6 Modelagem quimiométrica e análises estatísticas

A modelagem PLSR consiste na combinação de variáveis de entrada (X, reflectância em cada comprimento de onda; Y, concentração do elemento obtida por análise de referência) sendo estas decompostas e correlacionadas, construindo um modelo linear de regressão (DINIZ et al., 2015). Os modelos de calibração foram criados com os três espectros distintos, para três grupamentos de amostras: I. Todas as amostras; II. Amostras de bancos de canais; III. Amostras de sedimentos de leito. Os grupos de amostras foram selecionados por apresentarem as três maiores quantidades de amostras dentro da amostragem do estudo. Além disso, as amostras coletadas em bancos de canais e sedimentos de leito tendem a apresentar uma maior homogeneidade por estarem expostas a condições uniformes, o que pode auxiliar a performance dos modelos de calibração. Dessa forma, nove modelos foram construídos para cada um dos 24 elementos analisados por ICP-OES, totalizando 216 modelos.

A construção dos modelos passou por duas etapas que ocorrem de forma simultânea, calibração e validação cruzada completa, sendo estas avaliadas por parâmetros estatísticos separadamente. A calibração foi realizada com adição de todas as amostras de cada grupo utilizado, devido a heterogeneidade presente no grupo contendo todas as amostras e a relativa baixa quantidade de amostras nos grupos de bancos de canais e sedimentos de leito. A calibração e validação cruzada foram avaliadas em termos de coeficiente de determinação (R^2_{cal} , R^2_{cv}), raiz do erro quadrático médio ($RMSE_{cal}$, $RMSE_{cv}$) e o viés na validação cruzada ($bias_{cv}$). Além disso, o teste da região de confiança da junta elíptica (EJCR) foi aplicado na calibração para avaliar a acurácia dos modelos construídos (ALVES; POPPI, 2013).

4.3 Resultados e Discussão

Com a análise de referência no ICP-OES, foi possível determinar as concentrações dos 24 elementos (Tabela 2) para todas as amostras, conjunto de dados utilizado na construção dos modelos de calibração PLS. Os elementos analisados variaram entre altas concentrações relativas, como por exemplo Al (91159,50 mg kg⁻¹), Fe (30627,77 mg kg⁻¹) e Ti (4662,93 mg kg⁻¹), e baixas concentrações relativas, como Be (2,02 mg kg⁻¹) e Mo (2,15 mg kg⁻¹).

Tabela 2. Valores médios das concentrações dos elementos analisados em todas as amostras e nos grupos de amostras separados por uso da terra

Elemento	Total (n=101)	Caatinga (n=12)	Cana- de- açúcar (n=15)	Bancos de canais (n=31)	Estrada (n=13)	Sedimentos de leiteo (n=25)	Milho (n=2)	Pasto (n=3)
Al (mg kg ⁻¹)	91159,5	73645,13	119729,7	91433,27	90741,79	91423,33	75705,56	75100
Ba (mg kg ⁻¹)	924,39	879,83	988,12	933,06	931,78	922,11	1063,28	1043,45
Be (mg kg ⁻¹)	2,02	2,16	1,86	2,04	2	2,01	2,44	2,45
Co (mg kg ⁻¹)	6,83	7,44	6,86	6,87	6,91	6,83	7,04	7,23
Cr (mg kg ⁻¹)	33,78	32,93	38,17	33,57	33	33,63	28,49	34,44
Fe (mg kg ⁻¹)	30627,77	24897,95	41822,84	30763,57	30592,26	30751,72	24398,33	25438
Mn (mg kg ⁻¹)	505,64	607,91	496,22	513,01	535,08	509,44	456,21	395,16
Mo (mg kg ⁻¹)	2,15	1,14	3,73	2,18	2,17	2,18	1,28	1,04
Ni (mg kg ⁻¹)	14,81	17,32	13,26	14,86	14,98	14,79	14,63	15,34
Pb (mg kg ⁻¹)	48,5	82,38	28,49	49,17	52,57	48,86	27,92	26,64
Sn (mg kg ⁻¹)	6,48	7,06	6,76	6,49	6,53	6,46	5,95	5,05
Sr (mg kg ⁻¹)	196,83	211,18	181,11	198,9	200,64	196,47	228,33	217,56
Ti (mg kg ⁻¹)	4662,93	3668,04	6558,62	4666,07	4693,33	4688,94	3689,94	3548,7
V (mg kg ⁻¹)	51,21	43,88	67,27	51,13	50,98	51,39	43,19	44,11
Zn (mg kg ⁻¹)	62,53	80,97	58,83	62,21	63,93	62,44	40	44,95
Ce (mg kg ⁻¹)	131,8	138,67	122,88	132,26	133,4	131,85	161,23	141,53
Gd (mg kg ⁻¹)	5,6	5,89	4,66	5,62	5,62	5,57	7,71	7,31
La (mg kg ⁻¹)	58,4	61,67	52,99	58,55	58,94	58,36	74,32	65,9
Nd (mg kg ⁻¹)	30,25	31,06	29,13	30,35	30,5	30,3	37,3	33,24
Pr (mg kg ⁻¹)	11,44	11,83	10,28	11,45	11,5	11,45	15,56	13,34
Sc (mg kg ⁻¹)	5,94	5,03	6,79	5,93	5,87	5,94	6,74	6,53
Sm (mg kg ⁻¹)	7,62	7,71	7,31	7,64	7,68	7,63	9,71	8,38
Y (mg kg ⁻¹)	14,77	15,76	12,21	14,81	14,77	14,71	21,04	19,21
Th (mg kg ⁻¹)	30,49	32,12	30,38	30,56	31,05	30,6	31,74	26,18

A calibração apresentou valores altos de R² (Tabela 3) para vários elementos, nos diferentes pré-tratamentos e nos três grupos de amostras. De acordo com Wang et al. (2017), valores de R² > 0,70 podem ser considerados bons. Porém, altos valores de R² na calibração não representam por si só a boa performance do modelo, o qual deve ser também avaliado por meio da raiz do erro quadrático médio (RMSE), na qual se busca o menor valor possível,

assim como pelo teste de EJCR, que é determinante para avaliar se há erros sistemáticos na construção dos modelos de calibração, dessa forma funcionando como filtro para validação destes.

Tabela 3. Valores de R^2 para a calibração (R^2_{cal})

Elementos	Todas as amostras (n=101)			Bancos de canais (n=31)			Sedimentos de leito (n=25)		
	DB	SG	SNV	DB	SG	SNV	DB	SG	SNV
Al	0,92	0,92	0,92	0,95	0,96	0,91	0,89	0,89	0,92
Ba	0,72	0,66	0,64	0,86	0,80	0,89	0,53	0,53	0,37
Be	0,70	0,60	0,68	0,62	0,72	0,77	0,80	0,74	0,55
Ce	0,12	0,31	0,13	0,50	0,52	0,41	0,16	0,35	0,35
Co	0,79	0,81	0,66	0,45	0,47	0,98	0,47	0,22	0,17
Cr	0,56	0,70	0,72	0,38	0,45	0,35	0,39	0,47	0,89
Fe	0,93	0,94	0,93	0,89	0,79	0,79	0,91	0,95	0,74
Gd	0,49	0,53	0,77	0,72	0,75	1,00	0,72	0,70	0,22
La	0,52	0,35	0,29	0,46	0,54	0,90	0,14	0,50	0,29
Mn	0,24	0,47	0,35	0,55	0,26	0,63	0,33	0,36	0,75
Mo	0,85	0,92	0,89	0,82	0,83	0,81	0,96	0,76	0,59
Nd	0,31	0,36	0,12	0,52	0,53	0,98	0,56	0,63	0,22
Ni	0,77	0,80	0,78	0,19	0,66	0,58	0,29	0,23	0,71
Pb	0,08	0,21	0,09	0,14	0,37	0,15	0,55	0,46	10,96
Pr	0,36	0,30	0,14	0,48	0,56	0,47	0,10	0,34	0,28
Sc	0,90	0,86	0,87	0,95	0,82	0,98	0,82	0,83	0,75
Sm	0,37	0,40	0,38	0,49	0,49	0,49	0,16	0,70	0,66
Sn	0,39	0,73	0,63	0,36	0,37	0,11	0,30	0,29	0,28
Sr	0,42	1,00	0,37	0,57	0,86	0,36	0,52	0,56	0,59
Th	0,23	0,19	0,07	0,23	0,34	0,25	0,34	0,34	0,18
Ti	0,94	0,97	0,99	0,97	0,91	0,85	0,91	0,93	0,94
V	0,90	1,00	0,91	0,96	0,87	0,87	0,78	0,79	0,78
Y	0,64	0,68	0,65	0,75	0,78	0,99	0,81	0,78	0,78
Zn	0,43	0,25	0,10	0,42	0,76	0,35	0,28	0,18	0,19

DB Dados brutos, SG Savitzky-Golay, SNV Variável normal padrão

Com os resultados do R^2_{cal} e do EJCR, foi possível validar os seguintes modelos: para todas as amostras, Sr, Ti e V, utilizando a derivada de Savitzky-Golay; para bancos de canais, Al, Fe, Sc, Ti e V utilizando os dados brutos, Al e Ti utilizando a derivada de Savitzky-Golay (SG) e Al, Ba, Co, Gd, La, Nd, Sc e Y utilizando a variável normal padrão (SNV); para sedimentos de leito, Al, Fe, Mo e Ti utilizando dados brutos, Al, Fe e Ti utilizando SG e SNV. Dentro desses modelos validados com os resultados da calibração, apenas alguns

manteram o R^2 de forma consistente na validação cruzada (R^2_{cv}), como pode ser visualizado na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de R^2 para a validação cruzada (R^2_{cv})

Elementos	Todas as amostras (n=101)			Bancos de canais (n=31)			Sedimentos de leito (n=25)		
	DB	SG	SNV	DB	SG	SNV	DB	SG	SNV
Al	0,87	0,89	0,87	0,89	0,89	0,88	0,81	0,85	0,90
Ba	0,58	0,57	0,51	0,51	0,56	0,58	0,43	0,28	0,07
Be	0,59	0,52	0,57	0,35	0,51	0,52	0,62	0,55	0,66
Ce	-0,04	0,18	0,02	0,11	0,30	0,20	-0,38	-0,02	0,02
Co	0,51	0,56	0,42	0,21	0,28	0,55	0,19	-0,19	-0,04
Cr	0,41	0,52	0,46	0,07	0,23	0,18	0,21	0,21	-0,24
Fe	0,84	0,85	0,83	0,75	0,68	0,72	0,83	0,81	0,83
Gd	0,37	0,43	0,49	0,53	0,58	0,74	0,28	0,43	0,50
La	0,27	0,25	0,19	0,16	0,35	0,51	-0,46	0,03	-0,11
Mn	0,05	0,22	0,16	0,22	-0,06	0,38	0,13	0,05	-0,11
Mo	0,77	0,80	0,79	0,74	0,79	0,74	0,80	0,61	0,68
Nd	0,17	0,15	-0,01	0,26	0,32	0,53	0,15	0,28	0,29
Ni	0,52	0,58	0,55	-0,03	0,41	0,37	0,07	-0,04	-0,10
Pb	-0,11	-0,08	-0,18	-0,19	-0,08	-0,47	0,27	0,12	0,32
Pr	0,20	0,16	0,08	0,20	0,38	0,30	-0,68	-0,19	-0,11
Sc	0,77	0,78	0,73	0,68	0,61	0,70	0,56	0,65	0,64
Sm	0,16	0,23	0,22	0,21	0,26	0,30	-0,48	0,28	0,30
Sn	0,31	0,50	0,40	0,06	0,18	-0,43	0,04	-0,03	-0,05
Sr	0,30	0,53	0,26	0,42	0,34	0,18	0,21	0,31	0,37
Th	0,13	0,04	-0,26	-0,04	0,05	-0,03	0,04	0,10	-0,42
Ti	0,88	0,90	0,91	0,88	0,87	0,80	0,86	0,89	0,89
V	0,79	0,82	0,80	0,72	0,78	0,81	0,61	0,70	0,71
Y	0,56	0,61	0,59	0,59	0,63	0,79	0,44	0,54	0,58
Zn	0,36	0,16	-0,06	0,24	0,32	0,20	0,06	-0,26	-0,67

DB Dados brutos, SG Savitzky-Golay, SNV Variável normal padrão

Considerando os modelos validados na calibração e os que mantiveram um $R^2 > 0,80$ na validação cruzada, é possível destacar: para todas as amostras, Ti e V utilizando SG; para bancos de canais, Al utilizando dados brutos, SG e SNV, e Ti utilizando dados brutos e SG; para sedimentos de leito, Al, Fe e Ti utilizando dados brutos, SG e SNV, e Mo utilizando dados brutos. Destes, os melhores resultados, filtrados entre pré-tratamentos no mesmo grupo de amostras pelo menor $RMSE_{cv}$, podem ser visualizados quanto a seu EJCR (Figura 8) e também a plotagem dos modelos de calibração (Figura 9). É possível visualizar as tabelas de $RMSE_{cal}$, $RMSE_{cv}$ e $bias_{cv}$ no Apêndice B.

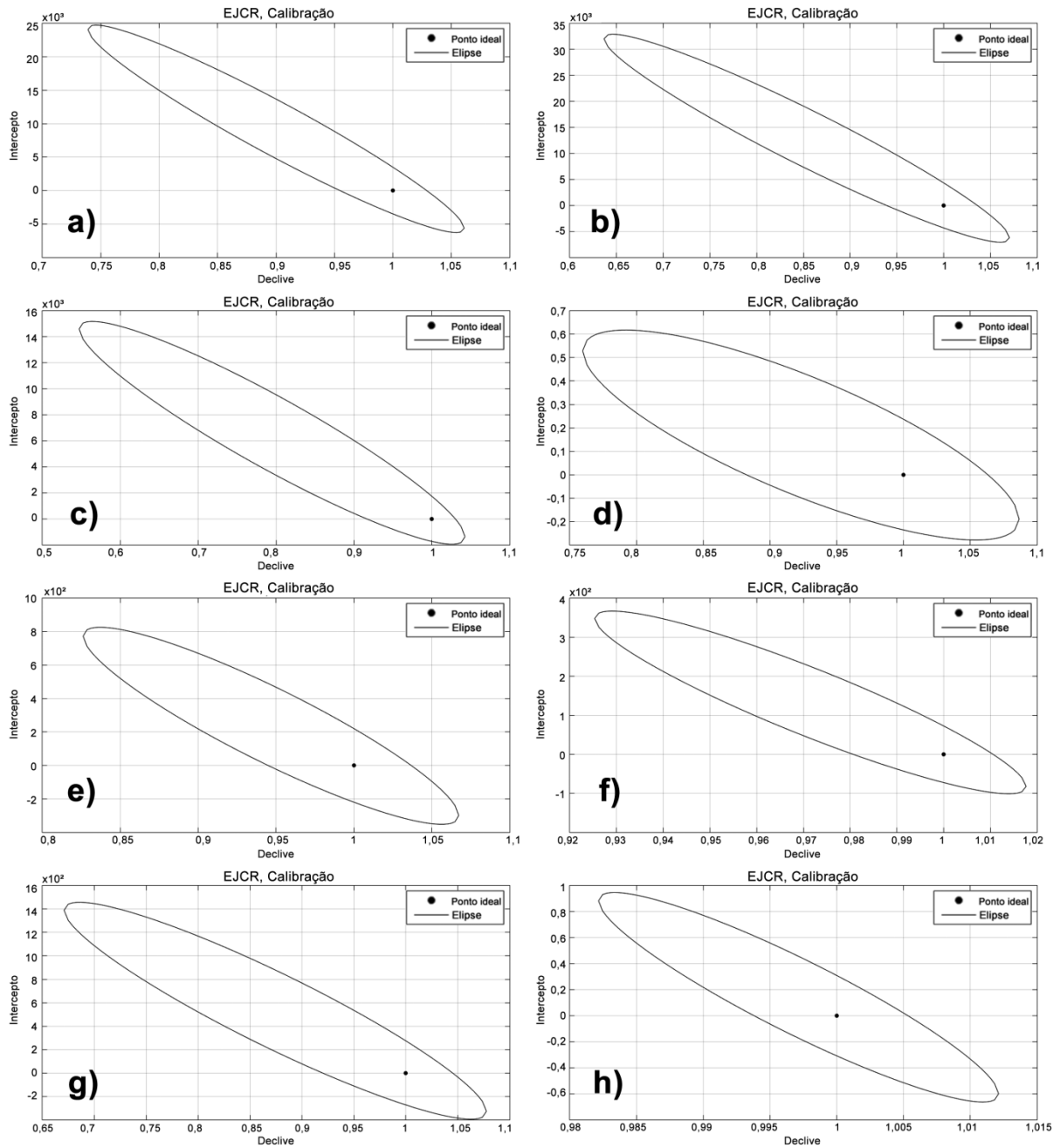


Figura 8. Resultados de EJCRC para a) Al, dados brutos com bancos de canais; b) Al, SNV com sedimentos de leito; c) Fe, SNV com sedimentos de leito; d) Mo, dados brutos com sedimentos de leito; e) Ti, dados brutos com bancos de canais; f) Ti, SG com todas as amostras; g) Ti, SNV com sedimentos de leito; h) V, SG com todas as amostras

Como era esperado, elementos com altas concentrações como Al, Fe e Ti resultaram em bons modelos de calibração, pois o espectro infravermelho expressa informações físico-químicas acerca da relação existente entre a reflectância e a concentração do elemento, descrita pela lei de Beer-Lambert (VILMIN et al., 2015), o que impacta na construção do modelo de calibração para concentrações de elementos com base em dados espectrais nessa região. Porém, no conjunto de amostras de sedimentos de leito, foi possível obter um

resultado consistente para Mo, mesmo apresentando uma concentração média baixa ($2,18 \text{ mg kg}^{-1}$). Esse resultado é causado possivelmente pela conhecida correlação de adsorção entre minerais de Fe e espécies químicas de Mo em sedimentos anóxicos (XU et al., 2006), a qual necessitaria análises mais especializadas como especiação de adsorbatos para ser elucidada.

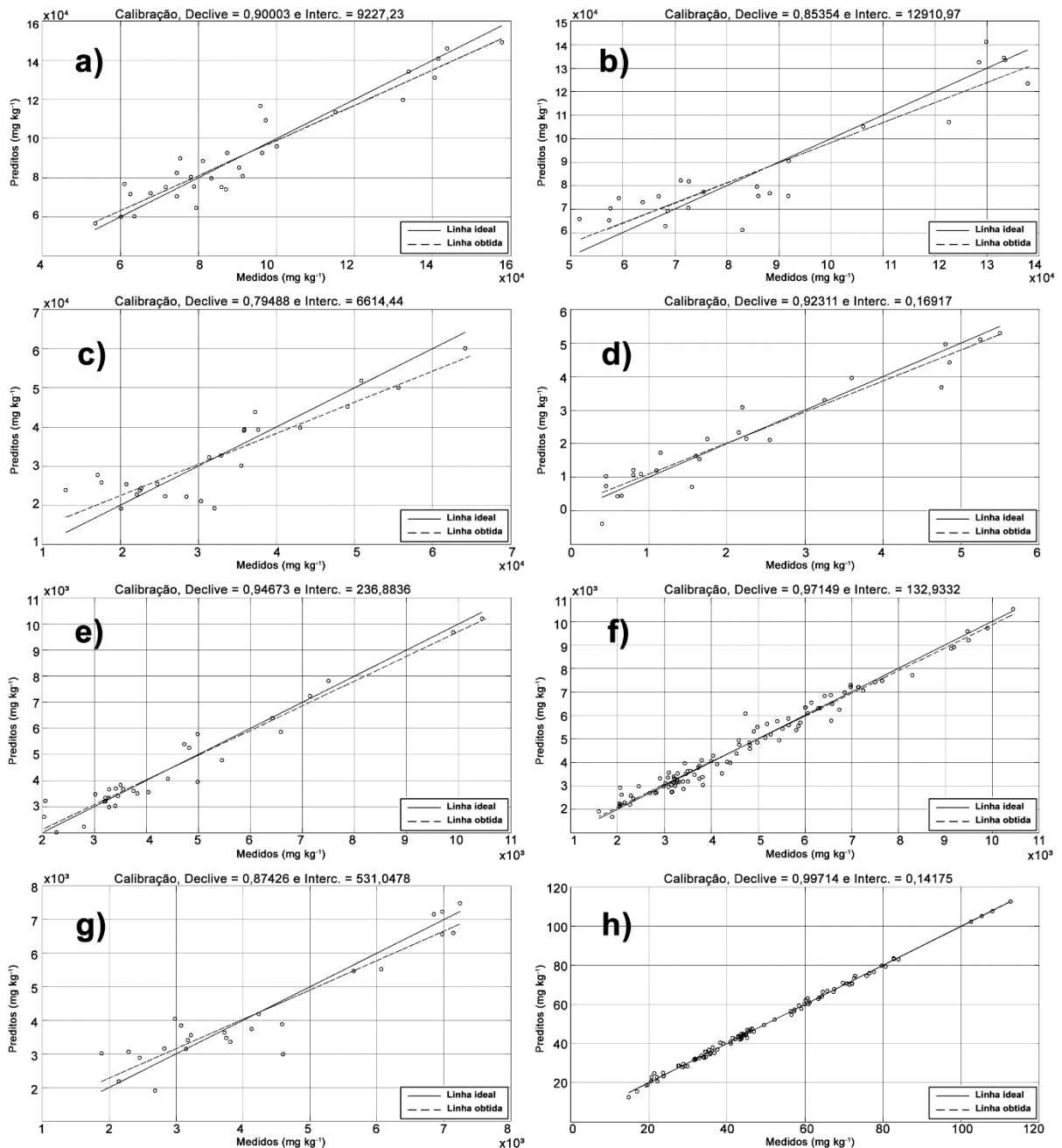


Figura 9. Modelos de calibração para a) Al, dados brutos com bancos de canais; b) Al, SNV com sedimentos de leito; c) Fe, SNV com sedimentos de leito; d) Mo, dados brutos com sedimentos de leito; e) Ti, dados brutos com bancos de canais; f) Ti, SG com todas as amostras; g) Ti, SNV com sedimentos de leito; h) V, SG com todas as amostras

4.4 Conclusões

Pode-se concluir que é possível construir modelos de calibração viáveis para predição das concentrações de elementos em amostras de solos e de sedimentos de leito na bacia hidrográfica do rio Ipojuca, principalmente para elementos presentes em concentrações mais elevadas. São necessários estudos com conjuntos de amostras maiores dentro de um mesmo uso da terra ou em delimitações geográficas que apresentem maior uniformidade como sub-bacias hidrográficas. O esclarecimento acerca das aplicações da técnica de espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho para gerar modelos de calibração é importante, demonstrando o grande potencial do método, evidenciado pelos bons resultados obtidos.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA CONDEPE/FIDEM. Rio Ipojuca. Recife: 2009 64p. (Série Bacias Hidrográficas de Pernambuco, 1.)

ALVES, J.C.L.; POPPI, R.J. Biodiesel content determination in diesel fuel blends using near infrared (NIR) spectroscopy and support vector machines (SVM). **Talanta**, v. 104, p. 155-161, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.11.033>

BANTAN, R. A.; AL-DUBAI, T. A.; AL-ZUBIERI, A. G. Geo-environmental assessment of heavy metals in the bottom sediments of the Southern Corniche of Jeddah, Saudi Arabia. **Marine Pollution Bulletin**, v. 161, p. 111721, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111721>

BARROS, A.M.L.; SOBRAL, M.C.; GUNKEL, G. Modelling of point and diffuse pollution: application of the Moneris model in the Ipojuca river basin, Pernambuco State, Brazil. **Water science and technology**, v. 68, n. 2, p. 357-365, 2013. <https://doi.org/10.2166/wst.2013.086>

CAMARGO, L.A.; MARQUES, J.; BARRÓN, V.; ALLEONI, L.R.F.; PEREIRA, G.T.; TEIXEIRA, D.D.B.; SOUZA BAHIA, A.S.R. Predicting potentially toxic elements in tropical soils from iron oxides, magnetic susceptibility and diffuse reflectance spectra. **Catena**, v. 165, p. 503-515, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.02.030>

CAPUANO, E.; VAN RUTH, S. M. Infrared Spectroscopy: Applications. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 424-431, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00644-9>

COZZOLINO, D. Near infrared spectroscopy as a tool to monitor contaminants in soil, sediments and water—State of the art, advantages and pitfalls. **Trends in Environmental Analytical Chemistry**, v. 9, p. 1-7, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2015.10.001>

DINIZ, P.H.G.D.; PISTONESI, M.F.; ARAÚJO, M.C.U. Using iSPA-PLS and NIR spectroscopy for the determination of total polyphenols and moisture in commercial tea samples. **Analytical Methods**, v. 7, n. 8, p. 3379-3384, 2015. <https://doi.org/10.1039/C4AY03099K>

FERREIRA, A. D. S.; DA SILVA, H. C.; RODRIGUES, H. O.; SILVA, M.; ALBUQUERQUE JUNIOR, E. C. D. Occurrence and spatial-temporal distribution of herbicide residues in the Ipojuca River sub-basin, Pernambuco, Brazil. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 20, n. 12, p. 1124-1128, 2016. <https://doi.org/10.1590/1807-1929/agriambi.v20n12p1124-1128>

FERNANDES, A. R.; DE SOUZA, E. S.; DE SOUZA BRAZ, A. M.; BIRANI, S. M.; ALLEONI, L. R. F. Quality reference values and background concentrations of potentially toxic elements in soils from the Eastern Amazon, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 190, p. 453-463, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.04.012>

GHOLIZADEH, A.; BORŮVKA, L.; SABERIOON, M. M.; KOZÁK, J.; VAŠÁT, R.; NĚMEČEK, K. Comparing different data preprocessing methods for monitoring soil heavy metals based on soil spectral features. **Soil and Water Research**, v. 10, n. 4, p. 218-227. 2015. <https://doi.org/10.17221/113/2015-SWR>

GUNKEL, G.; KOSMOL, J.; SOBRAL, M.; ROHN, H.; MONTENEGRO, S.; AURELIANO, J. Sugar cane industry as a source of water pollution—Case study on the situation in Ipojuca River, Pernambuco, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 180, n. 1, p. 261-269, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-006-9268-x>

HORTA, A.; MALONE, B.; STOCKMANN, U.; MINASNY, B.; BISHOP, T.F.A.; MCBRATNEY, A.B.; PALLASSER, R.; POZZA, L. Potential of integrated field spectroscopy and spatial analysis for enhanced assessment of soil contamination: A prospective review. **Geoderma**, v. 241, p. 180-209, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.11.024>

JANIK, L. J.; FORRESTER, S. T.; RAWSON, A. The prediction of soil chemical and physical properties from mid-infrared spectroscopy and combined partial least-squares regression and neural networks (PLS-NN) analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 97, n. 2, p. 179-188. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.chemolab.2009.04.005>

LIU, J.; LIU, R.; YANG, Z.; KUIKKA, S. Quantifying and predicting ecological and human health risks for binary heavy metal pollution accidents at the watershed scale using Bayesian Networks. **Environmental Pollution**, v. 269, p. 116125, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116125>

MUNIZ, K.; NETO, B. D. B.; MACÊDO, S. J.; FILHO, W. C. P. Hydrological impact of the port complex of Suape on the Ipojuca River (Pernambuco-Brazil). **Journal of Coastal Research**, v. 21, n. 5, p. 909-914, 2005. <https://doi.org/10.2112/03-0070.1>

NIST-National Institute of Standards and Technology. Standard reference materials -SRM 2709, 2710 and 2711. Addendum Issue Date: January 18 2002.

SAMIEE, F.; VAHIDINIA, A.; JAVAD, M. T.; LEILI, M. Exposure to heavy metals released to the environment through breastfeeding: A probabilistic risk estimation. **Science of The Total Environment**, v. 650, p. 3075-3083, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.059>

SAVITZKY, A.; GOLAY, M.J. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures. **Analytical chemistry**, v. 36, n. 8, p. 1627-1639, 1964. <https://doi.org/10.1021/ac60214a047>

SHAHEEN, S. M.; ANTONIADIS, V.; KWON, E.; SONG, H.; WANG, S. L.; HSEU, Z. Y.; RINKLEBE, J. Soil contamination by potentially toxic elements and the associated human health risk in geo-and anthropogenic contaminated soils: A case study from the temperate region (Germany) and the arid region (Egypt). **Environmental Pollution**, v. 262, p. 114312, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114312>

SHI, T.; CHEN, Y.; LIU, Y.; WU, G. Visible and near-infrared reflectance spectroscopy—An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals. **Journal of hazardous materials**, v. 265, p. 166-176, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.11.059>

SILVA, Y. J. A. B.; CANTALICE, J. R. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; SINGH, V. P.; SILVA, Y. J. A. B.; SILVA, C. M. C. A. C.; SILVA, M. O. GUERRA, S. M. Bedload as an indicator of heavy metal contamination in a Brazilian anthropized watershed. **Catena**, v. 153, p. 106-113, 2017. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v41i1.42620>

SOBRAL, M.; MONTENEGRO, S.; GUNKEL, G.; BARROS, A. M. L.; AURELIANO, J. Evolution of the Monitoring Water Quality System in Ipojuca River Basin, Brazil. **Watershed and River Basin Management**, p. 94-100, 2016. <https://doi.org/10.22618/TP.El.20162.120012>

TERRA F.S.; DEMATTÊ J.A.M.; VISCARRA ROSSEL, R.A. Spectral libraries for quantitative analyses of tropical Brazilian soils: Comparing vis–NIR and mid-IR reflectance data. **Geoderma**, v. 255, p. 81-93, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.04.017>

USMAN, Q.A.; MUHAMMAD, S.; ALI, W.; YOUSAF, S.; JADOON, I.A. Spatial distribution and provenance of heavy metal contamination in the sediments of the Indus River and its tributaries, North Pakistan: Evaluation of pollution and potential risks. **Environmental technology & innovation**, v. 21, p. 101184, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101184>

WANG, C.; ZHANG, T.; PAN, X. Potential of visible and near-infrared reflectance spectroscopy for the determination of rare earth elements in soil. **Geoderma**, v. 306, p. 120-126. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.07.016>

XU, N.; CHRISTODOULATOS, C.; BRAIDA, W. Adsorption of molybdate and tetrathiomolybdate onto pyrite and goethite: effect of pH and competitive anions. **Chemosphere**, v. 62, n. 10, p. 1726-1735, 2006.

XIAO, S.; HE, Y. Application of near-infrared spectroscopy and multiple spectral algorithms to explore the effect of soil particle sizes on soil nitrogen detection. **Molecules**, v. 24, n. 13, p. 2486, 2019. <https://doi.org/10.3390/molecules24132486>

ZHANG, X.; SUN, W.; CEN, Y.; ZHANG, L.; WANG, N. Predicting cadmium concentration in soils using laboratory and field reflectance spectroscopy. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 321-334, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.442>

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A predição das concentrações de elementos potencialmente tóxicos a partir de espectroscopia no infravermelho oferece um caminho alternativo inovador para superar limitações impostas pelos métodos analíticos tradicionais. Apresentando uma eficácia razoável, a técnica ainda é passível de muitos aprimoramentos, podendo ser implementada como um método analítico complementar.

A criação de modelos de calibração quimiométricos baseados em espectro infravermelho de amostras de solo e sedimentos pode abrir caminho para amostragens mais robustas, utilizando uma quantidade de amostras para calibração através de métodos de referência, e introduzindo quantidades maiores de amostras para coleta dos espectros no infravermelho. Essa abordagem ainda é incipiente e carente de maiores evidências estatísticas, mas possui um claro potencial de funcionalidade.

O avanço no desenvolvimento e aplicabilidade da técnica de espectroscopia no infravermelho também pode levar a predição *in situ* de concentrações de elementos por meio de espectrômetros portáteis de reflectância no infravermelho, uma vez que estes estejam munidos de modelos de calibração devidamente construídos e avaliados estatisticamente para as áreas de estudo. A predição *in situ* auxiliaria na melhora do processo de amostragem, podendo servir também como uma ferramenta de refino na obtenção das distribuições espaciais das concentrações de elementos.

APÊNDICE A – Assinaturas espectrais brutas para todas as amostras do depósito de urânio-fosfato de Itaitia, Ceará

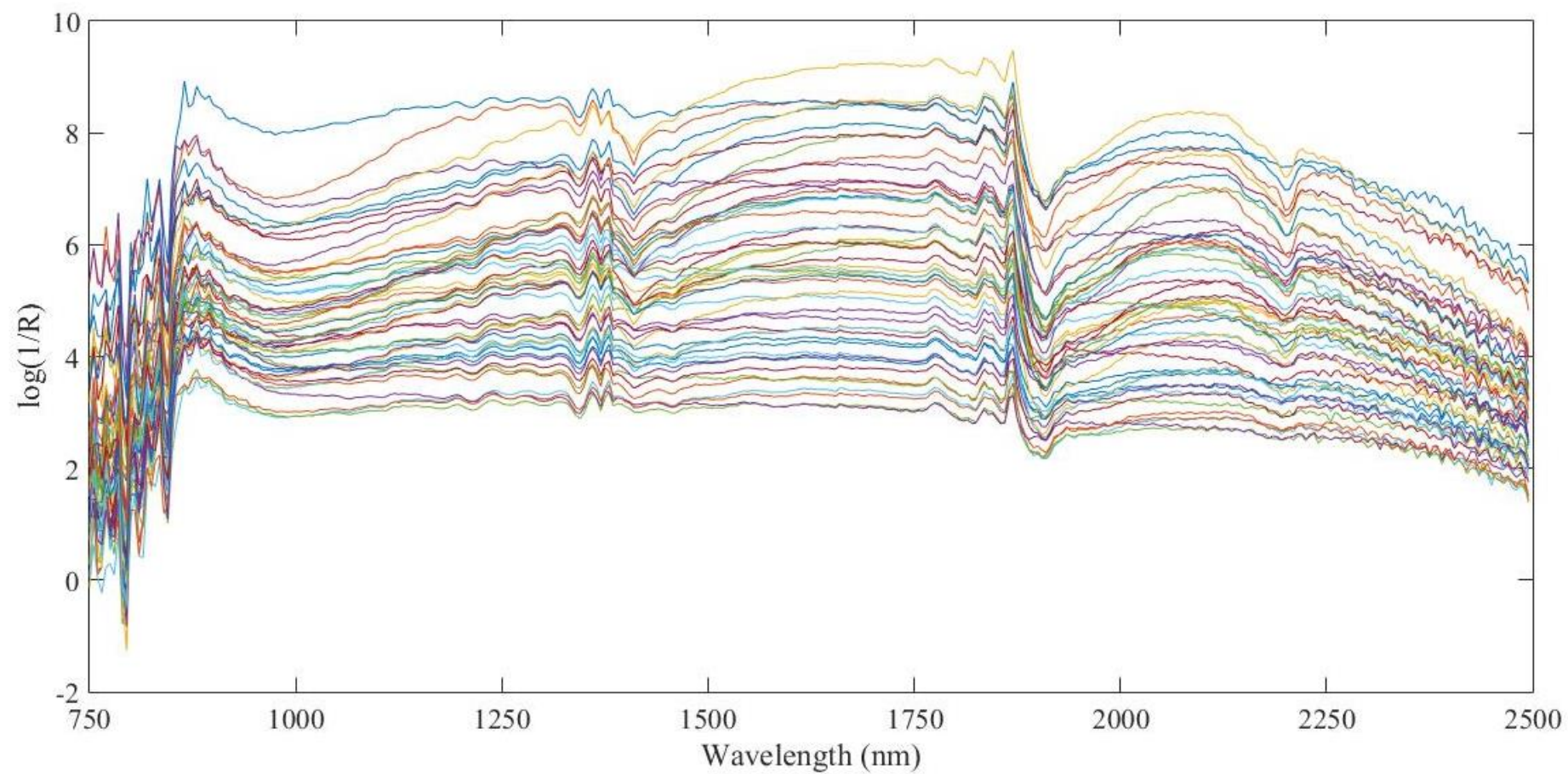


Figura Suplementar 1. Espectros brutos na faixa do infravermelho próximo (750 – 2500 nm) para todas as amostras do depósito de urânio-fosfato de Itaitaia, Ceará.

APÊNDICE B – Tabelas de $RMSE_{cal}$, $RMSE_{cv}$ e $bias_{cv}$ dos modelos PLS para amostras de solo e sedimentos de leito da bacia hidrográfica do rio Ipojuca, Pernambuco

Tabela 5. Valores da raiz do erro quadrático médio para o conjunto de calibração (RMSE_{cal}).

Elementos (mg kg ⁻¹)	Todas as amostras (n=101)			Bancos de canais (n=31)			Sedimentos de leito (n=25)		
	DB	SG	SNV	DB	SG	SNV	DB	SG	SNV
Al	11682,99	11067,77	11165,08	9929,47	8806,97	12359,52	13630,63	12879,23	11038,18
Ba	248,89	261,81	271,19	190,19	208,39	169,83	390,69	399,57	437,29
Be	0,46	0,50	0,47	0,55	0,47	0,44	0,43	0,46	0,40
Ce	27,69	26,69	27,67	25,93	25,00	26,70	29,13	27,63	25,76
Co	1,81	1,63	2,12	2,33	2,26	0,75	2,37	2,50	2,46
Cr	12,53	10,80	10,92	15,83	15,03	15,74	12,63	12,33	13,49
Fe	5203,01	4532,35	5279,90	6554,06	8360,46	8366,87	5965,96	4447,62	6180,65
Gd	1,17	1,13	0,90	1,00	0,92	0,19	1,00	1,00	0,94
La	11,16	11,94	12,18	11,19	10,37	6,23	13,74	12,25	13,52
Mn	202,85	184,58	195,44	185,31	199,21	166,18	300,56	297,70	305,19
Mo	0,88	0,66	0,78	0,94	0,90	0,95	0,59	1,13	1,13
Nd	6,04	5,94	6,25	5,20	5,05	1,57	4,76	4,47	4,67
Ni	4,11	3,73	4,05	5,61	4,48	4,84	5,84	5,93	5,94
Pb	11,49	11,28	11,48	14,63	13,94	14,62	9,68	10,07	8,42
Pr	2,92	2,96	3,05	2,50	2,32	2,47	3,22	3,05	3,11
Sc	0,84	0,93	0,92	0,63	1,02	0,41	1,02	0,92	1,06
Sm	1,73	1,69	1,71	1,43	1,40	1,42	1,87	1,42	1,49
Sn	2,65	2,02	2,30	2,01	1,96	3,64	3,55	3,56	3,58
Sr	56,12	4,20	57,02	50,75	33,45	56,75	54,58	51,97	50,61
Th	7,81	7,87	8,00	8,66	8,37	8,63	8,26	8,25	8,64
Ti	715,90	542,22	386,52	570,61	909,21	1129,61	773,03	675,77	662,46
V	9,82	1,30	9,56	8,60	9,35	9,33	12,81	11,89	12,17
Y	2,73	2,58	2,68	2,60	2,37	0,54	2,48	2,55	2,52
Zn	22,45	23,68	24,21	21,95	16,53	22,27	26,27	26,91	26,85

DB Dados brutos, SG Savitzky-Golay, SNV Variável normal padrão

Tabela 6. Valores da raiz do erro quadrático médio para o conjunto de validação cruzada (RMSE_{cv}).

Elementos (mg kg ⁻¹)	Todas as amostras (n=101)			Bancos de canais (n=31)			Sedimentos de leito (n=25)		
	DB	SG	SNV	DB	SG	SNV	DB	SG	SNV
Al	13598,61	12744,30	14028,87	12537,45	12793,89	13391,34	16331,34	14198,24	11933,53
Ba	286,83	282,44	305,35	305,52	270,14	289,22	404,56	438,34	493,15
Be	0,50	0,53	0,51	0,63	0,56	0,57	0,49	0,53	0,47
Ce	27,99	27,40	27,79	29,23	27,17	27,95	31,36	30,66	32,06
Co	2,52	2,35	2,54	2,51	2,44	2,21	2,52	2,65	2,72
Cr	13,52	12,75	13,79	17,10	16,31	16,28	12,99	13,28	14,03
Fe	7097,76	7018,99	7360,00	8998,25	9595,72	9029,73	7301,03	7677,30	7003,85
Gd	1,22	1,18	1,20	1,13	1,08	0,95	1,35	1,19	1,15
La	12,38	12,23	12,38	12,08	11,22	11,27	14,72	15,13	14,18
Mn	207,85	201,65	205,64	209,09	210,77	191,32	307,85	320,57	326,66
Mo	1,03	0,97	1,01	1,05	0,96	1,05	1,00	1,33	1,22
Nd	6,20	6,29	6,28	5,64	5,51	5,24	5,84	5,37	5,42
Ni	5,44	5,01	5,28	5,68	5,23	5,23	6,07	6,09	6,19
Pb	11,56	11,85	11,65	14,88	15,69	15,73	10,63	11,24	0,32
Pr	3,03	3,04	3,05	2,73	2,51	2,58	3,75	3,55	3,36
Sc	1,16	1,11	1,22	1,35	1,38	1,31	1,29	1,15	1,17
Sm	1,82	1,79	1,78	1,55	1,53	1,50	2,12	1,87	1,84
Sn	2,70	2,51	2,65	2,16	2,07	3,75	3,76	3,79	3,81
Sr	58,18	54,56	58,74	54,06	60,50	58,87	60,56	57,65	56,18
Th	7,91	8,03	8,16	8,95	9,02	8,96	8,98	8,71	9,53
Ti	950,07	895,25	855,38	977,42	1006,09	1217,92	871,25	770,44	774,51
V	13,23	12,59	12,73	17,69	11,09	10,41	14,73	13,19	12,97
Y	2,86	2,73	2,77	2,91	2,78	2,29	3,67	3,22	3,13
Zn	22,58	23,84	24,35	22,71	22,35	22,84	26,81	28,16	29,63

DB Dados brutos, SG Savitzky-Golay, SNV Variável normal padrão

Tabela 7. Valores de viés no conjunto de validação cruzada ($bias_{cv}$).

Elementos (mg kg ⁻¹)	Todas as amostras (n=101)			Bancos de canais (n=31)			Sedimentos de leito (n=25)		
	DB	SG	SNV	DB	SG	SNV	DB	SG	SNV
Al	94,23	157,75	375,12	92,95	243,08	26,76	241,98	108,71	11,30
Ba	3,51	1,56	8,05	10,26	4,05	1,74	5,80	9,48	34,47
Be	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01
Ce	0,02	0,04	0,01	0,83	0,31	0,03	0,94	0,36	0,54
Co	0,13	0,08	0,13	0,03	0,02	0,10	0,00	0,02	0,04
Cr	0,05	0,04	0,37	0,03	0,06	0,03	0,07	0,18	0,12
Fe	10,87	136,33	66,96	418,52	86,99	51,20	312,46	484,19	121,31
Gd	0,01	0,00	0,03	0,01	0,02	0,07	0,02	0,04	0,05
La	0,30	0,22	0,09	0,16	0,22	0,40	0,38	0,65	0,06
Mn	0,92	9,56	1,58	8,57	5,08	1,42	3,52	4,71	3,83
Mo	0,02	0,02	0,03	0,01	0,00	0,00	0,07	0,01	0,00
Nd	0,05	0,01	0,00	0,05	0,04	0,47	0,34	0,01	0,00
Ni	0,20	0,13	0,00	0,03	0,11	0,09	0,12	0,01	0,04
Pb	0,00	0,03	0,03	0,07	0,08	0,15	0,17	0,12	0,26
Pr	0,03	0,01	0,02	0,03	0,07	0,01	0,22	0,12	0,07
Sc	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,16	0,03	0,03	0,01
Sm	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,08	0,04	0,04
Sn	0,00	0,07	0,07	0,01	0,02	0,03	0,05	0,02	0,07
Sr	0,06	0,29	0,00	0,24	3,95	0,57	1,41	0,92	1,07
Th	0,02	0,00	0,04	0,04	0,03	0,05	0,31	0,06	0,37
Ti	11,82	61,74	31,09	85,44	2,89	5,31	0,98	7,48	47,72
V	0,17	0,44	0,42	0,92	0,54	0,11	0,34	0,15	0,05
Y	0,02	0,00	0,01	0,02	0,02	0,15	0,06	0,04	0,02
Zn	0,49	0,22	0,01	0,14	1,36	0,10	0,35	0,19	0,89

DB Dados brutos, SG Savitzky-Golay, SNV Variável normal padrão